

Dédicace

À ma mère

À mon père

À mes frères et mes sœurs

À toute ma famille

Avec toute ma reconnaissance

Hacen

Dédicace

A ma mère

A mon père

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille

Avec toute ma reconnaissance

Houssem

Remerciements

Avant tout, Dieu merci de nous avoir donné la patience et la volonté pour effectuer ce modeste travail. La thèse est une tranche unique de vie, tant l'engagement qu'elle demande est à la hauteur de l'intensité qu'elle procure, des apprentissages qu'elle suscite et des rencontres qu'elle permet.

Nous avons eu le plaisir d'effectuer Ce travail au laboratoire de plasma de décharge, de la division des milieux ionisés et lasers du Centre des Développements Technologiques Avancés CDTA, Baba Hassan.

A l'issue de cette grande aventure scientifique et humaine qu'a été pour nous l'ingénierat, nous souhaiterions tout d'abord remercier sincèrement le Docteur Mehdi BELHANI et le Docteur Tarek TAHRAOUI de l'école nationale supérieure des mines et métallurgie(Annaba) pour avoir accepté d'évaluer notre travail de recherche et de discuter des résultats et des interprétations exposés.

Au terme duquel, Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à M^{me} Nadia. SAOULA, maitre de recherche du laboratoire plasma de décharge, du CDTA, pour nous avoir accueillies dans leurs unités de recherche. Nous lui adressons notre gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, son encouragement, sa patience et son amabilité.

Nous tenons ensuite à exprimer toute nous reconnaissance et à remercier très chaleureusement M^r Larbi BAIT, notre encadreur de mémoire, pour son humanité, sa grande implication dans ce projet et son enthousiasme de chaque instant. Auprès de M^{me} N.MAATOUGUI et grâce à son encadrement consciencieux et à sa rigueur scientifique, j'ai pu progresser et apprendre ce qu'est le métier de chercheur. Merci à elle pour sa disponibilité, son soutien, ses conseils pertinents et ses encouragements tout au long de ces trois mois.

Merci également à toutes les personnes, techniciens, ingénieurs et chercheurs qui nous ont apporté leurs aides et leurs connaissances au cours de ce stage: Nourreddine, Abdelkader, Morad, Nadir.

Sommaire

Introduction.....	i
-------------------	---

Chapitre I : synthèse bibliographique

I.1. Les biomatériaux	5
I.1.1. Définition général des biomatériaux	5
I.1.1.1. Exigences pour l'utilisation des biomatériaux	6
I.1.1.2. Biocompatibilité.....	7
I.1.1.3. Biofonctionnalité.....	8
I.1.2. Classes des biomatériaux	9
I.1.2.1. Biomatériaux naturels	9
I.1.2.2. Biomatériaux synthétiques.....	10
I.2. Aciers inoxydables	11
I.2.1. Acier inoxydable 316L	13
I.2.1.1. Généralités et composition chimique.....	13
I.2.1.2. Corrosion des aciers inoxydables et film passif.....	14
I.2.1.3. Propriétés de l'acier inoxydable 316L.....	15
I.3. Dioxyde de titane	16
I.3.1. Structures cristallines de dioxyde de titane.....	16
I.3.2. Diagramme d'équilibre Ti-O ₂	17
I.3.3. Propriétés et applications d'oxyde de titane	18

I.4. Méthodes d'élaboration des couches minces	19
I.4.1. Méthodes chimiques (CVD)	20
I.4.2. Méthodes physiques (PVD)	21
I.4.2.1. Evaporation sous vide	22
I.4.2.2. Pulvérisation cathodique	23
I.4.2.2.1. Pulvérisation magnétron radiofréquence (RF)	24
I.4.3. Principales applications des dépôts PVD	25
I.5. Mécanisme de dépôt d'une couche mince	27

Chapitre II. Techniques expérimentales d'élaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂

Partie A :

II.1. Procédure expérimentale	30
II.1.1. Dispositif expérimental	30
II.1.2. Préparation des substrats.....	32
II.1.3. Elaboration des couches de TiO ₂	33
II.1.4. conditions de formation des couches.....	33

Partie B :

II.2. Techniques de caractérisation.....	34
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	35
II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	36
II.2.2.1. Microsonde électronique EDS.....	38
II.2.3. Nanoindentation	39
II.2.4. Microscopie optique.....	41

II.2.5. caractérisations électrochimiques.....	42
--	----

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. composition et environnement chimique des couches	47
III.2. Propriétés microstructurales des films.....	48
III.3. Détermination de la taille des grains.....	50
III.4. Morphologie et densité des films obtenus.....	51
III.5. Propriétés mécaniques des couches de TiO ₂	53
III.6. Propriétés électrochimiques des couches.....	58
III.6.1. Les paramètres électrochimiques.....	58
...III.6.2. Les courbes potentiel- densité de courant.....	58
...III.6.3 Taux de corrosion	59
III.6.4. La résistance à la polarisation	60
III.7. Microscopie optique (avant et après électrochimie).....	61
Conclusion & perspective.....	63

Listes des figures :

Chapitre I

<i>Figure I.1 : Les biomatériaux dans le corps humain.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure I.2 : Diagramme de phase Fe-Cr-Ni</i>	<i>12</i>
<i>Figure I.3 : Formation d'une couche passive</i>	<i>14</i>
<i>Figure I.4 : La structure cristalline de l'anatase et la rutile</i>	<i>16</i>
<i>Figure I.5 : Diagramme d'équilibre Ti-O₂.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure I.6 : Marché mondial de TiO₂: 4,5 millions de tonnes / an</i>	<i>19</i>
<i>Figure I.7 : Classification des méthodes de dépôt des couches minces par voie sèche.....</i>	<i>19</i>
<i>Figure I.8 : Epaisseurs de dépôts et température de substrat en fonction de la technique utilisée.....</i>	<i>20</i>
<i>Figure I.9 : Mécanisme de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....</i>	<i>21</i>
<i>Figure I.10 : Principe de la pulvérisation cathodique</i>	<i>23</i>
<i>Figure I.11 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure. I.12 : Trajectoires électroniques dans le système magnétron.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure. I.13: Représentation des phénomènes conduisant à la croissance d'une couche mince.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure. I.14 : Modes de croissance de couches minces.....</i>	<i>28</i>

Chapitre II

<i>Figure II.1 : Montage expérimentale de pulvérisateur RF.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure II.2 : Image du Dispositif de Diffraction des rayons X</i>	<i>35</i>
<i>Figure II.3 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance.....</i>	<i>36</i>
<i>Figure II.4: Image du Microscope électronique à balayage(MEB).....</i>	<i>37</i>
<i>Figure II.5 : Les différentes émissions produites lors de l'interaction du faisceau d'électron avec la surface de l'échantillon.....</i>	<i>37</i>
<i>Figure II.6 : Représentation schématique d'un MEB.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure II.7: a) Sélection des photons X par la hauteur des impulsions. b) Spectre en énergie obtenu par EDS.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure II.8 : Image de l'appareil « indenteur du type Berkovich.....</i>	<i>39</i>

Figure II.9 : Courbe charge/décharge après nanoindentation.....	39
Figure II.10 : Schéma d'une indentation à l'aide d'un indenteur conique de demi-angle θ ..	40
Figure II.11 : Image d'un microscope optique.....	41
Figure II.12 : Principe de microscope optique.....	42
Figure II.13 : Représentation schématique d'une cellule à trois électrod	42
Figure II.14 : a) Détermination de l'intensité du courant b) Détermination de la résistance de polarisation.....	43

Chapitre III

Figure III.1 : Spectre de EDX de TiO ₂	47
Figure III.2 : Diffractogrammes des couches de TiO ₂ avec une polarisation du substrat.....	49
Figure III.3 : Spectre indiquant l'estimation de la largeur à mi hauteur.....	50
Figure III.4 : Effet de la polarisation du substrat sur la morphologie des couches minces de TiO ₂	52
Figure III.5 : Courbes de pénétrations d'indenteur dans les couches minces élaborées à différentes polarisations.....	54
Figure III.6 : Courbe d'évolution du module de Young et de la dureté des couches de TiO ₂ en fonction de la polarisation.....	56
Figure III.7 : Effet de la polarisation du substrat sur les courbes de polarisation de l'acier inoxydable revêtu et non revêtu.....	58
Figure III.8 : Le taux de corrosion en fonction de la polarisation.....	59
Figure III.9 : La résistance à la polarisation en fonction de la polarisation.....	60
Figure III.10 : Micrographies des dépôts de TiO ₂ élaborées à différentes polarisations (0V, -25V), avant et après le test électrochimique dans la solution Ringer à 37°C.....	62

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Exigences pour les matériaux utilisés dans la médecine et la biotechnologie...	6
Tableau I.2 : Propriétés des matériaux utilisés en médecine.....	7
Tableau I.3 : Quelques biomatériaux naturels et leurs applications.....	10
Tableau I.4 : Classification des biomatériaux synthétiques.....	11
Tableau I.5 : Composition de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L.....	14

Tableau I.6 : Tableau récapitulatif des caractéristiques physiques.....	15
Tableau I.7 : Les paramètres des mailles.....	17
Tableau I.8 : Applications du PVD.....	26

Chapitre II

Tableau II.1 : Paramètres de dépôt retenus sur le réacteur.....	34
Tableau II.2 : Composition chimique de la solution de Ringer.....	44

Chapitre III

Tableau III.1 : Le pourcentage des oxydes qui apparaissent dans le dépôt.....	48
Tableau III.2 : Les tailles des cristallites des couches de TiO₂ en fonction de tension.....	51
Tableau III.3 : Les épaisseurs des couches minces de TiO₂.....	53
Tableau III.4 : Pénétrations d'indenteur dans les couches minces élaborées à différentes polarisations.....	54
Tableau III.5. : Evolution de la dureté (H) et du module de Young (E) des couches de TiO₂ en fonction de la polarisation.....	55
Tableau: III.6: Propriétés mécaniques dureté et module d'Young pour des couches de TiO₂ et pour l'os et les dents.....	56
Tableau III.7 : Evolution de la limite d'élasticité en fonction de la polarisation.....	57
Tableau III.8. : Les paramètres électrochimiques de la corrosion des alliages étudiés dans le milieu corporel (solution Ringer), à 37°C.....	60

Liste des abréviations

CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
RF	<i>Radio Fréquence</i>
UV	<i>Ultra Violet</i>
PCM	<i>Pulvérisation Cathodique Magnétron</i>
DRX	<i>Diffraction des Rayons X</i>
MEB	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i>
MO	<i>Microscopie Optique</i>
EPMMA	<i>poly methacrylate de méthyle</i>
ESB	<i>European Society for Biomaterials</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometer</i>
ICCD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CDTA	<i>Centre de Développement des Technologie Avancées</i>
ENSM	<i>Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie</i>
PH	<i>Potentiel d'hydrogène</i>
Al₂O₃	<i>Alumine</i>
Cr₂O₃	<i>Oxyde de Chrome</i>
ZrO₂	<i>Zircone</i>
CR(OH₃)	<i>Hydroxyde de Chrome</i>
Ar	<i>Argon</i>
O₂	<i>Oxygène</i>
d_{hkl} (nm)	<i>Distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h, k, l consécutifs</i>
θ (°)	<i>Angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire</i>
n	<i>Nombre entier appelé ordre de réflexion</i>
λ (nm)	<i>Longueur d'onde du faisceau incident de rayons X en DRX</i>
H (GPa)	<i>Dureté du matériau</i>
P_{max} (N)	<i>Force maximale appliquée par l'indenteur</i>
A (mm²)	<i>Surface calculée à partir de la mesure de la ε_r après indentation</i>
E (GPa)	<i>Module d'Young du matériau testé</i>
ν	<i>Coefficient de Poisson du matériau testé</i>
E_i (GPa)	<i>Module d'Young de l'indenteur</i>
ν_i	<i>Coefficient de Poisson de l'indenteur</i>
h_c (nm)	<i>Profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale</i>

h_s (nm)	<i>Profondeur relative à la déformation plastique</i>
h_{\max} (nm)	<i>Profondeur relative à la charge maximale</i>
ε	<i>Constante géométrique de l'indenteur</i>
E	<i>Champ électrique</i>
B	<i>Champ magnétique</i>

Résumé

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'élaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 déposées sur un acier inoxydable (316L) utilisé comme un biomatériau. D'une part elles assurent des propriétés électrochimiques et mécaniques excellentes. D'autre part les films de TiO_2 sont non toxiques, biocompatibles et empêchent la relargage de l'acier inoxydable 316L.

Les couches minces ont été obtenues par pulvérisation cathodique magnétron (PCM). L'évolution des propriétés mécaniques, microstructurales, morphologiques et électrochimique des films a été étudiée en fonction des paramètres de dépôt (débit de gaz d'argon(Ar) et oxygène(O_2), la fréquence, la puissance et la polarisation appliquée...), pour cela, nous avons utilisé les techniques d'investigation suivantes : Diffraction des rayons X (DRX), Microscope électronique à balayage (MEB), nano indentation, microscopie optique et la mesure électrochimique.

Les observations sont discutées en fonction des caractéristiques microstructurales, physico-chimiques et mécaniques des dépôts.

L'analyse quantitative EDX nous confirme la présence de l'oxyde de titane. Ainsi Nous constatons la formation de la phase cristalline du TiO_2 sur les substrats d'acier inoxydable.

L'analyse par diffraction X des couches minces élaborées à différentes polarisations montre que les couches minces se cristallisent dans la structure anatase. Nous notons que les échantillons sont polycristallins avec une orientation préférentielle (112) et la structure s'améliore en fonction de l'épaisseur et la puissance RF. Nous observons l'apparition d'autres raies de diffraction de TiO_2 correspond à la phase anatase et la disparition d'autres pics.

Les micrographies MEB montrent que les couches minces sont homogènes et exempts de fissuration. Elles révèlent une nanostructuration de la couche mince et qui est constituée de nano grains cohérents avec des dimensions variées.

Les propriétés mécaniques, module d'élasticité et dureté, des divers revêtements sont déterminées à partir d'essais de nanoindentation. Dans des conditions d'élaboration optimales, la dureté de la couche atteint les 20GPa, alors que le module d'élasticité atteint 185.69GPa.

Pour les mesures électrochimiques (polarisation potentiodynamique et cyclique), nous avons constaté que le potentiel de corrosion de l'acier revêtu est plus noble que celle de l'acier non revêtu 316L.

Mots clés: couches minces, PCM, anatase, rutil, 316L, nanoindentation, TiO_2 , corrosion, élaboration, caractérisation, revêtements, puissance RF, potentiel de corrosion, module d'élasticité, dureté, microstructure.

Introduction Générale

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 présents dans de très nombreuses stratégies médicales. Selon la définition de *Chester* (1981), il s'agit de tout matériau non vivant utilisé et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques, dans un dispositif médical visant à remplacer ou traiter un tissu, organe ou une fonction avec une durée de contact supérieure à trois semaines.

Le confort de vie de personnes souffrant de problèmes fonctionnels a été bien amélioré grâce à l'évolution des biomatériaux, ce qui a permis de les implanter dans le cadre de la chirurgie orthopédique tels que les prothèses de hanche ou de genou, de la chirurgie vasculaire tels que le cas d'un remplacement de segments artériels ou encore en dermatologie [1]. Un exemple en perpétuel développement concernant la chirurgie orthopédique est notamment celle de la prothèse de hanche. En effet, uniquement en France, près de 100000 prothèses totales de hanche sont implantées chaque année et 800000 dans le monde.

L'engouement exceptionnel des patients et des chirurgiens pour cette prothèse vient du fait qu'elle donne des résultats exceptionnels et tangibles concernant l'amélioration des douleurs, l'accroissement de la mobilité et la faible durée des suites opératoires. Il n'est pas rare de constater que quatre jours après une implantation de prothèse totale de hanche, un patient puisse se remettre sur ses deux jambes et effectuer ses premiers pas. La demande toujours plus grande des patients en a élargi les indications thérapeutiques. Toutefois, Sir John Charnley, éminent chirurgien orthopédiste anglais, estimait, dès 1982, que les descellements des prothèses totales de hanche seraient les principales préoccupations des futures générations. Les reprises sont des actes longs, donc risqués, d'autant plus que la majorité des interventions a lieu sur des patients relativement âgés. Un des enjeux des années à venir est donc de comprendre et de prévoir ces descellements tant du point de vue du confort du patient que du point de vue économique [2].

Les biomatériaux employés peuvent être d'origine naturelle ou artificielle :

Les biomatériaux naturels sont les greffes osseuses comme: Autogreffes, Allogreffes, Xénogreffes et Hétérogreffes.

De plus, l'insuffisance d'échantillons disponibles et les grandes variabilités de comportement des biomatériaux naturels rendent leur utilisation très restreinte. Pour cela, le recours aux biomatériaux synthétiques devient indispensable.

Les biomatériaux synthétiques peuvent être organiques (polymères), minéraux (céramiques et métaux) ou organominéraux (composites).

Les métaux et les alliages métalliques implantables, recouverts de leur couche d'oxyde naturel épaisse de quelques nanomètres, sont connus pour être bio-inertes.

Les aciers inoxydables sont intensivement utilisés dans l'implantation et connus comme des biomatériaux de choix à cause de leurs propriétés mécaniques excellentes et leurs modules d'élasticité qui le rend compatible avec les structures osseuses. En plus de ces propriétés, l'acier inoxydable a une propriété de surface essentielle. C'est la capacité de l'acier à former spontanément à l'air une couche stable d'oxyde de passivation, épaisse de 4 à 6 nm, qui le protège contre la corrosion et ralentit la libération des ions de fer, chrome et nickel. Malgré toutes ces propriétés mécaniques excellentes, il prend du temps pour se greffer sur le tissu de l'os.

Pour éliminer cet inconvénient, la bio-ingénierie se propose de modifier la surface des implants, puisque c'est sur sa surface que se produisent les interactions entre un solide et son environnement et les réactions qui en résultent.

Les films minces d'oxyde de titane (TiO_2) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques de grande stabilité chimique et de non toxicité. Récemment plusieurs études ont montré que les revêtements de TiO_2 nanostructurés en surface ayant une forte biocompatibilité ainsi qu'une stabilité mécanique élevée. Les couches de TiO_2 nanostructurées en surface représentent une nouvelle génération de revêtement pouvant améliorer l'adhérence des implants biomédicaux. Dans cette étude, on a pu préparer des films de TiO_2 nanostructurés en surface.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail, il vise à analyser le comportement d'une couche TiO_2 déposée sur un acier inoxydable 316 L dans un milieu physiologique.

Les facteurs influençant ce dernier ainsi que les propriétés issues constituent des lignes directrices pouvant aider à concevoir de meilleurs paramètres de revêtement et de bien prédire la biocompatibilité pour une application potentielle en orthopédie clinique. Pour ce faire, l'oxyde de titane TiO_2 est un bon candidat et la pulvérisation cathodique magnétron (PCM) est bien adaptée pour réaliser des dépôts d'une grande pureté et d'une épaisseur parfaitement contrôlée.

Le phénomène de pulvérisation, découvert par William Robert Grove et nommé « désintégration cathodique » en 1852, a été renommé par John Thompson en 1921 par « Pulvérisation cathodique ». L'effet magnétron, confinant les électrons près de la surface de la cible, grâce à la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique est découvert par Penning à la fin des années 1930. Cet effet est ensuite développé par Penfold et Thornton dans les années 1970. La pulvérisation cathodique magnétron (PCM) présente un grand nombre d'avantages: possibilité de réaliser tous les métaux et leur alliage, vitesse de pulvérisation importante (suffisante pour la microélectronique), bonne uniformité des dépôts sur des substrats plats, bonnes propriétés des films obtenus (pureté, densité, microstructure et adhérence sur substrats) et une bonne reproductibilité. Le

procédé *PCM* devient la méthode la plus utilisée au niveau industriel dans différents domaines d'applications en microélectronique, en optique, en biomédicale et en traitement de surfaces.

Ce mémoire comportera trois chapitres :

- Dans le *premier chapitre*, nous avons présenté des définitions sur les biomatériaux, leurs caractéristiques ainsi que leurs exigences en service, par la suite, les différentes classes et les méthodes d'élaboration des couches minces ont été clairement évoqués. Il sera aussi l'occasion de présenter les résultats bibliographiques importants dans le cadre de cette étude, tant au point de vue mécanique que physico-chimique.

- Le *second chapitre* abordera les méthodes expérimentales, parmi elles le dispositif expérimental permettant de réaliser les films minces par pulvérisation cathodique. La préparation des substrats et les conditions de l'élaboration des couches de TiO_2 seront ensuite bien décrites. Les techniques de caractérisation seront aussi présentées. Pour une meilleure caractérisation et interprétation des résultats, nous avons choisi d'utiliser des techniques telles que la Diffraction des rayons X, la Microscopie électronique à balayage (MEB), la Microscopie optique (MO) et les caractérisations électrochimiques.

- Le *dernier chapitre* de ce manuscrit permettra d'aborder les *résultats obtenus* suivi des *discussions*. Enfin, nous proposerons une *conclusion générale* et envisagerons les *perspectives* à donner à ce travail.

Ce travail a été effectué au sein de division milieu ionisé au niveau de centre de développement des technologies avancées(CDTA)

Chapitre I : synthèse bibliographique

I.1. Biomatériaux

De nos jours, les chirurgies thérapeutiques font appel aux biomatériaux, ces derniers interviennent beaucoup plus dans le traitement chirurgical des traumatismes, des conséquences cardiovasculaires, ophtalmologiques, urologiques ou articulaires du vieillissement, les tumeurs, les maladies dégénératives...etc.

Les Biomatériaux implantés dans le corps humain posent le problème de leur bio-tolérance et de leur devenir dans l'organisme (bio-fonctionnalité).

I.1.1. Définition générale d'un biomatériau

Le terme « biomatériau » est polysémique. Une définition a été retenue en 1986 par la Société Européenne des Biomatériaux (European Society for Biomaterials, ESB) puis complétée en 1991, lors de la conférence de Chester (GB), dite de consensus: un biomatériau est un «matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical, destiné à interagir avec les systèmes biologiques. Les biomatériaux participent à des dispositifs diagnostiques, ou encore à celle des dispositifs de suppléance fonctionnelle».

Un biomatériau est un matériau non viable est destiné à être implanté dans le corps humain où il sera, à moyen ou à long terme, en contact avec les tissus (tissus mous et durs) et fluides biologiques. Le facteur vraiment important qui distingue un biomatériau des autres matériaux est sa capacité de pouvoir être maintenu en contact avec les milieux physiologiques sans causer d'endommagements de quelque nature que ce soit [1-2].

Cette notion de biomatériau est donc très vaste et regroupe de nombreux produits d'origine naturelle ou issus de la synthèse de matériaux.

D'après Jandt [3], l'évolution des biomatériaux au cours du dernier siècle peut se diviser en quatre générations qui se distinguent, en tenant compte des différents besoins, des matériaux implantables en contact avec le corps humain et en milieu biologique.

La première génération comprend les matériaux en acier, en polyéthylène et les métaux nobles tel que l'or.

La deuxième génération comprend des matériaux utilisés auparavant dans l'aéronautique, mais ils sont inertes et passifs avec d'excellentes propriétés mécaniques. Ce sont le titane et ces alliages. Ils ont dominé le marché des biomatériaux. Le titane et ses alliages sont intensivement utilisés dans l'implantation à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques, mais ils prennent du temps pour se greffer sur le tissu de l'os et parfois il y'a rejet de l'implant.

Afin d'améliorer la bio-activité des matériaux implantables, une troisième génération a fait son apparition. Il comprend les matériaux qui ont des similitudes avec le tissu de l'os au moins dans sa composition chimique comme l'hydroxyapatite, les composés de calcium-phosphates et les bio-glass. Ces matériaux présentent une excellente biocompatibilité, mais il y a toujours des lacunes à améliorer à cause de leurs propriétés mécaniques très faibles.

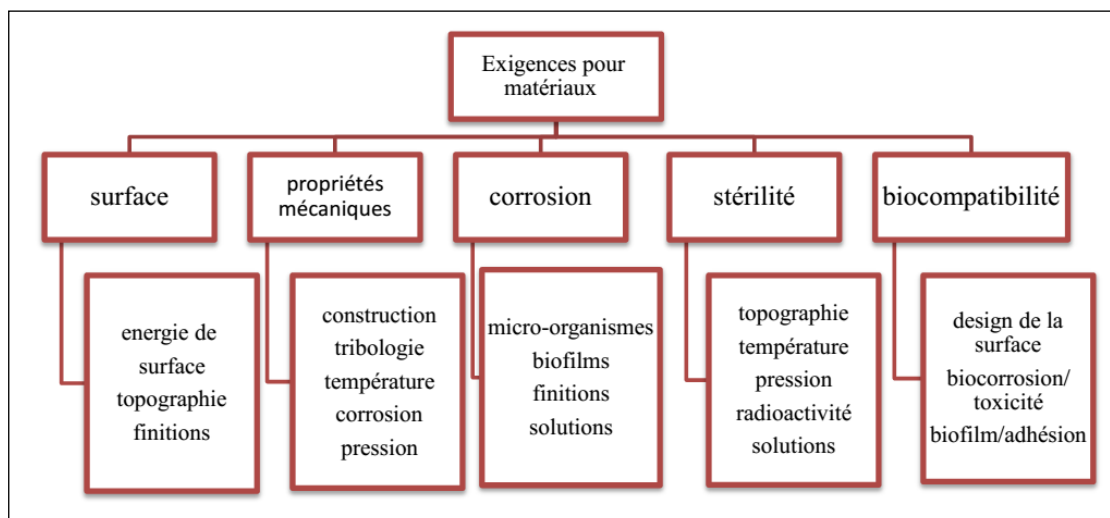
La quatrième génération présente une véritable révolution. Il s'agit des matériaux implantables qui interagissent en profondeur avec les systèmes biologiques. Ces matériaux peuvent même lutter contre les infections qui apparaissent après l'implantation.

Ces matériaux sont encore au stade de la recherche car ils demandent beaucoup d'argent et de temps. Pour cela, cette génération ne pénètre que lentement sur le marché.

I.1.1.1. Exigences pour l'utilisation des biomatériaux

Les exigences des matériaux utilisés dans un environnement biologique ne se distinguent pas de celles des constructions, bien qu'il y'a des phénomènes, comme la biocompatibilité et la bio fonctionnalité, qui sont confrontés aux d'autres réactions. Comparé aux constructions classiques, le «design» de la surface des matériaux couvre une importance bien plus grande [4].

Tableau I.1 Exigences pour les matériaux utilisés dans la médecine et la biotechnologie [4].



Les propriétés essentiellement exigées sont largement modifiées selon qu'il s'agit d'une articulation ou d'un vaisseau artificiel (Cf. **Tableau I.2**).

Tableau I.2. Propriétés des matériaux utilisés en médecine [4].

Propriétés	Signification pour des biomatériaux
Mécaniques	Selon la charge
<ul style="list-style-type: none"> - Limite d'écoulement, résistance à la tension / compression, allongement à la rupture, striction <li style="padding-left: 20px;">- Résistance à la rupture (valeurs a_k comportement lors de la déformation) <li style="padding-left: 20px;">- Module d'élasticité 	<ul style="list-style-type: none"> - Important <li style="padding-left: 20px;">- Important <li style="padding-left: 20px;">- Très important
Physiques	Applications spécifiques
<ul style="list-style-type: none"> - Structure - Densité, porosité - Propriétés électriques - Dilatation thermique 	<ul style="list-style-type: none"> - Tensions aux interfaces - Incorporation, influence sur la déposition - Stimulateur cardiaque, bioadhérence <li style="padding-left: 20px;">- Ciments osseux
Chimiques	
<ul style="list-style-type: none"> - Oxydation, corrosion, résistance à l'usure biologique. - Bioadhésion, biocompatibilité, biocorrosion. 	<ul style="list-style-type: none"> - Très important <li style="padding-left: 20px;">- Très important

I.1.1.2. Biocompatibilité

Les biomatériaux sont considérés comme des biocompatibles, capables de conserver leurs propriétés sans avoir des effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel ils sont appelés à fonctionner [5]. En effet, un exemple est fréquemment rencontré concernant les matériaux utilisés pour la fabrication de la partie articulaire d'une prothèse totale de la hanche. L'espérance de

vie de celle-ci est aujourd'hui, dans 90 % des cas, supérieure à vingt ans. Sa capacité à subir, sans en pâtir, des frictions continues durant de nombreuses années repose sur le choix des bons matériaux. Toutefois, les prothèses de la hanche doivent avoir une tenue à l'usure élevée et les débris d'usure éventuellement issues au cours des années, ne doivent pas être susceptibles de provoquer des réactions inflammatoires locales ou générales, ni déclencher des réactions immunitaires spécifiques [6].

Notamment, pour les cellules osseuses, il est fortement défavorable que la partie métallique de la prothèse en contact avec l'os, doit relâcher de produits corrosifs toxiques, ni favoriser la recolonisation par le tissu osseux en contact intime avec la prothèse [7]. Quant à la sonde urinaire, celle-ci doit empêcher la pénétration ou le développement de bactéries dans le tractus urinaire et dans la vessie. Un autre exemple est le cas d'un vaisseau sanguin artificiel, ne doit pas favoriser la condensation de plaquettes et la formation d'un caillot sur la surface qu'il expose au flux sanguin [8]. Conçus pour un environnement biologique, les biomatériaux doivent essentiellement s'intégrer dans cet environnement sans y développer d'effets contraires et y maintenir leur fonction sans se dégrader au-delà d'une limite acceptable. La biocompatibilité peut être définie comme la propriété du matériau à agir avec une réponse appropriée de l'hôte dans une situation spécifique, en fonction du site ou de l'usage auquel il est destiné. Les risques associés peuvent être de nature infectieuse, toxique, allergique ou mutagène. En s'appuyant sur les exemples cités ci-dessus, les facteurs essentiels influençant la bio compatibilité sont la composition superficielle, propriétés de surface et /ou massiques.

I.1.1.3. Biofonctionnalité

On parle de bio fonctionnalité lorsque la fonction d'un système biologique est remplacée par un système technique; ce qui suppose que les réactions puissent être contrôlées séparément et qu'elles puissent être intégrées dans un système global. Ceci n'est réalisable que de manière incomplète, même pour les cas les plus simples [4]. Quant à la biofonctionnalité, la conception d'un biomatériau naît généralement d'un besoin médical précis. Des solutions techniques empruntant aux connaissances des matériaux sont développées pour répondre aux cahiers des charges souvent très contraignants. L'énoncé des contraintes auxquelles le nouveau matériau est censé résister doit être pris au sens le plus large, incluant notamment les problèmes de mécanique, de durée fonctionnelle, de tolérance par les tissus dans lesquels le matériau sera placé et de résistance du matériau aux composants du milieu. Dans le cahier de charge de certaines pièces d'implants, comme les prothèses de hanches, les exigences mécaniques souhaitées sur la partie tête par exemple ne sont pas similaires à la partie tige, ce qui engendre une répartition non uniforme de la contrainte à l'interface de ces deux composants.

Tableau I.3. Quelques biomatériaux naturels et leurs applications [9-10].

Matériaux	Applications médicales
Allogreffes	Dons d'organes, de moelle.
Hétérogreffes, xénogreffes	Greffes vasculaires, valves cardiaques, tendons, ligaments, substituts osseux.
Os autogènes	substituts osseux.
Cellulose	Système de libération (excipient), tampon hémostatique, oblitération d'anévrisme.
Chitosane	Bio-gels (cicatrisation et délivrance contrôlée de principes actifs)
Collagène	Remplacement tissulaire (tissus durs ou mous), cornées, cicatrisation.
Acide hyaluronique	Protection oculaire (lubrifiant). Fluide synovial
Corail	substituts osseux.

Actuellement, l'utilisation des biomatériaux synthétiques est fortement indispensable comparativement à celles des matériaux naturels, du fait de leurs non disponibilité ainsi que de leurs grandes diversification comportementale.

I.1.2.2. Biomatériaux synthétiques

Les propriétés chimiques, biologiques et mécaniques doivent répondre aux critères imposés par la demande. De ce fait, les biomatériaux synthétiques présentent une alternative aux biomatériaux naturels. Les matériaux artificiels peuvent être organiques (polymères), minéraux (céramiques et métaux) ou organominéraux (composites). Dans le domaine des biomatériaux, les implants orthopédiques possèdent différentes applications présentées dans le **Tableau I. 4** ci-dessous.

Tableau I.4 .Classification des biomatériaux synthétiques. [9-10].

Métaux	Alliage chrome-cobalt	Implants articulaires, implants dentaires, valves cardiaques.
	Titane Ti-6Al-V4	Implants articulaires et dentaires, plaques et vis d'ostéosynthèse, pacemakers, éléments de chirurgie reconstructive.
	Acier inoxydable 316L	Pacemakers (électrodes), plaques et vis d'ostéosynthèse, agrafes diverse, implants articulaires.
	Alliage (Nikel-chrome) et (Nikel-Titane)	Réparations dentaires
Polymères	Polyuréthane (PU)	Urologie, implants mammaires, valves cardiaques, pacemakers (isolant).
	Polyéthylène (LDPE-UHWPE)	Sutures, chirurgies faciale et dentaires, tendons, prothèses de hanche de genoux.
	Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA)	Lentilles intraoculaires, ciments orthopédiques.
	Silicone	Implants mammaires, urologie, implants testiculaires, pacemaker (isolant), chirurgies faciales, chirurgies des mains
Verre et céramiques	Phosphate de calcium	Implants orthopédiques, ciments, support de médicaments implantables, chirurgies maxillo-faciales, comblements osseux.
	Alumine-zircone (Al ₂ O ₃ -ZrO ₂)	Prothèses articulaires, ongles, têtes de cotyles pour prothèses des hanches, osselets de l'oreille moyenne, pacemakers (isolant), implants dentaires.
	Bioverre	Implants orthopédiques et dentaires, disques vertébraux, prothèses de genoux.

I.2. Aciers inoxydables

L'intérêt des aciers inoxydables réside dans leurs nombreuses caractéristiques de résistance mécanique (dureté, résilience, résistance à la déformation). Un avantage majeur de ces matériaux est leur résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud, due à la présence en surface d'une couche protectrice, appelée film « *passif* », constituée majoritairement d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome. Leur coût d'élaboration reste relativement modéré, du fait de l'abondance naturelle du minerai de fer. Enfin, les aciers sont pratiquement entièrement recyclables.

Toutes ces caractéristiques font de l'acier inoxydable un matériau de prédilection pour de multiples applications, aussi bien pour l'usage courant que pour les technologies de pointe: équipements ménagers, coutellerie, horlogerie, industries automobiles, papetières, chimiques, pharmaceutiques, pétrolières, agro-alimentaires, équipements maritimes, nucléaires, aéronautiques, etc. En 2008, le marché de l'acier inoxydable représentait au total 28 millions de tonnes, tous produits confondus (source : *Euro Inox*). Depuis 1985, la consommation mondiale augmente en moyenne de 5,5% par an [11]. Vis-à-vis de l'allotropie du fer, le chrome et le carbone jouent le rôle d'élément d'addition alphasène et gammagène respectivement.

Le diagramme d'équilibre de phases du système Fe-Cr-C à 13% de chrome est représenté suivant la **Figure I.2** [12].

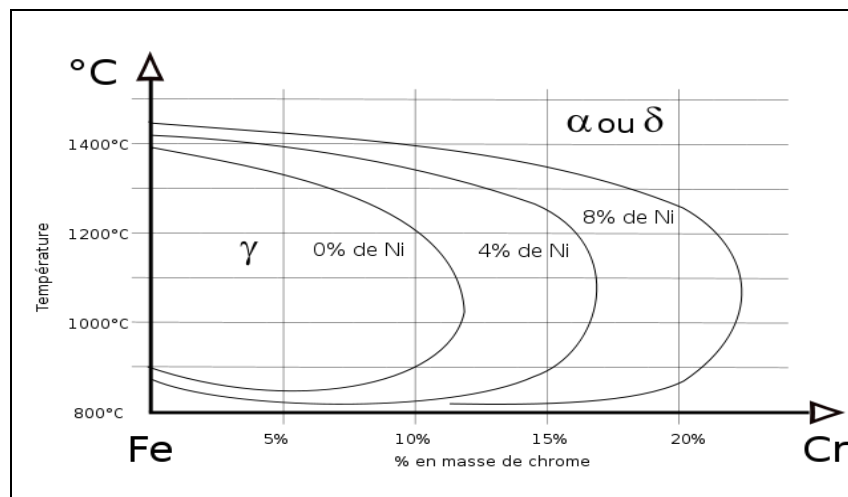


Figure I.2. Diagramme de phase Fe-Cr-Ni [12].

Le fer, constituant majoritaire des aciers, s'oxyde facilement; le produit de corrosion, la rouille, s'effrite ou se dissout dans l'eau, ce qui crée une dégradation de la pièce. Une des manières d'éviter la corrosion consiste à mettre une quantité importante de chrome (Cr) dans l'acier (plus de 10,5 % en masse): le chrome réagit avec le dioxygène de l'air et forme une couche d'oxyde de chrome [13].

Cette couche, compacte, adhérente et donc protectrice, est appelée « *couche passive* » : elle forme une barrière séparant l'acier de son milieu. En temps normal, elle est invisible car très fine. Ainsi, contrairement à son nom, l'acier n'est pas inoxydable : il s'oxyde rapidement, mais forme un oxyde protecteur, contrairement à la rouille. L'addition de divers éléments d'alliage permet de s'adapter au milieu spécifique dans lequel doit être utilisé l'acier, et de modifier ses propriétés mécaniques : L'ajout de nickel améliore les propriétés de la couche passive; celui-ci s'intègre à la couche d'oxyde. Le carbone en haute teneur permet de tremper l'acier et d'obtenir un acier martensitique, très dur; mais le carbone nuit à la soudabilité, et par ailleurs, il peut piéger le chrome et gêner la formation de la couche passive ; d'autres éléments d'alliage, pour l'essentiel des métaux relativement « nobles » comme le molybdène, le titane, le cuivre améliorent encore la résistance chimique, en particulier dans les milieux non oxydants. Il existe de très nombreuses nuances d'aciers inoxydables et le choix est parfois difficile, car ils n'ont pas tous le même comportement dans un milieu donné. On les classe souvent par les pourcentages de masse en nickel, chrome, carbone et la structure métallurgique.

I.2.1. Acier inoxydable 316L

I.2.1.1. Généralités et composition chimique

Les aciers inoxydables austénitiques sont les plus employés (60% de la production d'aciers inoxydables en 2007), en raison de leur grande résistance à la corrosion et à l'abrasion, de leurs caractéristiques mécaniques intéressantes, de leur longévité et de leur prix réduit. Parmi les nombreuses nuances d'aciers inoxydables, l'acier austénitique AISI 316L est le constituant le plus fréquent des équipements de l'industrie agro-alimentaire (cuves, réservoirs, fermenteurs, canalisations), ingénierie navale, transport routier, industrie du bâtiment, industrie chimique et pharmaceutique, industrie pétrolière et gazière et industrie du papier. Il est également utilisé dans le domaine biomédical pour la fabrication d'outils chirurgicaux (aiguilles, scalpels, etc.) et d'implants temporaires, notamment en chirurgies orthopédique et cardiaque. Dans le présent chapitre, nous nous intéresserons à ce type d'acier austénitique et à son utilisation dans les deux secteurs évoqués.

On trouve l'acier AISI 316L (AISI pour « American Iron and Steel Institute » et L pour « low-carbon »), c'est-à-dire dont une supplémentaire-basse version de carbone qui réduit au minimum les précipitations des carbures implique la tenue à la corrosion est améliorée, en particulier contre sulfurique, chlorhydrique, acides acétiques, formiques ; acide sulfates et chlorures alcalins.

La composition est présentée dans le **Tableau I.5** [14].

Tableau I.5: Composition de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L.

	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	Cu, Co, N	S	P
% en masse	63.5-70	16-18	10.5-13	2-2.5	1-2	0.5-1	<0.03	traces	<0.03	<0.04

I.2.1.2. Corrosion des aciers inoxydables et film passif

En milieu aqueux ou humide, à l'exception des métaux nobles comme l'or, Les métaux et les alliages métalliques ne sont pas stables chimiquement et subissent des phénomènes de corrosion, liés dans la majorité des cas à un processus électrochimique (réactions d'oxydo-réduction). Si cette couche de corrosion est soluble dans le milieu aqueux environnant, le processus se propage progressivement jusqu'au cœur du matériau par un mécanisme de formation/dissolution de la couche d'oxydes. Au contraire, si la couche de corrosion est peu soluble et reste en surface sous forme solide, elle ralentit, voire inhibe. Cette couche de corrosion est alors appelée « *film passif* » ou « *couche de passivation* ». C'est sur ce principe que repose le caractère « inoxydable » [14].

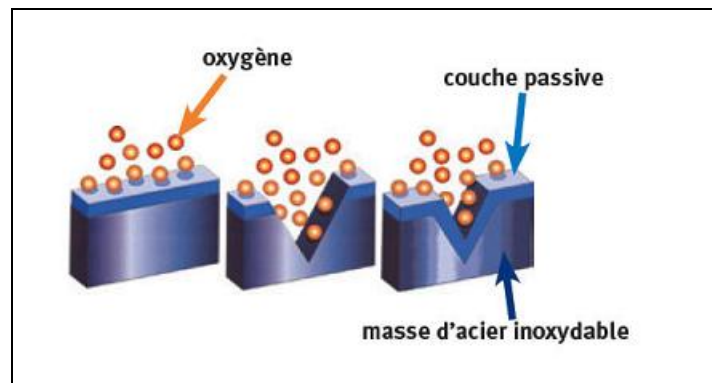


Figure. I.3: Formation d'une couche passive.

En effet, le chrome présent en surface de l'alliage réagit avec le dioxygène de l'atmosphère. Les oxydes et hydroxydes de chrome ainsi formés (Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$) constitue une couche dense et non poreuse, qui gêne la diffusion de l'oxygène et le transfert d'électrons nécessaires à l'oxydation. Cette couche « *passive* » mesure 1 à 3 nano mètres d'épaisseur. Lorsqu'elle est endommagée, par exemple par abrasion, elle se renouvelle seule et spontanément en présence d'oxygène ou d'humidité.

Plusieurs travaux ont démontré que la couche passive de l'acier inoxydable AISI 316L présente une structure en « bicouches » : une couche interne constituée principalement d'oxydes de chrome

anhydres et une couche externe comprenant des oxydes et hydroxydes de fer, et subissant une importante dissolution [14].

I.2.1.3. Propriétés de l'acier inoxydable 316L

Les principales caractéristiques de la nuance AISI 316L sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau I.6:Tableau récapitulatif des caractéristiques physiques [15].

Caractéristiques mécaniques	
Dureté-Brinell	160-190
Elongation à la rupture (%)	<60
Module d'élasticité (GPa)	190-210
Résistance à la traction (MPa)	460-860
Résistance aux chocs – IZOD (Jm^{-1})	20-136
Caractéristiques physiques	
Densité (g.cm^{-3})	7.96
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1370-1400
Caractéristiques thermiques	
Chaleur spécifique à 23C ($\text{JK}^{-1} \text{kg}^{-1}$)	502
Coefficient d'expansion thermique à 20-100C° ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	16-18
Conductivité thermique à 23C° ($\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$)	16.3
Caractéristiques électriques	
Résistivité électrique ($\mu\text{Ohm.cm}$)	70-78
Coefficient thermique (K^{-1})	-----

1.3. Dioxyde de titane

L'oxyde de titane est un matériau bon marché, chimiquement stable et non toxique. Par contre, ses propriétés électriques sont instables et c'est un modeste semi-conducteur ou un médiocre isolant selon le point de vue. Pour de nombreuses applications, il serait intéressant de le rendre soit plus isolant, soit plus conducteur [16].

Ces dernières années, l'oxyde de titane a fait l'objet de nombreuses études en raison de ses différentes applications potentielles principalement sous forme de couches minces [1].

1.3.1. Structures cristallines de dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Leurs structures cristallographiques sont représentées sur la **Figure .I. 3**, le **Tableau .I.7** résume les données cristallographiques de ces trois phases [17].

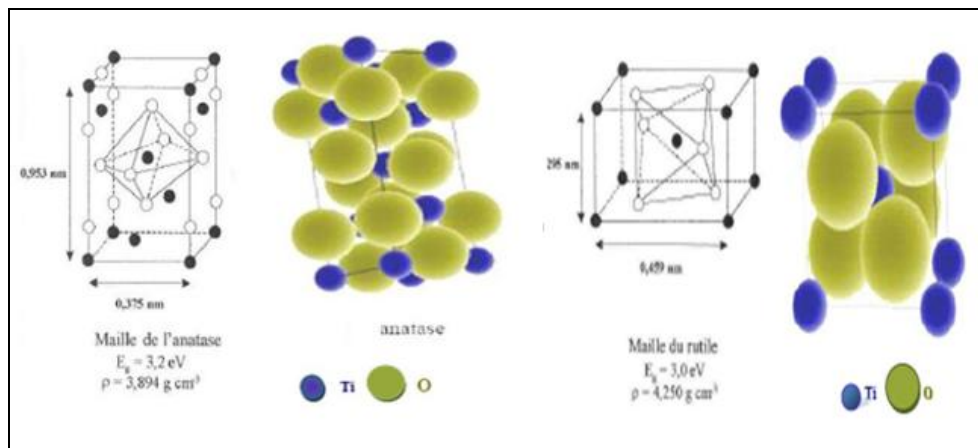


Figure .I. 4 : La structure cristalline de l'anatase et la rutile [18].

Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Ces deux phases sont tétragonales. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. Idéalement, ces deux structures peuvent être vues comme des empilements compacts d'anions oxydes dont les cations Ti^{4+} occupent, de façon ordonnée, un site octaédrique sur deux empilements : cubique compact pour l'anatase et hexagonal compact pour le rutile. Il y a un écart d'environ 10% entre la masse volumique de l'anatase ($3,89 \text{ g/cm}^3$) et celle du rutile, plus compact ($4,27 \text{ g/cm}^3$) [17]. Le rutile est la forme thermodynamiquement stable. Les paramètres de maille, le groupe d'espace et le système cristallographique de ces derniers sont regroupés dans le **tableau I.7** [19].

Tableau I.7: Tableau récapitulatif des paramètres des mailles [19]

-----	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	a=3.7852 c= 9.5139	a=4.5930 c=2.9590	a=5.4558 b=9.1819 c=5.1429
Z	4	2	8

1.3.2. Diagramme d'équilibre Ti-O₂

Dans le suivant, la description des propriétés de l'oxyde de titane sera concentrée sur des polymorphes de type rutile et d'anatase de TiO₂ parce qu'ils sont les seuls polymorphes synthétisés de nos couches minces. Quand la stœchiométrie d'oxyde de titane est changée de 0 à 2, Ti, le Ti₂O, TiO, le Ti₂O₃ le Ti₃O₅ le Ti_nO_{2n-1} et les TiO₂ sont produits (Diagramme d'équilibre Ti-O₂, Cf. Figure I.6). Les structures Rutile et anatase sont compatibles avec les stœchiométries plus fortement que 1,95 seulement. Aucune structure d'oxyde de titane avec une stœchiométrie plus fortement que 2 n'a été rapportée.

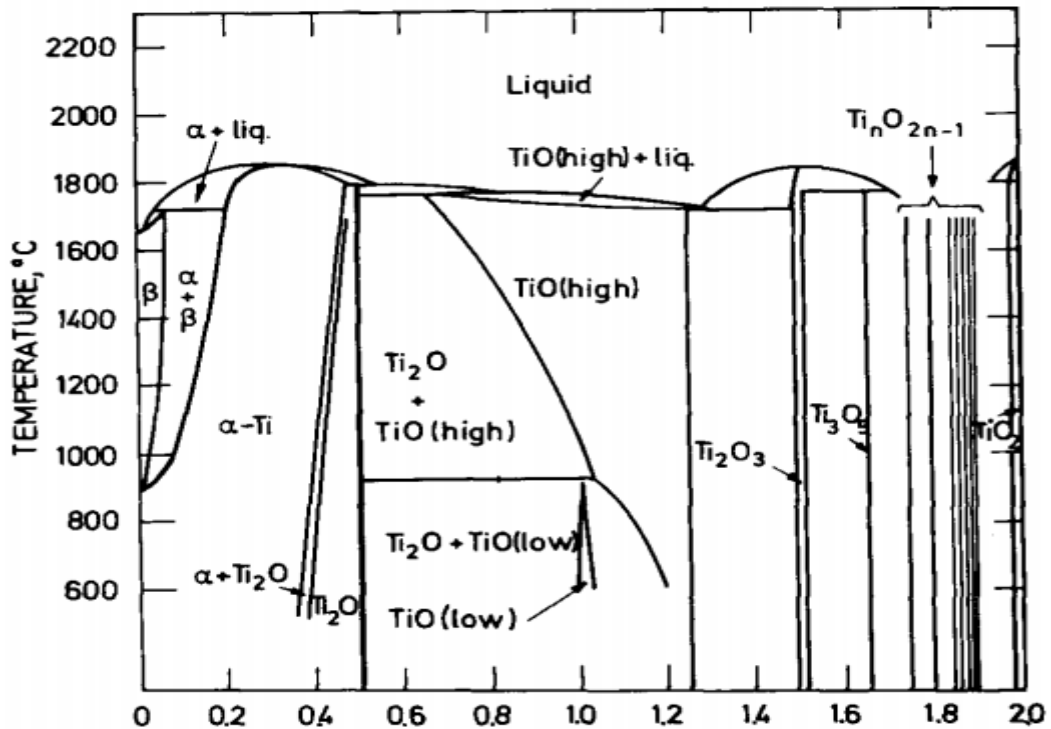


Figure 1.5: Diagramme d'équilibre Ti-O₂ [20]

1.3.3. Propriétés et applications d'oxyde de titane(TiO_2)

Le titane en contact avec les milieux corrosifs forme sur sa surface une couche passive d'oxyde de titane(TiO_2) très stable d'épaisseur de 3 à 6 nm qui protège le matériau massif (Ti).

Dans le corps humain, les milieux corrosifs sont les fluides physiologiques, lors d'utilisation des implants non vivant élaborés à base d'oxyde de titane déposé comme des films minces sur les substrats en acier inoxydable ; la résistance à la corrosion et la biocompatibilité sont assurées par ces films [21]. Les propriétés chimiques, mécaniques et structurales de cette couche jouent un rôle important dans l'absorption des protéines présentes dans des fluides biologiques, processus suivi par l'attachement des cellules sur la surface du biomatériau.

La composition chimique de l'oxyde de titane varie en fonction de l'environnement. Des expériences *in vitro* ont indiqué l'incorporation d'ions calcium et phosphate dans l'oxyde, provoquant la formation naturelle d'une couche de phosphate de calcium semblable à l'apatite. L'analyse *in vivo* d'implants de titane a montré une vitesse de libération non négligeable des ions titane, tandis que la croissance d'un film d'oxyde de titane, spécialement déposé, initialise l'intégration de l'implant en incorporant des ions (phosphates, calcium...) dans sa structure [21].

Le dioxyde de titane joue le rôle d'une interface active entre le matériau inerte (l'acier ASAI 316L) et le matériau biologique (les biomolécules, le tissu). L'importance des propriétés de TiO_2 sur la biocompatibilité sera mise en évidence dans ce qui suit, en soulignant les caractéristiques de surface qui peuvent influencer le développement du tissu autour de l'implant.

Les propriétés du dioxyde de titane TiO_2 est extrêmement stable chimiquement et n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène. De même, il ne réagit pas avec les solvants organiques ni avec les liants [22]. Il possède aussi un indice de réfraction relativement élevé ($n= 2.61$ à 2.90 pour la variété rutile) [22]. Il reflète 96 % de la lumière incidente les principales propriétés du TiO_2 utilisé dans les polymères (par exemple les plastiques) sont la couleur mais aussi la dispersion, la durabilité et le pouvoir opacifiant.

La surface de TiO_2 présente des propriétés de photocatalyse quand elle est irradiée par la lumière UV [22]. Le TiO_2 connaît aussi un élargissement de ses applications technologiques dans les piles solaires, les miroirs antibuée autonettoyants [23]. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le matériau TiO_2 , car l'absorption fondamentale se situe dans la région UV.

Sous forme de couches minces, l'oxyde TiO_2 est, en raison de son indice optique, et de sa transparence dans le visible et le proche IR, appliqué dans les verres ophtalmiques (antireflets) ou dans les filtres optiques (télécommunication) [22].

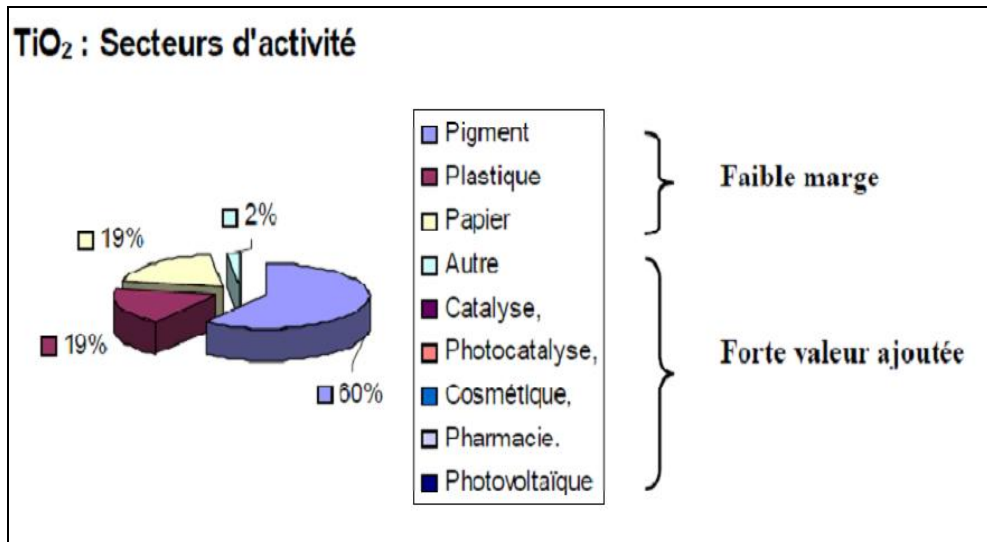


Figure I.6. Marché mondial de TiO_2 : 4,5 millions de tonnes / an [23].

I.4. Méthodes d'élaboration des couches minces

Au cours des vingt dernières années, les procédés de croissance d'un matériau solide à partir d'une phase gazeuse, couramment appelés CVD et PVD ont connu un essor important, dans des domaines aussi différents que l'industrie micro-électronique ou les industries de fabrication métallurgiques.

Dans les deux cas, les exigences industrielles ont fait progresser les études tant sur le plan du matériau déposé que sur les techniques de dépôt [23].

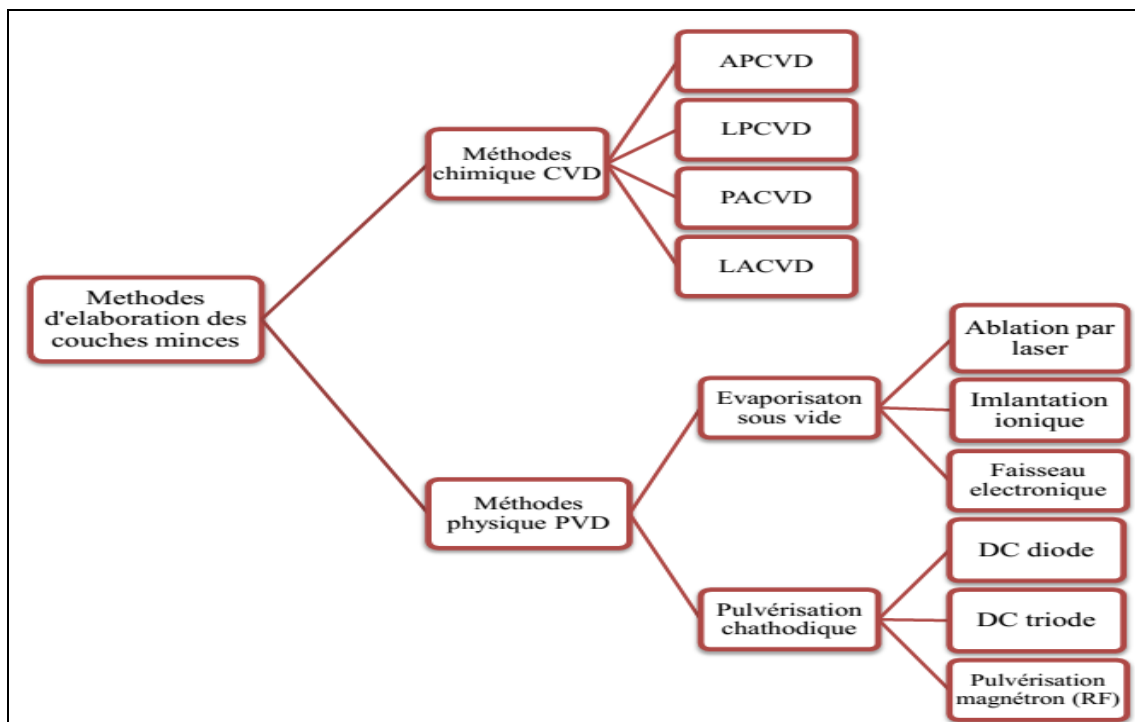


Figure I.7: Classification des méthodes de dépôt des couches minces par voie sèche [39].

La **Figure I.8** montre les différentes épaisseurs obtenues ainsi que les températures de substrat atteintes en cours de procédé en fonction de la technique utilisée.

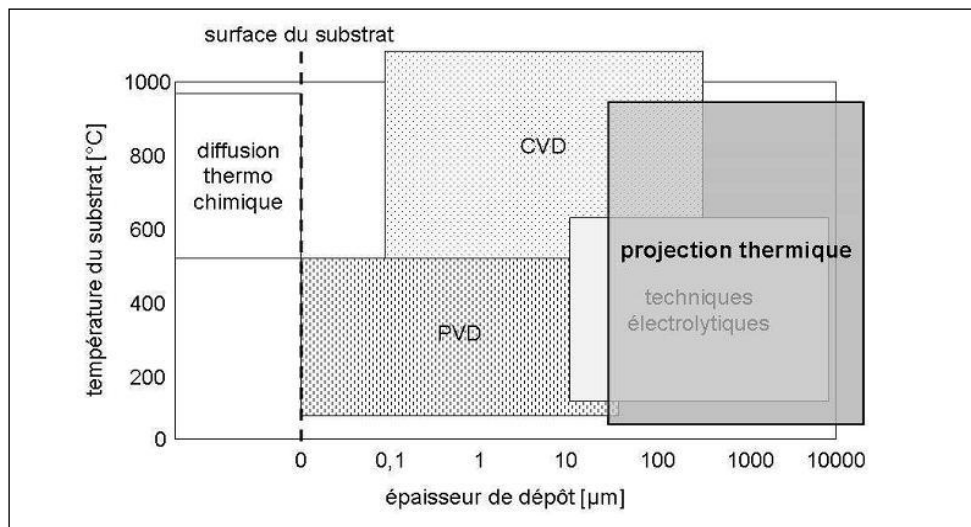


Figure I.8: Epaisseurs de dépôts et température de substrat en fonction de la technique utilisée [24].

I.4.1. Méthodes chimiques

- Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur consiste à élaborer sur un substrat une couche mince (de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur) à partir des réactions chimiques mettant en jeu des précurseurs gazeux composés des éléments du dépôt. Ces réactions sont activées soit par une énergie thermique (système le plus classique) à pression atmosphérique (APCVD) ou basse pression (LPCVD), soit par une assistance de type plasma (PACVD) radiofréquence (RF) ou micro-ondes, ou de type laser (LACVD) [25].

Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte schématiquement sept étapes, décrites sur la Figure ci dessous:

- 1. Transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt ; apport par convection (forcée, naturelle) des espèces gazeuses jusqu'au voisinage du substrat ;
- 2. Réactions en phase gazeuse pendant le transfert ;
- 3. Adsorption (dissociative ou non) du gaz précurseur sur la surface du solide ;
- 4. Diffusion des molécules adsorbées en surface jusqu'aux sites de croissance ;
- 5. Réactions chimiques éventuelles en surface : incorporation des atomes du dépôt (nucléation - croissance) ;
- 6. Désorption des produits de réaction ;

-7. Transfert de matière des produits de réaction depuis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur ; diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat (et vice versa) [25].

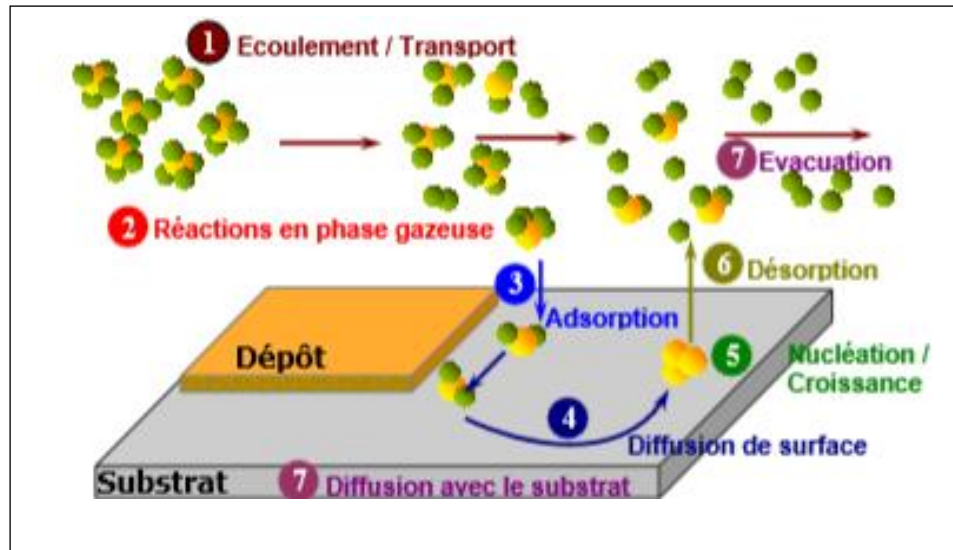


Figure. 1.9: Mécanisme de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [21].

I.4.2. Méthodes physiques

- Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le développement de la technologie de vide a progressé considérablement pendant les trois dernières décennies et cela a permis le développement des techniques de dépôt sous vide telles que les techniques de base de la PVD, à la base de l'évaporation et la pulvérisation sous toutes ces formes. Les dépôts PVD obéissent au même principe de base que les autres traitements de surface: traiter la couche superficielle d'un matériau massif de manière que cette dernière ait des propriétés différentes de celles du matériau de base.

Ces méthodes de déposition sont des techniques en voie sèche qui évitent les rejets polluants. Les dépôts sous vides sont en cours en plein essor et font l'objet de nombreuses recherches, par exemple:

- Films métalliques (Al, Cu, Ti...etc.) et leurs alliages ;
- Films des métaux réfractaires (Mo, Ta, W...etc.) ;
- Films d'oxydes (ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ,...etc.) ;
- Films de nitrures, de siliciures, de carbures, de borures, et de fluorures.

Ces techniques ont été largement utilisées pour l'obtention des revêtements réfractaires résistant à l'érosion et à l'usure [26], comme par exemple l'Alumine Al_2O_3 et l'Acier inoxydable.

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il

n'y a pas de pollution [27]. Les propriétés des couches minces dépendent beaucoup de leur pureté, de leur structure et de leur morphologie. Ces caractéristiques peuvent varier considérablement suivant les conditions de l'élaboration telles que la préparation de la surface du substrat ainsi que les conditions de dépôt. Ainsi pour être utilisée couramment, une technique de dépôt doit remplir un certain nombre de conditions ou permettre d'atteindre certains objectifs de différentes natures [28]. On peut distinguer deux grands types de dépôts PVD: l'évaporation et la pulvérisation cathodique.

I.4.2.1. Évaporation sous vide

Cette technique consiste à vaporiser un matériau qui va se condenser sur les pièces à traiter. Trois types de sources de chauffage peuvent être distingués:

Bombardement électronique : La cible est bombardée par un faisceau d'électrons qui va vaporiser le matériau ;

Ablation par laser: Le faisceau laser à impulsion entre par la fenêtre de quartz transparente d'une enceinte à vide et irradie la cible du matériau à déposer sous une incidence proche de 45°.

A l'impact, l'énergie des photons est transférée au matériau où s'opèrent alors localement de multiples changements d'état et phénomènes tels que la fusion, évaporation ou création d'un plasma. Le matériau est alors vaporisé brutalement et éjecté sous une forme ionisée ou non [29].

Implantation ionique : A l'origine, la technique d'implantation ionique était généralement utilisée pour le dopage de matériaux semi-conducteurs, puis cette technique s'est élargie à d'autres domaines tels que les traitements de surfaces, la formation de couches amorphes ou l'élaboration d'alliages [23]. Le principe de l'implantation ionique par faisceau d'ions est de modifier les propriétés d'une structure en la soumettant à un bombardement d'ions monocinétiques. Leur énergie est généralement comprise entre quelques dizaines de keV et quelques centaines.

La profondeur d'arrêt des ions dans le matériau cible dépend de la nature de ce matériau cible ainsi que de la nature et de l'énergie des ions. Les ions bombardés dans le matériau sont ralentis au fur et à mesure et transmettent ainsi une certaine quantité d'énergie aux atomes de la cible, ce qui engendre des déplacements atomiques (collisions élastiques) et la création de défauts ponctuels. Ces collisions ainsi que les défauts produits par l'implantation sont étroitement liés aux paramètres relatifs aux ions implantés (nature, énergie) et créent des modifications au sein de l'empilement qui vont détériorer sa structure [24].

I.4.2.2. Pulvérisation cathodique

En 1852, Grove, puis en 1858, Plucker, constatent qu'une décharge électrique entre deux électrodes séparées par un gaz sous très basse pression entraîne la formation d'un film mince à l'anode constitué du même matériau que la cathode. C'est la découverte de la pulvérisation cathodique mais ce n'est finalement qu'à partir des années 1950 que la pulvérisation cathodique commence son expansion, en particulier en 1972 avec l'invention de la cathode magnétron [30].

La pulvérisation est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le principe de cette technique est relativement simple (Cf. **Figure. I.10**). Deux électrodes planes sont placées dans une enceinte en acier où règne une pression de quelques micro-bars. L'une des électrodes (*la cathode*) est constituée du matériau que l'on veut déposer (*la cible*). Cette dernière est portée à une tension négative. Une deuxième électrode (*l'anode*) est placée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres [31].

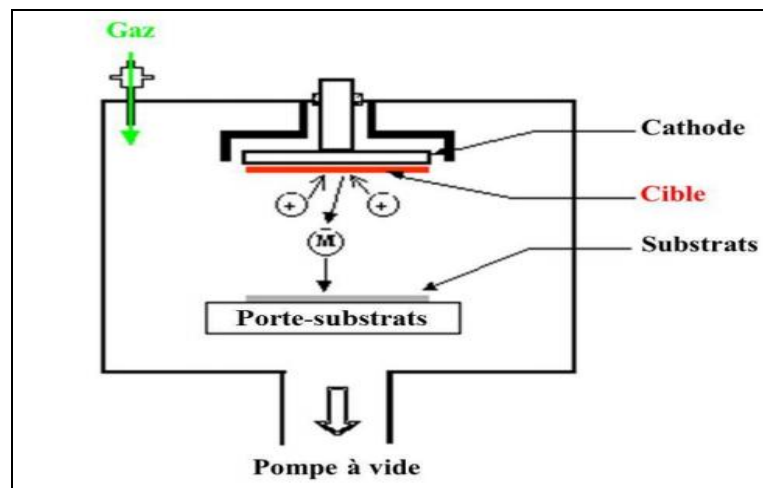


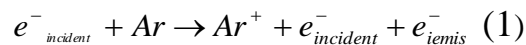
Figure I.10. Principe de la pulvérisation cathodique [32].

Le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel (de l'argon par exemple). Ces ions sont attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Le dépôt se forme grâce à la condensation d'atomes de la cible, arrachés de celle-ci sous l'effet de l'impact ionique. Il existe trois types de pulvérisations cathodiques : la pulvérisation diode (la plus simple), la pulvérisation triode et la pulvérisation cathodique magnétron. Les deux premières étant quasiment incompatibles avec une utilisation industrielle nous nous intéresserons ici uniquement à la dernière.

I.4.2.2.1. La pulvérisation magnétron radiofréquence (RF)

Une cathode magnétron est pourvue d'un aimant placé derrière celle-ci permettant d'augmenter les probabilités de collision des électrons avec les atomes d'argon et d'avoir un plasma plus dense. Cette technique permet de réaliser des dépôts sous atmosphère réactive (ajout d'un gaz) ainsi que d'alliages. Le confinement magnétique permet une vitesse de dépôt élevée et il est possible de revêtir des pièces avec des géométries relativement complexes [30].

Une différence de potentiel est établie entre la cathode et l'anode en présence d'un gaz plasmagène (argon en général). Sous l'effet du champ électrique, les électrons libres présents dans le gaz (présent du fait des radiations ou des rayons cosmiques) vont rentrer en collision avec les atomes d'argon et si leur énergie est suffisante, vont pouvoir ioniser ces atomes qui vont à leur tour libérer un électron selon l'équation suivant :



L'émission électronique va provoquer une réaction en chaîne et générer un plasma d'argon électriquement neutre constitué d'atomes d'argon, d'électrons et d'ions argon. Le plasma est alors auto-entretenu par les électrons libérés lors des collisions avec les atomes de gaz et ceux émis par la cathode, ce tant que le champ électrique est présent. Les ions chargés positivement (Ar^+) vont venir frapper la surface de la cible (cathode) polarisée négativement. Ces collisions vont provoquer des transferts de quantité de mouvement qui se traduiront par l'expulsion d'atomes de la cible qui vont former une vapeur métallique. Celle-ci va se condenser sur les pièces à traiter. Les atomes vont former des îlots sur le substrat puis vont diffuser pour former une structure colonnaire (contrairement aux revêtements galvaniques qui sont plutôt lamellaires) [32].

On peut résumer la pulvérisation cathodique comme un phénomène mécanique de transfert de quantités de mouvement, celles-ci étant obtenues par accélération d'électrons puis d'ions gazeux sous l'effet d'un champ électrique.

Les phénomènes mis en jeu lors du traitement, imposent des conditions de résistance des substrats à certains paramètres tels que la température (300°C), la pression (10^{-6} mbar sans dégazer) ou encore le bombardement ionique et imposent que les pièces à recouvrir soient conductrices, faute de quoi on aura l'apparition d'arcs électriques pouvant conduire à la destruction de la pièce. De plus, les pièces doivent résister au dégraissage lessiviel sans s'oxyder et ne doivent pas comporter

de trop grosses zones de rétention d'eau (étuvage sous vide obligatoire lorsque il reste de l'eau après séchage en fin de cycle de dégraissage [30].

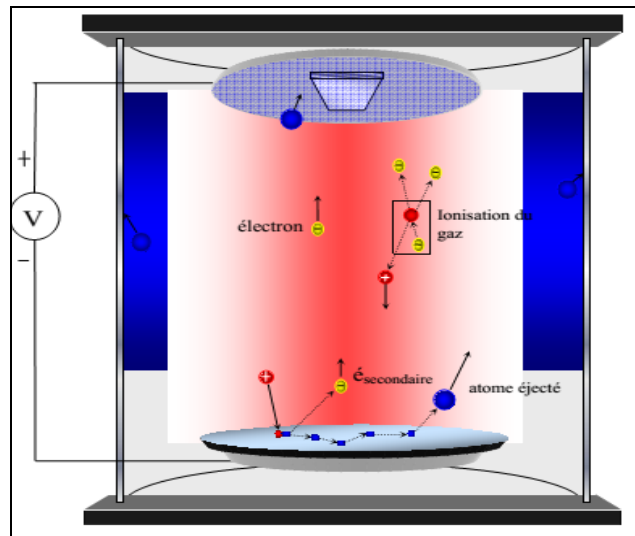


Figure I.11 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron [31].

Si on superpose au champ électrique E un champ magnétique B perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement la probabilité d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode (Cf. **Figure.I.13**). Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire [32]. Il s'ensuit une ionisation plus importante du gaz contenu dans l'enceinte et il en résulte:

- Une augmentation de la vitesse de dépôt.
- Un abaissement de la pression de maintien du plasma.

Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.

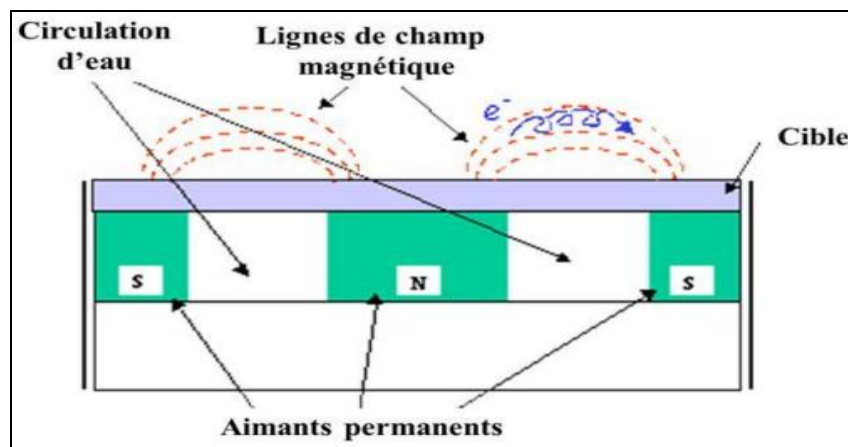


Figure. I.12. Trajectoires électroniques dans le système magnétron [33].

I.4.3. Principales applications des dépôts PVD:

Les dépôts PVD obéissent au même principe de base que les autres traitements de surface: traiter la couche superficielle d'un matériau massif de manière que cette dernière ait des propriétés différentes de celles du matériau de base. Ces propriétés nouvelles sont recherchées dans différents domaines. Le tableau suivant récapitule toutes ces applications [33].

Tableau I.8: Applications du PVD [34].

Types de couches	Matériau	Symbole
	Domaine électronique	
Conductrices	Aluminium, or, cuivre, palladium, argent, platine	Al, Au, Cu, Pd, Ag, Pt
Semi-conductrices	Silicium, germanium, cadmium, tellure, plomb	Si, Ge, Cd, Te, Pb
Conductrices transparentes	Oxyde de zinc	ZnO
	Domaine de l'optique	
Transparentes	Trioxyde d'indium, dioxyde d'étain	In ₂ O ₃ , SnO ₂
Filtres IR	Zinc sélénium, plomb tellure, trisulfure d'antimoine	Zn, Se, Pb, Te, Sb ₂ O ₃
Anti-reflets	Dioxyde de cérium, bi fluorure de calcium, bi fluorure de magnésium	CeO ₂ , CaF ₂ , MgF ₂
	Domaines techniques du traitement de surface	
Dures	Nitride de titane, nitride de zirconium, nitride de chrome, carbure de silicium	TiN, ZrN, CrN, SiC
Anti corrosion	Aluminium, chrome, phosphore, rhodium, or	Al, Cr, P, Rh, Au
De frottement	Carbure de titane, carbure de tungstène, trioxyde de chrome, diamond like carbone, carbone amorphe	TiC, WC, Cr ₂ O ₃ , DLC
Absorbantes	Chrome, trioxyde de chrome	Cr, Cr ₂ O ₃

I.5. Mécanisme de formation d'une couche mince

La condensation des espèces sur le substrat suivie par leur nucléation et leur croissance dépend des variables qui sont associées aux:

- Procédé du dépôt;
- Matériau du dépôt;
- Matériau du substrat [35].

En ce qui concerne le procédé, les variables les plus significatives sont:

- L'énergie cinétique des espèces au contact avec le substrat;
- La vitesse de croissance du dépôt étant une fonction du flux d'espèces constituant le dépôt qui dépend, à son tour, de la productivité de la source, de la géométrie de la source et du substrat, de la pression dynamique du dépôt;
- Le flux d'espèces de contamination qui est déterminé par leur pression partielle [35].

Phénomènes au contact

Les processus élémentaires sur la surface d'un substrat, non polarisé, en contact avec les vapeurs sont les suivants:

- le contact des espèces (atome, ion...etc.) avec la surface;
- la perte d'énergie cinétique de ces espèces par une ou plusieurs re-évaporation et leur diffusion vers un centre de nucléation (formé par exemple par un défaut de structure de la surface) pour créer un *cluster*.
- La croissance du cluster en trois dimensions pour devenir un îlot;
- La coalescence des îlots pour couvrir la surface entière du substrat;

Lorsque le substrat est polarisé (comme dans les procédés d'ion plating), on peut ajouter encore les processus suivants:

- La désorption des espèces contaminants;
- L'implantation des ions dans le substrat;
- La pulvérisation des atomes du substrat;
- La création des défauts de structure sur la surface du substrat qui peuvent devenir les sites de nucléation. [35].

La croissance des couches minces

Lorsqu'un atome arrive à la surface du substrat, il peut être rétrodiffusé ou il peut être physisorbé. Les atomes physisorbés (encore appelés adatoms) vont migrer sur la surface, l'énergie de migration augmentant avec l'énergie cinétique de l'atome et la température du substrat. Quand un adatome rencontre et interagit avec un autre adatome, ils peuvent constituer un cluster, qui ne

diffuse pas. Une partie des clusters formés va continuer à croître en dimensions pour devenir des îlots qui, à leur tour, vont coalescer pour former une couche mince (Cf. **Figure. I.13**).

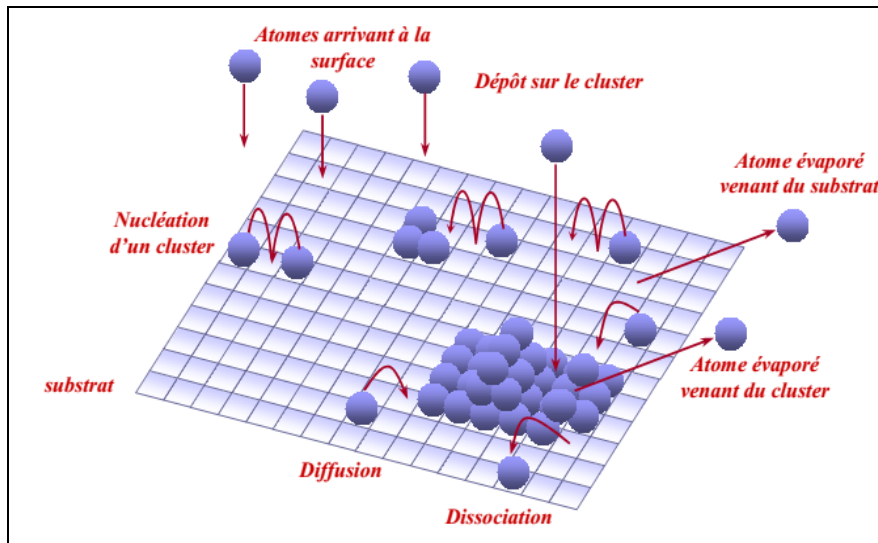


Figure. I.13 : Représentation des phénomènes conduisant à la croissance d'une couche mince.

Il existe trois modes principaux de croissance des couches minces sur des substrats, comme le représente la **Figure I.14**:

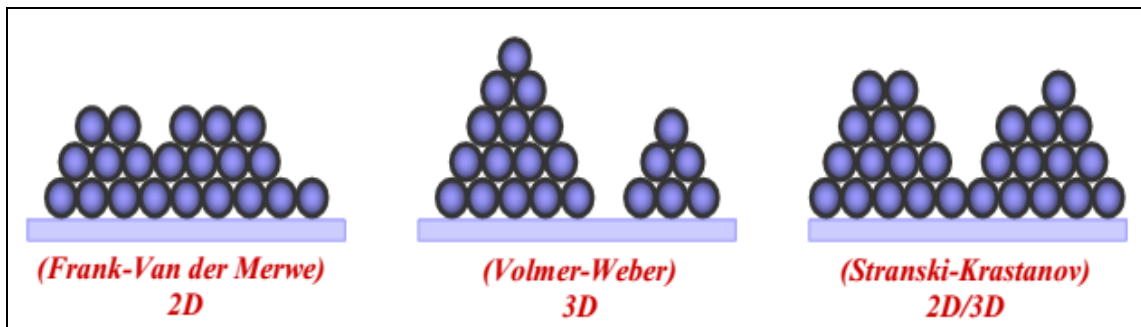


Fig. I.14 : Modes de croissance de couches minces [36].

La croissance de type 2D, couche par couche, ou croissance de Frank-Van der Merwe, se produit lorsque les énergies de liaison entre les atomes de la couche sont égales ou inférieures aux liaisons entre ces atomes et ceux du substrat. Pendant le mode de croissance Volmer-Weber (3D), de petits groupes d'atomes (*clusters*) se forment par nucléation sur la surface du substrat. Ces clusters continuent à croître pour former des îlots qui, en s'étendant, vont former une couche continue.

Ce type de croissance 3D se produit lorsque les atomes déposés sont plus solidement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat. Le troisième mode de croissance 2D/3D ou croissance de Stranski-Krastanov est une combinaison des deux premiers modes. Dans ce cas, après qu'il se soit formé une ou quelques monocouches, la croissance change et passe en 3D [36].

**Chapitre II: Techniques expérimentales d'élaboration et
caractérisation des couches minces deTiO₂**

Ce chapitre est consacré dans un premier temps à la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés, du système d'alimentation de l'impulsion et de la préparation des substrats. Dans un deuxième temps, nous décrirons les différentes méthodes de caractérisation retenues concernant les propriétés des films déposés afin d'étudier l'influence de polarisation des substrats.

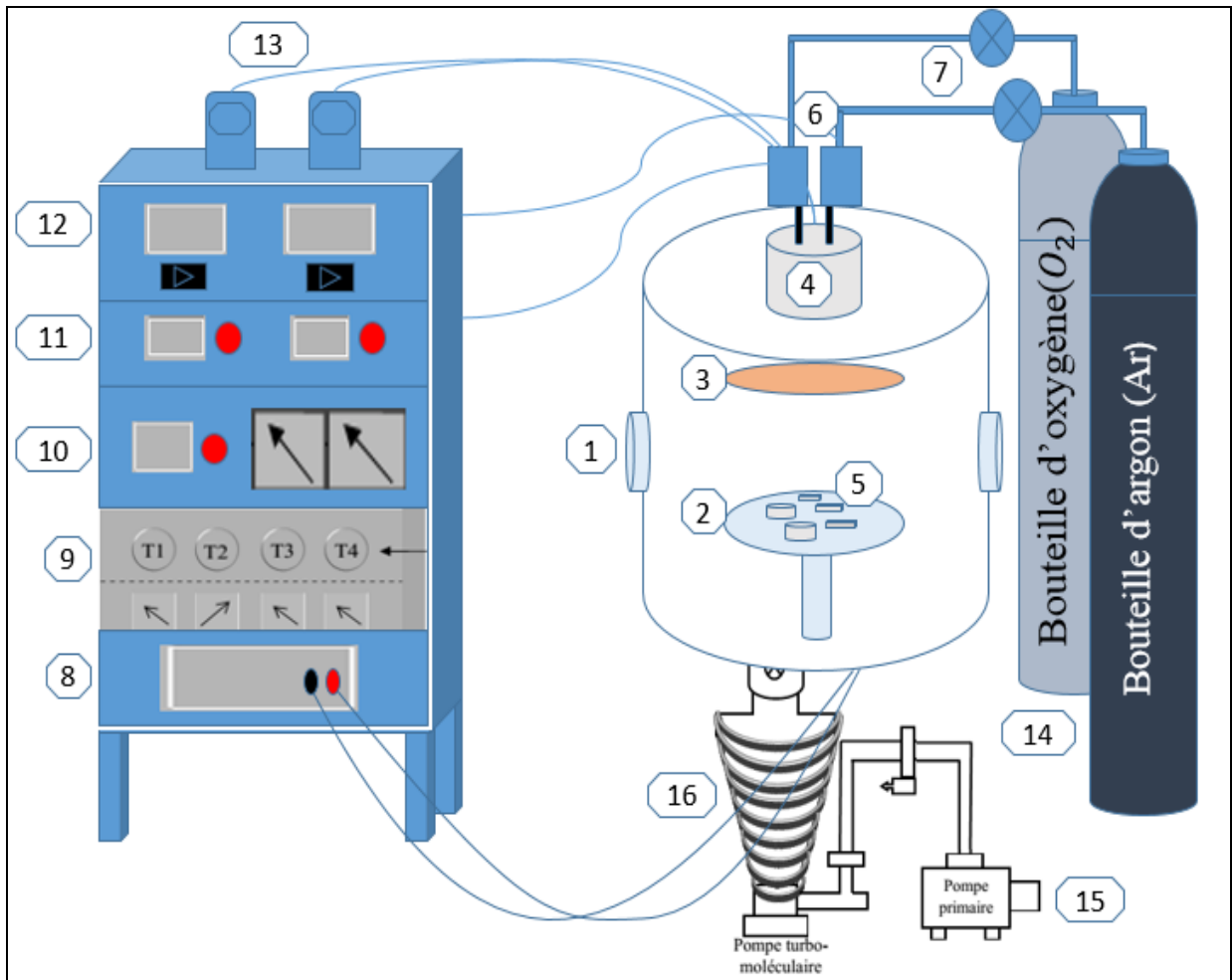
Partie A

II.1.Procédure expérimentale

II.1.1.Dispositif expérimental

Dans le cadre de ce travail, et afin de réaliser de couches minces de TiO₂ par pulvérisation cathodique magnétron RF, nous avons utilisé un réacteur de dépôt installé au niveau du centre de développement des technologies avancées(CDTA). Le dispositif expérimental (*Cf. Figure II. 1*) est constitué des composants suivants :

- Une enceinte cylindrique ayant un diamètre de 76 mm et une épaisseur de 6 mm. Celle-ci est une chambre à vide fabriquée en acier inoxydable. La partie du haut supporte une cathode magnétron et celle du bas contient le porte substrat qui fait face à la cible de Titane [36-37];
- La cible Ti est reliée à un générateur RF de 13,56 MHz alors que le porte substrat peut être à la masse, ou polarisé. Ce dernier est placé sur un plateau qui fonctionne selon un mode statique délivrant une puissance maximale de 600 W et ayant une impédance de sortie de 50 Ω ;
- Un générateur de tension continue utilisé pour la polarisation du substrat de 0 à -120V (0-2,5A) [35] ;
- Un système de pompage: Il est composé de deux pompes à vide montées en cascades :
 - a- Une pompe primaire qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10⁻³mTorr ;
 - b- Une pompe secondaire qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10⁻⁶mTorr ;
- Deux bouteilles de gaz sont connectées à la chambre à vide. La première fournit le gaz plasmagène l'argon (Ar) qui est responsable de la pulvérisation du Titane. La seconde fournit le gaz réactif à savoir l'oxygène (O₂) [33,36].



- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Enceinte de dépôt | 9. Générateur RF |
| 2. Porte substrat | 10. Adaptateur d'impédance |
| 3. La cible (titane) | 11. Multimètre |
| 4. Magnétron (RF) | 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. Alimentation stabilisée DC. | 16. Système de pompage secondaire |

Figure II.1. Montage expérimentale de pulvérisateur RF.

II.1.2. Préparation des substrats

Selon le plan de travail qui nous a été proposé, les dépôts ont été réalisés sur différents substrats, car les propriétés des couches sont fortement dépendantes de l'état de surface des substrats. Les substrats qu'on a utilisés dans cette étude sont: Acier 316L, titane, silicium et le verre.

Selon leurs natures, les dimensions des substrats sont définies comme suit :

- Des substrats de silicium <100> nettoyés deux faces ont été systématiquement utilisés afin de disposer de surfaces propres, rappelant que l'effet de la rugosité de surface, dans cette étude n'a pas été pris en considération.
- Les substrats en verre sont découpés sous forme rectangulaire de section $(1 \times 2) \text{ cm}^2$.
- Des substrats cylindriques d'acier 316L sous une dimension $(e \times d) = (5 \times 14) \text{ mm}^2$ et de Ti6Al4V de section $(1 \times 1) \text{ cm}^2$ découpés à l'aide d'une micro tronçonneuse au niveau de l'atelier mécanique du CDTA [37].

Polissage

Afin de minimiser les contraintes résiduelles et augmenter l'adhérence des couches, il est important de bien préparer les surfaces des substrats, pour cela les substrats de l'acier inoxydable 316L et de titane ont subi un polissage mécanique avec des papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) de granulométrie de 320 jusqu'à 2000 suivi d'un polissage miroir en utilisant une solution d'alumine (Al_2O_3).

Nettoyage chimique des substrats

Quels que soient les substrats utilisés, leur nettoyage fut identique. Une succession de passages dans des bains de solvant permet d'éliminer toutes les impuretés qu'elles soient de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures,...) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,...etc.). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film, des contraintes interfaciales...etc. Les échantillons sont nettoyés dans une solution chimique composée d'acétone pure ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) (99,5%) plus éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (99,5%). Toutes les séquences ont été effectuées dans un bac à ultrasons sous vibration pendant cinq minutes. A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau et stockés dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation [37].

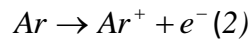
II.1.3. Elaboration des couches de TiO₂

Lorsqu'on a terminé les étapes de préparation et nettoyage des substrats, nous avons les introduit dans le magnétron puis en assurant tout d'abord un vide primaire de l'ordre de 10⁻³ mTorr suivi d'un vide secondaire de l'ordre de 10⁻⁵ mTorr.

La procédure de déposition des dépôts passe par deux étapes :

Etape de pré-pulvérisation (couche d'accrochage)

Consiste à mettre la cible et substrat dans les conditions de dépôt sans polarisation et en absence d'oxygène (O₂) pendant 10 minutes pour ioniser l'argon (Ar), c'est-à-dire le plasma.



Les électrons produits sont utilisés après pour bombarder la cible de titane.

Etape de pulvérisation et déposition des couches

Afin d'assurer une bonne couche d'accrochage, nous avons injecté simultanément le gaz plasmagène l'argon (Ar) et le gaz réactif oxygène(O₂) pour assurer une pression de travail qui correspond à un vide primaire et secondaire, ensuite, et pour entamer la procédure de dépôt et générer le plasma, une tension négative et radiofréquence ont été appliquées au substrat et la cible de Titane (Ti) respectivement.

II.1.4. conditions de formation des couches

Nous pouvons classer les paramètres de dépôt en deux catégories (*Cf. Tableau II.1*) comme suit :

a. Les paramètres du plasma

- La puissance P_{RF} délivrée sur la cible a été fixée à une valeur de l'ordre de 250 W ;
- La pression de dépôt « P » dans l'enceinte, régulée par la vitesse de pompage, est fixée à 20 mTorr ;
- Le débit des gaz est exprimé en sccm (cm³/min à 1 atm et 300 K) ;
- Les débitmètres utilisés permettent un débit d'argon « d_{Ar} » de l'ordre de 3.9 sccm et un débit d'oxygène d_{O₂} « 2.1 » sccm ;

b. Les paramètres du substrat

- La température du substrat Ti, peut être en mode flottant ou régulé jusqu'à 420°C . Pour notre cas, nous l'avons laissé en flottante .
- La distance entre la cible et le porte-substrat a été fixée à une distance de l'ordre de 3 cm.

Tableau II.1 : Paramètres de dépôt retenus sur le réacteur.

Procédé de dépôt	Pulvérisation cathodique magnétron
Cible	Titane (Ti)
Substrat	AISI 316L, TA6V4
Puissance RF délivré à la cible (W)	250
Pression (mTorr)	20
Débit d'Ar (sccm)	3.9
Débit d'O₂ (sccm)	2.1
Distance entre cible /substrat (cm)	3

Partie B

II.2. Techniques de caractérisation

Après avoir élaboré les couches minces de TiO₂, il est ensuite procédé à leur caractérisation. La diffraction des rayons X (DRX), ainsi que les méthodes d'imagerie par microscopie optique(MO) et électronique à balayage (MEB), la nano indentation pour les propriétés mécaniques et les tests électrochimiques pour la résistance à la corrosion sont les principales techniques d'analyse mises en œuvre.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse de phases non destructive. Grâce aux technologies modernes, elle permet :

- D'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans le matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de 69 500 composés ;
- D'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, ce qui permet de connaître le comportement d'un matériau en conditions d'utilisation (tels que la Température..., etc.) ;
- D'identifier l'orientation des grains cristallins (notions de textures) ;
- D'identifier l'état de cristallisation du dépôt [35].

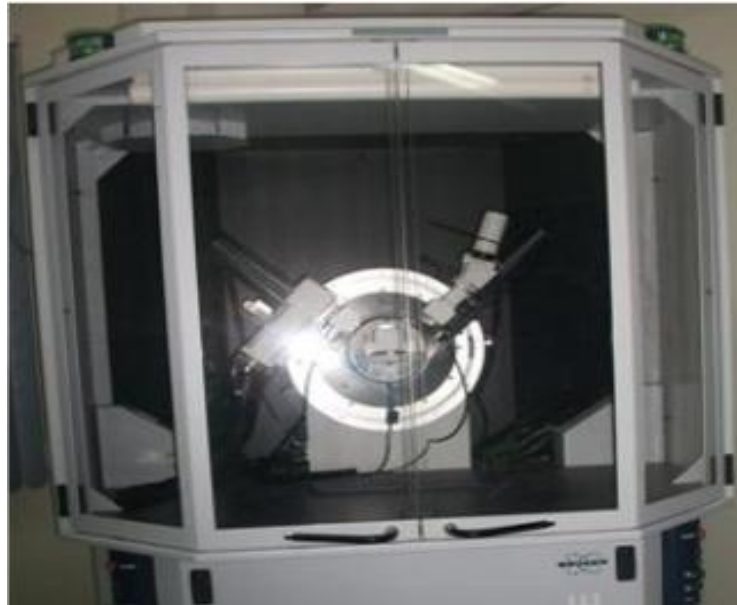


Figure II.2 : Image du Dispositif de Diffraction des rayons X (DRX).

Principe

Lors de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec un échantillon, il y aura des rayonnements dans toute les directions, ces derniers ont des longueurs d'onde et de phase cohérentes. Ce phénomène de diffusion par la matière engendre une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite, diffractée, dépend de la structure atomique de la matière [35].

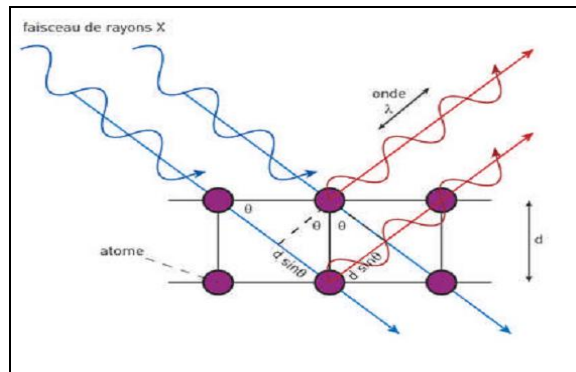


Figure II.3: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance.

Le principe sur lequel repose la diffraction des rayons X est la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (3)$$

Avec:

n : ordre de la diffraction;

λ : la longueur d'onde du faisceau incident ;

θ_{hkl} : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl);

d_{hkl} : est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (hkl);

Nous avons effectuées les analyses des couches minces sur un diffractomètre au niveau du CDTA de marque « BRUKER AXE D8 ADVANCE ». Le rayonnement incident est donné par la raie $K\gamma$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). La puissance est de l'ordre de 2200 W.

Les spectres de diffractions des échantillons sont enregistrés sur un domaine angulaire de 0° à 90° avec un pas d'ordre 0.01° .

- L'identification des phases existantes (dépouillement des spectres) est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à ceux de la banque de donnée ICDD (International Center for Diffraction Data) [33].

II.2.2. Microscopie électronique à balayage(MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Un faisceau primaire du MEB balayant la surface de l'échantillon est accélérée par une tension de l'ordre de

$U = 1 \text{ à } 30 \text{ KV}$ [35].

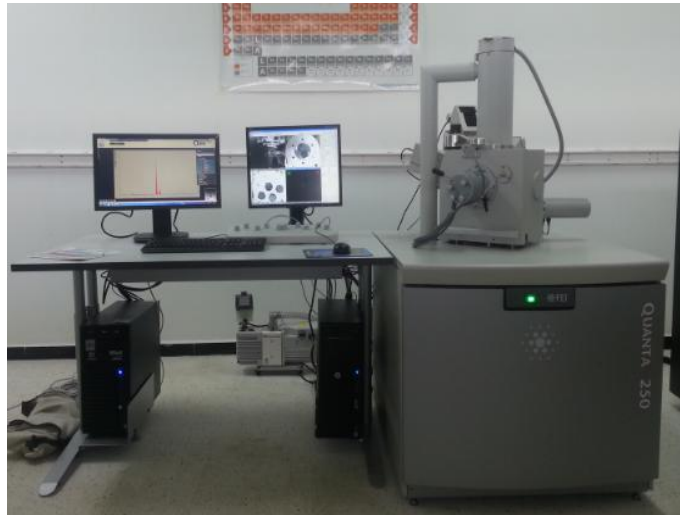


Figure II.4 : Image du Microscope électronique à balayage (MEB).

Le principe de balayage consiste à parcourir la surface de l'échantillon par des lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident. Lors de l'interaction du faisceau d'électron avec l'échantillon, il a des différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés telle que : électrons secondaires, émission de rayons X, électrons rétro diffusés...etc. (Cf. Figure II.3) [38].

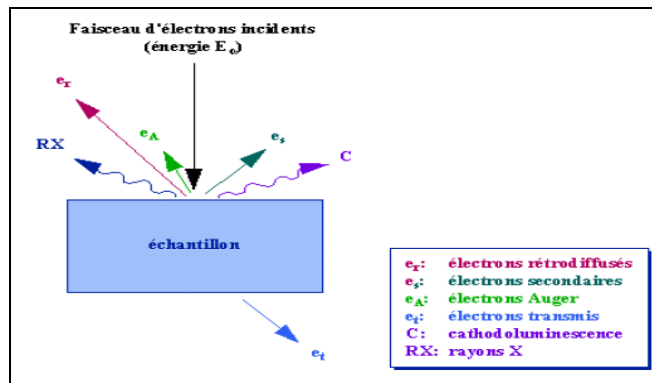


Figure II.5. Les différentes émissions produites lors de l'interaction du faisceau d'électron avec la surface de l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage sert à révéler les parties des dépôts suivantes:

- La surface;
- Les sections fracturées;
- Les sections polis.

Les observations sont faites par un détecteur des électrons qui sont de deux types:

- **Electrons secondaires** pour donner la topographie et la morphologie des surfaces balayées.
- **Electrons rétrodiffusés** pour faire les contrastes chimiques [35].

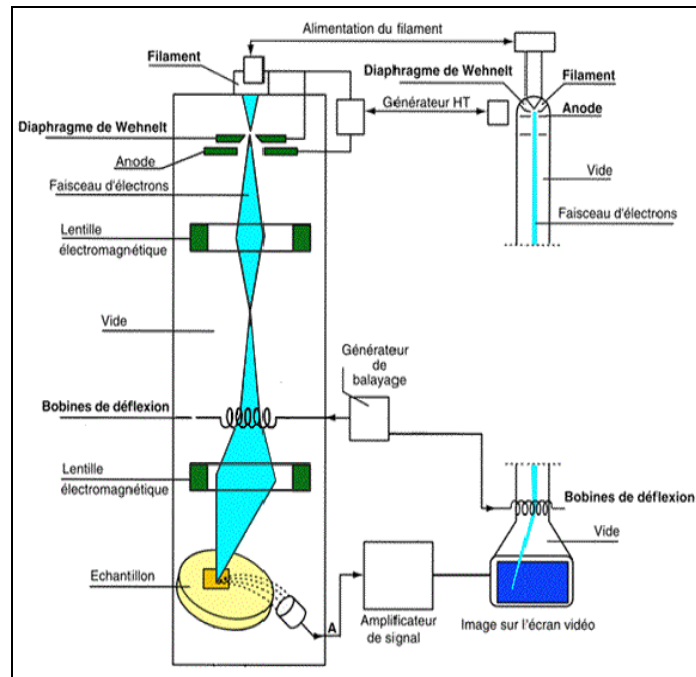


Figure II.6: Représentation schématique d'un MEB.

Au cours de cette étude on a utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) qui se présente au niveau de notre école « ENSMM ». L'appareil utilisé est de model « QUANTA 250 » possédant une tension maximale de l'ordre de 30 kV et une résolution atteignant une distance de 50 nm. Afin d'introduire les échantillons au niveau du microscope électronique, on procède à un collage sur des portes échantillons métalliques pour assurer le balayage par le faisceau d'électrons [38].

II.2.2.1. Microsonde électronique EDS

Le spectromètre de dispersion en énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometer) fonctionne par conversion de l'énergie du photon en paires électron trou dans une diode, ou détecteur solide. Lorsqu'un photon X pénètre dans le détecteur, il engendre des paires électron-trou qui permettent le passage d'un courant électrique sous forme d'une impulsion. La hauteur de chaque impulsion étant proportionnelle à l'énergie de chaque photon (*Cf. Figure 9*), il est ainsi possible de discriminer, d'après leur énergie, les photons X émis par l'échantillon analysé (*Cf. Figure 10*).

L'analyse EDS permet de connaître la composition élémentaire qualitative et quantitative d'un échantillon, par discrimination des énergies et comptage des photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons. Toutefois, cette technique ne permet pas de détecter les éléments de plus petit numéro atomique que le carbone.

Toutes les analyses EDS ont été effectuées au service commun de Microscopie Electronique d'école nationale supérieure des mines et métallurgie (ENSMM) [12].

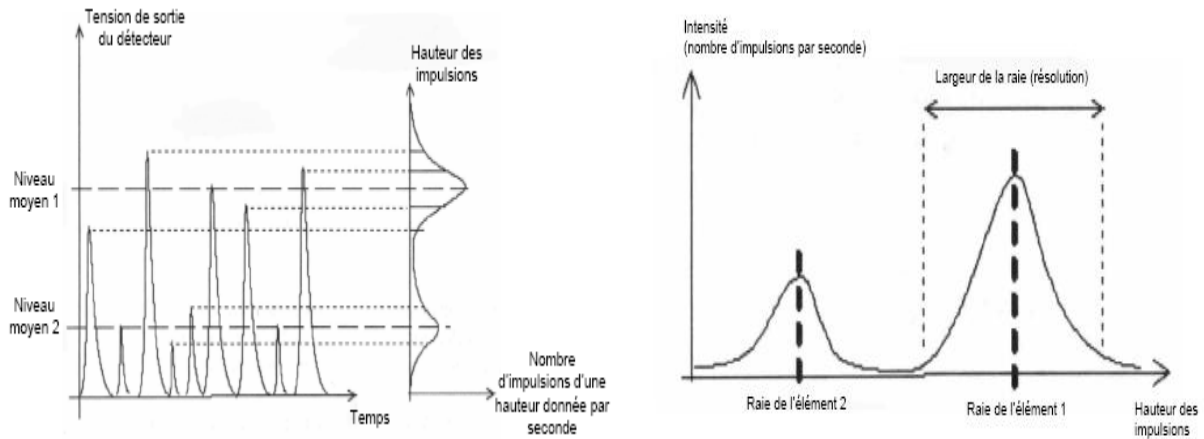


Figure II.7: a) Sélection des photons X par la hauteur des impulsions. b) Spectre en énergie obtenu par EDS.

II.2.3. La nano indentation

La nano-indentation est une technique de mesure de dureté la plus appropriée et la plus utilisée pour La caractérisation des couches minces.

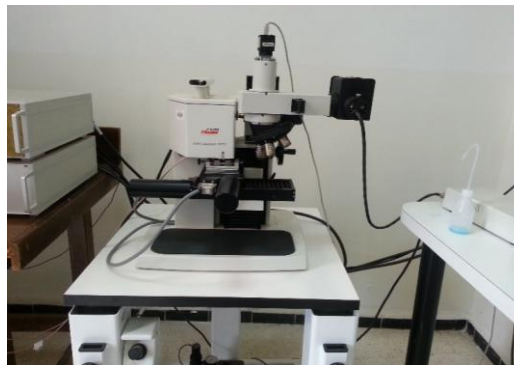


Figure II.8: Image de l'appareil « indenteur du type Berkovich ».

Le module des couches minces est mesuré avec la technique de nano indentation. L'indenteur (ou pénétrateur) est un diamant sous forme pyramidale du type Berkovich. On mesure la profondeur d'indentation en fonction de la charge. La résolution de profondeur est de $\Delta d=0.2$ nm et de la charge $\Delta F = 0.1\mu N$.

La Figure. II.4 montre une courbe typique de nano indentation [35].

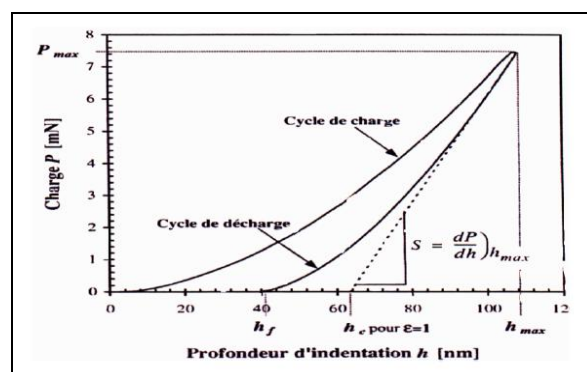


Figure. II.9 : Courbe charge/décharge après un test de nano-indentation.

La courbe montre une hystérésis entre les cycles de la charge et de la décharge. Cette ci résulte du fait que le dépôt se déforme sous la charge de façon élastique et plastique tandis qu'il reste déformé de façon plastique quand la charge est enlevée. Par conséquent, la courbe de la décharge permet de déduire des propriétés élastiques. Le module relatif E_{rel} , dans lequel A est l'aire de projection d'indentation sur la surface de dépôt, peut être trouvée par la relation suivante:

$$\frac{dF}{dd} = \frac{2.E_{ref}.\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} \quad (4)$$

Ce module s'exprime par les modules de Young et de Poisson du matériau du dépôt et du matériau d'indentation de la façon suivante:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (5)$$

Les modules de Young et de Poisson du diamant sont égaux, respectivement, $E_i=1050$ GPa et $\nu_i = 0,3$. Un appareil de nano-indentation est commercialisé, par la société *Nano Instruments* (Knoxville, Tennessee, U.S.A.) [35].

La surface de contact projetée « A » est déterminée à partir de la profondeur « h_c » et la géométrie de l'indenteur. La profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale est exprimée comme $h_c = h_{max} - h_s$ où h_s est la contribution de la déformation élastique (Cf. **Figure. II.9**). Celle-ci varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par :

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (6)$$

Où ε est une constante géométrique de l'indenteur et vaut 1 dans le cas d'un indenteur cylindrique et 0,72 dans le cas d'un indenteur conique. Toutes les autres géométries prennent des valeurs comprises entre 0,72 et 1. La dureté se calcule à partir de la profondeur de contact, h_c déterminée à l'aide de la raideur S [35].

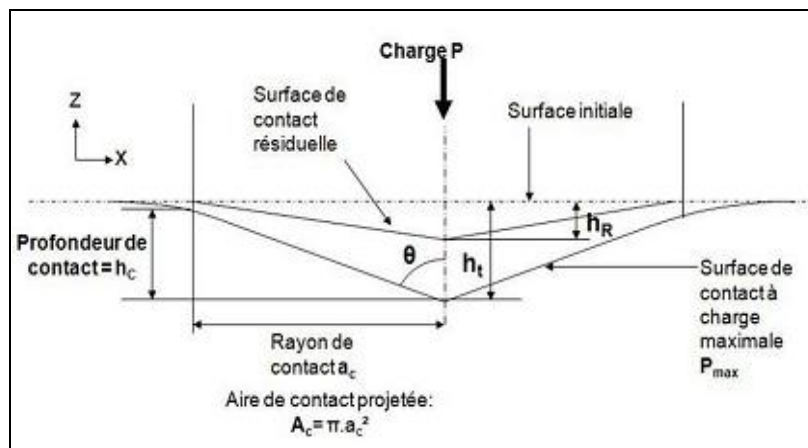


Figure. II.10 : Schéma d'une indentation à l'aide d'un indenteur conique de demi-angle θ [35].

II.2.4. Microscopie optique:

Le microscope optique est connu depuis des siècles et son principe est décrit dans plusieurs manuels. Le microscope est souvent appliqué pour observer les sections longitudinales des dépôts. La préparation de la section d'un dépôt est typiquement composée des étapes suivantes :

- L'imprégnation d'échantillon (surtout s'il est poreux et fragile) à l'aide d'une résine à faible viscosité ;
- La préparation d'une section à l'aide d'une scie diamantée ;
- L'enrobage de l'échantillon sélectionné dans une résine sous vide ;
- Le polissage de la surface de l'échantillon, effectué :
 - Initialement avec le papier SiC (qualité 120 à 1200) ;
 - Ensuite avec une suspension de grains du diamant (de taille de 6 à 3 μ m).
- Il est important que la force d'appui du disque de polissage sur la surface polie ne soit pas trop importante afin d'éviter l'arrachement des grains de l'échantillon.



Figure II.11: Image d'un microscope optique.

Une bonne préparation métallographique est difficile à réaliser, car on ne peut pas jamais être sûr, si les éléments de la structure observée sont intrinsèques au dépôt ou plutôt des artefacts induits lors de la préparation [35].

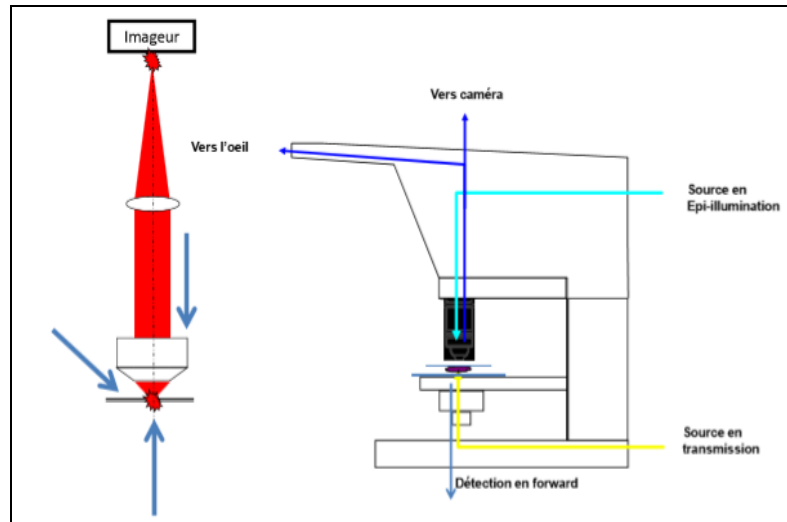


Figure II.12: Principe de fonctionnement d'un microscope optique [39].

II.2.5. Caractérisations électrochimiques

Les appareillages qui permettent d'étudier les processus électrochimiques ont une importance primordiale puisqu'elles sont capables de contrôler et mesurer les potentiels et/ou les courants électriques sur une interface électrochimique. Nous avons effectué le travail sur une cellule électrochimique à trois électrodes: Electrode de travail, de référence et contre électrode. [40].

Or les essais se font dans un milieu artificiel dont la composition est mentionnée dans le **Tableau II.2**. La cellule électrochimique à double paroi est maintenue, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté, à une température constante et définie à 37°C.

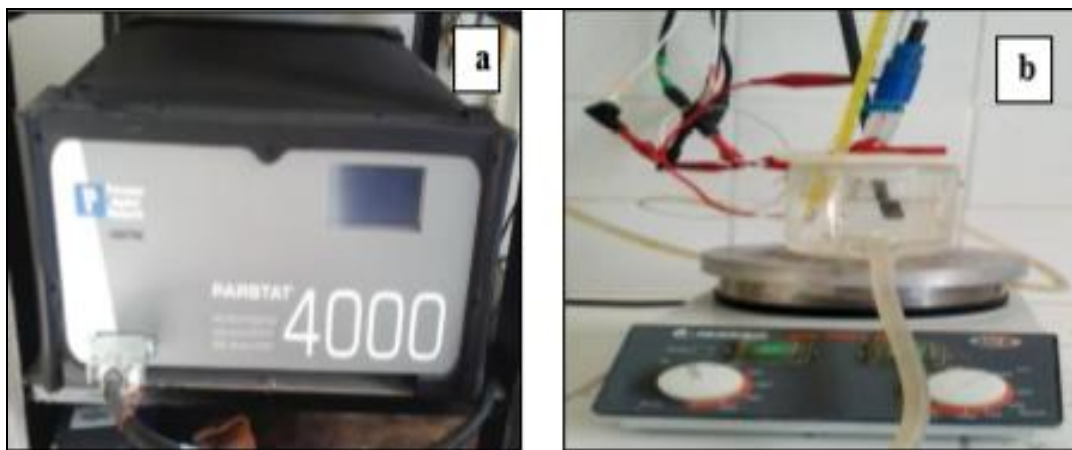


Figure II.13 : Représentation schématique d'une cellule à trois électrodes [41].

Pour étudier le comportement électrochimique des couches déposées, nous avons effectué le processus ci-dessus afin de calculer:

- **Le taux de corrosion** qui est établi par des mesures de la masse d'échantillon avant l'exposition au liquide corrosif et après. Le taux de corrosion s'exprime en [μ m/an], c.-à-d. l'épaisseur du matériau corrodé sur 1 an d'exposition. Il convient également de spécifier:
 - la durée d'exposition;
 - l'aire de la surface exposée;
 - la densité du matériau [35].
- **Le courant de corrosion** Il est déterminé graphiquement à partir de courbe $\log i = f(E)$, et exprimé en intensité, l'unité de mesure est l'A/cm².

On peut le mesurer à l'aide d'une cellule électrochimique (Cf. **Figure II.13**) équipée avec une électrode de référence (calomel ou hydrogène) et une électrode de travail qui polarise l'échantillon testé. Ces électrodes sont polarisées par un potentiostat. Le principe de manipulation consiste à balayer le potentiel de l'électrode de travail de -30 mV à +30mV et à enregistrer le courant de corrosion. Une bonne résistance à la corrosion caractérise les matériaux à petit courant de corrosion [35].

- **Résistance de polarisation**, aucune condition cinétique particulière n'est requise pour déterminer la résistance de polarisation qui est déterminée à partir de la courbe $E=f(i)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon à $\pm 50mV$ (Cf. **Figure II.10**).

La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est Ω/ cm^2 .

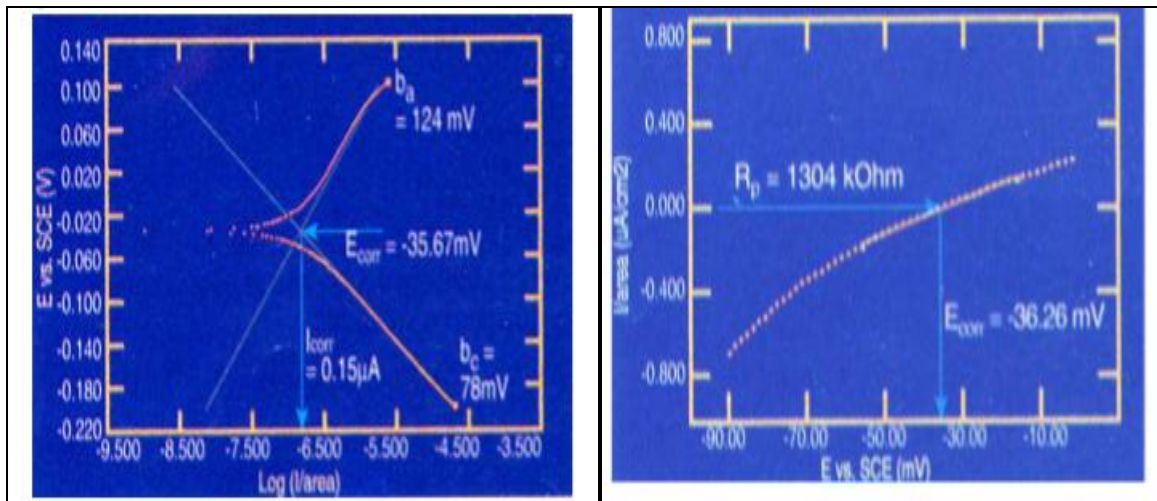


Figure II.14 :a) Détermination de l'intensité du courant b) Détermination de la résistance de polarisation

[41].

Définition d'un électrolyte: c'est une solution contenant des espèces chimiques ioniques (solutés) et/ou des gaz dissous, tels que l'oxygène. Il est donc conducteur de l'électricité. On appelle espèces électro- chimiquement actives, des ions ou des molécules qui peuvent être réduits par des électrons [40].

Pour notre cas, on a choisis un électrolyte qui va simuler le milieu physiologique à savoir la solution de Ringer ayant un PH= 7 ainsi que les caractéristiques suivantes:

Tableau II.2 : Composition chimique de la solution de Ringer [37].

Composants	Quantités (g/l)
NaCl	8.50
KCl	0.25
CaCl ₂ 2H ₂ O	0.22
NaHCO ₃	0.15

Nous avons effectué des tests électrochimiques sur un acier inoxydable 316L avec et sans dépôt de TiO₂ par un appareillage électrochimique « *PARSTAT 4000* », constitué d'un *POTENTIOSTAT GALVANOSTAT* enchainé à un microordinateur au niveau de CDTA [37].

Chapitre III. Résultats et discussions

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons réalisé notre étude sur un procédé de dépôt type PVD, une attention particulière a été accordée à la polarisation du port substrat, permettant de modifier l'énergie des ions impliqués dans le processus de croissance du film. Ces travaux ont été réalisés sous différentes polarisations appliquées au substrat afin de mesurer leurs effets sur la microstructure, la morphologie et la composition des couches minces déposées.

L'étude sur les couches minces élaborées par PVD réactive a également nécessité l'optimisation de plusieurs paramètres du procédé tels que la pression, la composition du mélange gazeux ainsi que les paramètres de l'alimentation électrique en l'occurrence l'intensité du courant de décharge en pulvérisation magnétron DC ainsi que la durée d'impulsion.

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe "Milieux ionisés et Laser" du Centre de Recherches de Développement des Technologies Avancées "CDTA", il cible particulièrement l'étude primaire de la synthèse de TiO_2 obtenu par des procédés physiques de pulvérisation cathodique magnétron (PCM). Les liens entre les propriétés des films et les paramètres de synthèse seront présentés dans ce qui suit.

Après avoir présenté les techniques expérimentales d'élaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 , nous allons présenter et commenter dans le chapitre I les résultats obtenus par les diverses techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ce mémoire. En tenant compte de l'effet de la polarisation sur les propriétés microstructurales, mécaniques et électrochimiques.

III.1. composition et environnement chimique des couches

Sur les spectres EDX de la **Figure III.1**, nous observons la présence des éléments constitutifs de substrats: Ni, Cr, Mn, Fe, C, ainsi que le Ti de la cible et l'oxygène (gaz réactif).

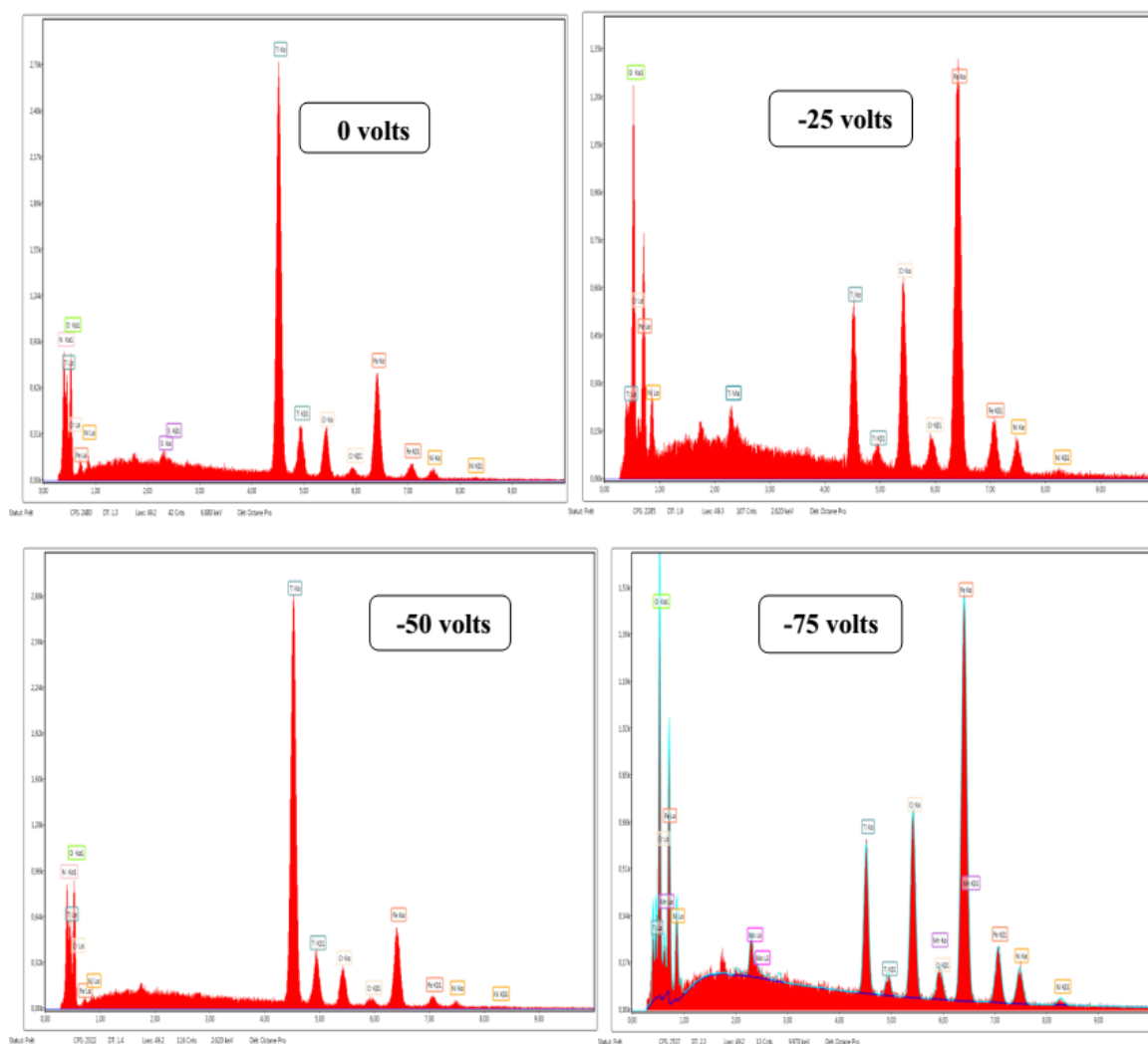


Figure III.1. Spectre EDX des couches de TiO_2

Les spectres EDX révèlent la présence des dépôts du titane (Ti) de la cible et le gaz réactif (O_2). La faible épaisseur des dépôts a permis de détecter la présence des éléments constituant le substrat (Fe, Cr, Ni). Dues aux irrégularités et les faibles épaisseurs des couches de TiO_2 , les analyses quantitatives obtenues se retrouvent paradoxales par rapport à la théorie, des proportions des oxydes de Cr_3O_2 et le Fe_3O_2 sont de l'ordre de 16% et 60 %, et ce pour des polarisations de 0V et -75V respectivement (*Cf. Tableau III.3*) [10].

Tableau III.1: Les teneurs des oxydes dans les dépôts

Element	% massique	% molaire	% erreur	Intensité totale
Pour 0 Volt				
TiO₂	10.35	17.23	4.86	134.27
Cr₂O₃	16.06	14.06	4.64	167.54
Fe₂O₃	64.3	53.56	3.4	405.9
Pour -25 Volt				
TiO₂	49.11	61.96	2.68	635.78
Cr₂O₃	8.26	5.48	5.87	81.85
Fe₂O₃	29.39	18.55	4.25	195.48
Pour -50 Volt				
TiO₂	58.65	71.79	2.58	760.87
Cr₂O₃	7.75	4.99	6.42	75.92
Fe₂O₃	24.6	15.07	4.46	163.76
Pour -75 Volt				
TiO₂	9.47	15.63	5.08	126.95
Cr₂O₃	16.23	14.08	4.66	174.29
Fe₂O₃	62.91	51.92	3.41	409.45

III.2. Propriétés microstructurales des films

La diffraction des rayons X a été utilisée, afin d'identifier les phases cristallines et calculer la taille des cristaux constituant les couches minces de TiO₂ déposées. L'étude cristallographique au rayon X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un Diffractogramme de marque *BRUKER AXE D8 ADVANCE*. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre dont les conditions de travail présentent une intensité de l'ordre de $I = 30$ mA et une tension de $V = 40$ KV, la radiation est de type $K\gamma$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54056$ Å, avec une puissance de 2200 W.

Nous avons suivi l'évolution structurale des couches minces de TiO₂ en fonction de la polarisation. La **Figure III.2** illustre les spectres de RX obtenus à différentes polarisations des substrats. Ils mettent en évidence l'influence de la polarisation sur les pics obtenus. On assiste à la présence de plusieurs raies de diffraction situées à $2\theta(^{\circ})$: 25.35, 38.64, 48.14 et 76.22. Ces pics correspondent aux plans (101), (112), (200), (530) respectivement, attribués à la phase anatase de structure tétragonale.

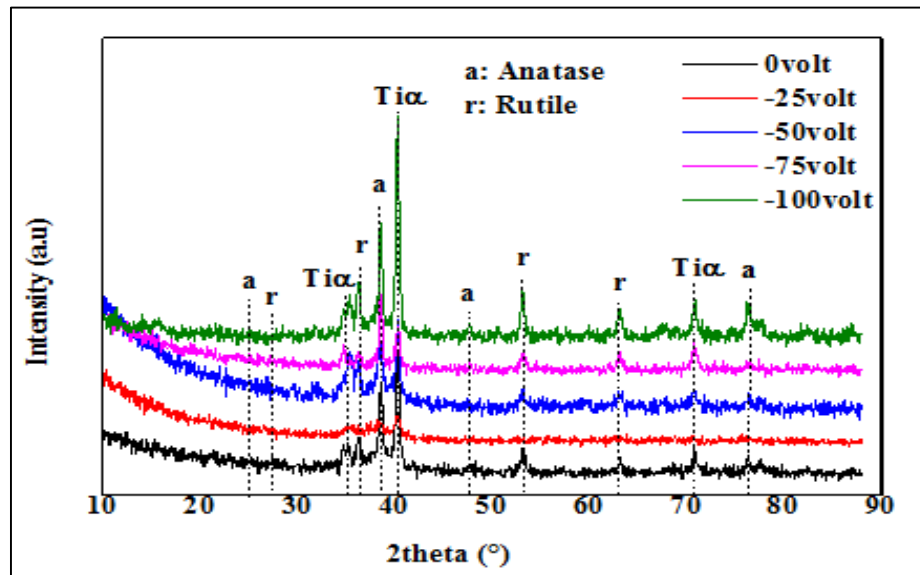


Figure III.2: Diffractogrammes des couches de TiO_2 avec une polarisation du substrat.

Concernant les raies exhibant un angle 2θ associé aux valeurs 27.43, 36.08, 54.6 et 62.80 ($^\circ$), elles sont attribuées aux plans (110), (101), (211) et (002), correspondant à la phase rutile, de structure tétragonale. Nous remarquons aussi la présence de plusieurs raies bien définies, justifiant la bonne cristallisation du matériau. Quant à l'analyse spectrale des couches déposées sans polarisation du substrat (0Volt), il a été observé la présence des pics caractéristiques de l'anatase.

Lorsqu'on augmente la polarisation, une stabilité bien marquante de la même phase avec les mêmes pics. Nous remarquons que la direction privilégiée de la croissance de TiO_2 anatase se fait selon le plan (112). Au-delà de la polarisation (-50Volt), on a la coexistence des deux phases définies par les structures anatase et rutile, leurs orientation préférentielle est celle de la même famille (112). Les diffractogrammes DRX de ces films avaient illustré des mélanges anatase/rutile dont la phase rutile est dominante à haute puissance.

Comparativement à d'autres travaux, ceux présentés par exemple par Makaoui Karim [16], et dans des conditions de travail bien différentes: puissance de 300 W et polarisation de -50 Volts, il a trouvé que l'augmentation de la polarisation favorise la présence de la phase rutile; tout en constatant que la phase rutile est plus dominante que la phase anatase. A une tension de l'ordre de -75 Volt, il a confirmé que seuls les pics de la phase rutile sont identifiés.

De même, les chercheurs J. Čyviene et col [42] ont réalisé des dépôts de TiO_2 par pulvérisation magnétron DC sous une puissance de 400 W, une distance interélectrode de 3 cm et une pression d'oxygène de 2.4 Pa. Ils ont enregistré qu'au fur et à mesure que la polarisation augmente de 0 Volt à 150 Volt, la phase rutile devient prédominante en présence de la phase anatase.

Dans le cadre de notre étude, le dioxyde de titane (TiO₂) est composé de deux formes allotropiques (anatase et rutile), sous une puissance de 250W, une pression de 20 mTorr. On notera que pour la polarisation de -50 Volt, on a obtenu une meilleure cristallisation des films par la technique de dépôt, dont les espèces ont des énergies plus élevées durant la croissance du film.

III.3. Détermination de la taille des grains

Les spectres de rayons X réalisés sur les échantillons polarisés à différentes tensions (0 volt, -25 volt, -50 volt, -75 volt et -100 volt) ont montré un taux considérable de cristallinité. De plus, une différence importante de cristallisation est observée. Ces spectres ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano cristaux du dioxyde de titane. La taille des grains est calculée à partir de l'équation de Debye Scherrer.

$$D = \frac{0.94 \lambda}{B \cos\theta}$$

Où : D est la taille des grains ([D] = nm), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (Cf. **Figure III.3**) et θ est la position du pic considéré. Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

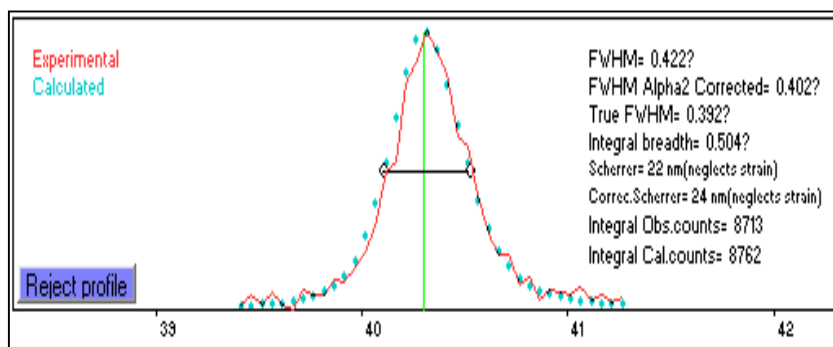


Figure III.3: Spectre indiquant l'estimation de la largeur à mi-hauteur.

Le **Tableau III.2** présente les différentes tailles calculées pour différentes polarisations. Nous constatons que la taille des nanoparticules de TiO₂ diminue en fonction de la polarisation à une valeur 17nm pour la polarisation -50 Volt; Cette dernière est due à la vitesse assez élevée de germination, relativement à celle de croissance. Ce phénomène est du probablement à l'accélération des cations de titane (Ti⁺⁴) vers le substrat, ce qui a mené par conséquent à une polarisation significative donc la formation des germes de TiO₂ dans toutes les directions de substrats par conséquent donne des grains fins.

Tableau III.2: Les tailles des cristallites des couches de TiO₂ en fonction de la tension (V).

Echantillon	Tension(V)	Phase	Plan (hkl)	d _{hkl} (Å)	D (nm)
Ech 1	0	Anatase	101	2.33194	25
Ech 2	-25	Anatase	101	2.33194	18
Ech 3	-50	Anatase	101	2.33194	17
Ech 4	-75	Anatase	101	2.33194	25
Ech 5	-100	Anatase	101	2.33194	24

III.4.Morphologie et densité des couches obtenues

Les observations par microscopie électronique à balayage ont été effectuées aux niveaux des surfaces et sections des films élaborés déjà précédemment. Ces micrographies (*Cf. Figure III.4*) révèlent différentes morphologies en fonction de la polarisation.

Pour des tensions de 0Volt et -25Volt, les surfaces des dépôts ont montré une structure granulaire avec des reliefs bien apparents. Par ailleurs, et dans des conditions de polarisation plus élevées à savoir -50Volt, -75Volt et -100Volt, les surfaces paraissent uniformes et plus dense présentant une microstructure plus fine dont la taille des grains est de l'ordre de 17nm. (*Cf. Tableau.III.2*).

Pour des tensions de polarisation de 0 Volt à -25 Volt, les images des sections permettent d'observer une microstructure tubulaire (*Cf. Figure III.4*). Ces tubes sont peu visibles sur la section du film déposé à -25 Volt à cause du grossissement. On observe un changement primordial pour des tensions appliquées de -50 Volt, -75 Volt et -100 Volt.

La structure tubulaire n'est plus observée sur les profils des trois films par contre on remarque une structure épaisse et cohérente, ceci est lié à l'effet de polarisation et le taux d'ionisation de titane.

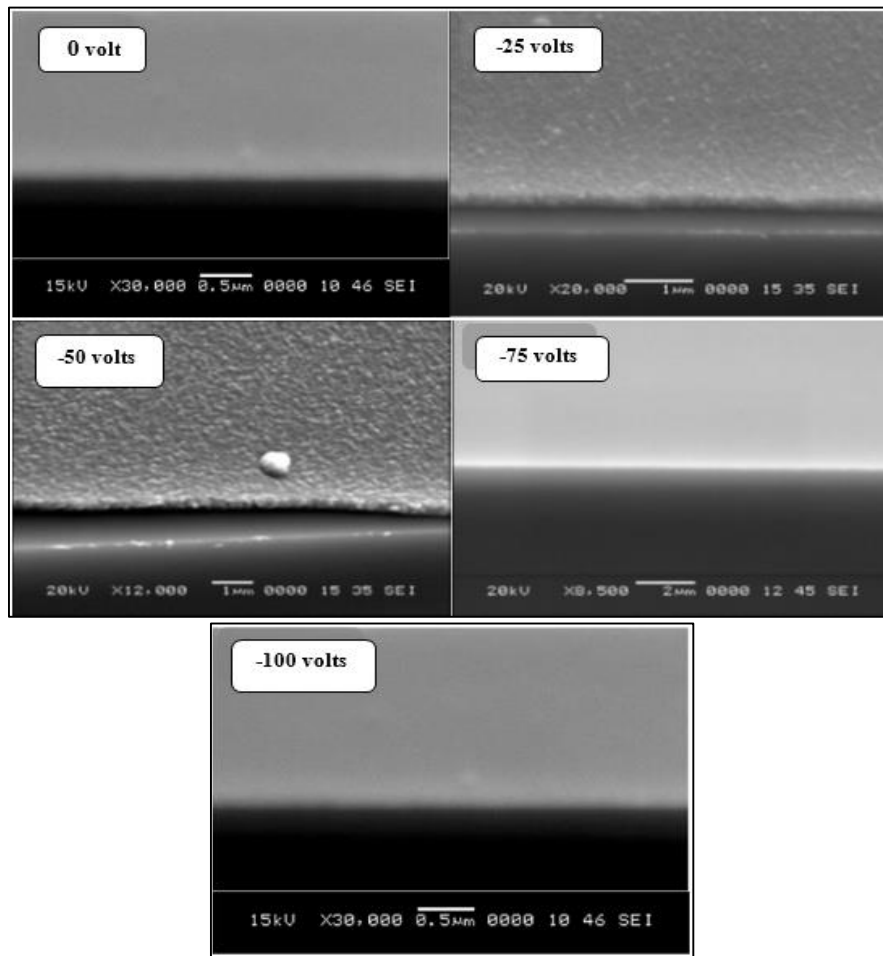


Figure III.4: Effet de la polarisation du substrat sur la morphologie des couches minces de TiO_2 .

J. Čyviene et col [42] ont montré que quelque soit la polarisation appliquée la méthode donne une structure colonnaire des couches minces.

Cependant, les structures sont de type anatase/rutile, la polarisation avec une grande tension permettrait a priori d'uniformiser et densifier les dépôts avec un minimum de porosités; grâce au taux d'ionisation de titane donnant Ti^{+4} plus élevé et un substrat assez polarisé (plus négatif à -50Volt, -75Volt et -100Volt), une attraction flagrante des espèces ($\text{Ti}^{+4} + \text{O}_2$) a été engendrée, ce qui conduit par conséquent à une augmentation de la vitesse de croissance de dépôt inerte de défauts, avec une répartition homogène des germes à travers tout la surface. Ces mêmes auteurs [42] ont trouvé que cette densité a fait diminuer la rugosité au cours de l'augmentation de polarisation de 0Volt à -150Volt.

La phase rutile avec une densité $\rho = 4,27$, se transforme en anatase ayant une densité moins élevée $\rho = 3,90$, cette transition de phase (anatase/rutile), attestée sur les spectres DRX peut aussi être corrélée à la densification de la couche lors de la croissance sous tension.

Makaoui Karim [16] a expliqué ce changement par l'augmentation de la tension de polarisation qui est en effet accompagné d'une évolution de la morphologie des couches minces.

D'après ces observations obtenues par le MEB, on constate que la croissance d'épaisseur est proportionnelle à la tension de polarisation.

Tableau III.3: Les épaisseurs des couches minces de TiO₂ en fonction de la polarisation

Polarisation appliquée (volt)	Epaisseur (nm) ±30
0	213
-25	262.1
-50	333.33
-75	1021
-100	323

En se référant au **Tableau III. 3**, il a été montré que l'épaisseur des couches de TiO₂ dépend fortement de la polarisation appliquée, ainsi pour un substrat polarisé (0 volt), il est de l'ordre de 213 nm puis il augmente jusqu'à une valeur de 1021 nm (-75 volt).

III.5. Propriétés mécaniques des couches de TiO₂

Nous caractérisons un film d'oxyde de titane (TiO₂) déposé sur un acier inoxydable 316L, par indentation instrumentée à l'aide d'un indenteur de type *Berkovich* et de géométrie pyramidale à base triangulaire. Les conditions de travail sont une force de 3 mN avec une vitesse charge et décharge de 6 mN/min.

Ces essais expérimentaux, couplés à un système d'acquisition qui enregistre les différents paramètres permettant l'identification des propriétés mécaniques du film d'oxyde. Nous notons que le contact entre l'indenteur et le film est supposé sans frottement.

La **Figure III.5** illustre l'évolution de la pénétration en fonction de la force appliquée au cours d'un cycle charge et décharge. 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.

Pendant l'essai, la courbe effort-pénétration obtenue présente une boucle d'hystérésis dont elle se compose de deux phases consécutives : une montée correspond au chargement et 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.

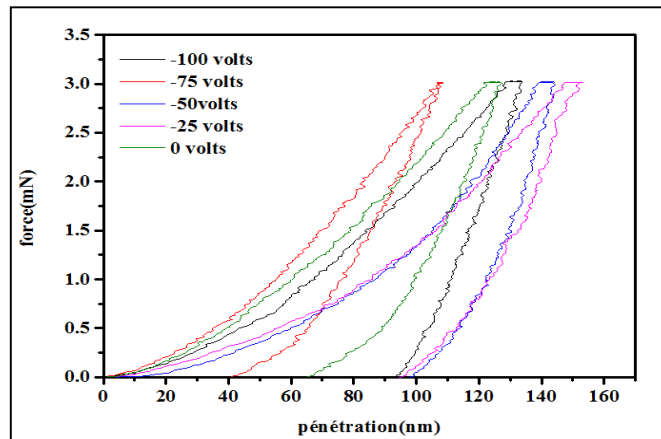


Figure III.5: Courbes de pénétration d'indenteur dans les couches minces à différentes polarisations.

Le cycle est défini comme suit: la charge évolue jusqu'à une valeur de l'ordre de $P_{max} = 3mN$ puis elle s'abaisse progressivement jusqu'à $P=0mN$, la déformation plastique résiduelle ainsi enregistrée est déterminée pour une profondeur h_p (profondeur de l'empreinte).

La **Figure III.5** confirme la résistance des couches déposées aux contraintes mécaniques. Les couches minces de TiO_2 qui sont déposées à $-75V$ et $-100V$ présentent une pénétration de l'indenteur au sein de la couche moins profonde que les couches déposées à $0V$, $-25V$ et $-50V$.

Tableau III.4 : Pénétrations d'indenteur dans les couches minces élaborées à différentes polarisations.

Polarisation(V)	Profondeur (nm)
0	126.68
-25	138.71
-50	129.61
-75	110.22
-100	132.16

D'après la littérature, au fur et à mesure que la polarisation augmente, la profondeur de pénétration des couches déposées diminue proportionnellement à des valeurs jusqu'à 110.22 nm comme illustré dans le **Tableau III.4**, en revanche, et comparativement à notre étude, il a été enregistré une dispersion quant à cette évolution.

Il est bien indispensable de corrélérer les propriétés mécaniques et microstructurales, ceci dit qu'en raison de la présence des phases rutilles de type TiO_2 , plus denses et homogènes et réparties uniformément au niveau de la couche, les propriétés mécaniques telles que le module de Young et la dureté deviennent extrêmement importantes (Cf. **Tableau III.5**).

Tableau III.5: Evolution de la dureté et du module de Young des couches de TiO_2 en fonction de la polarisation.

Polarisation(V)	Dureté(H) (GPa)	Module de Young(E) (GPa)	HV (Vickers)
0	11.696	172.31	1083.2
-25	10.293	133.53	953.28
-50	9.583	174.94	887.56
-75	20.346	185.69	1691.5
-100	11.79	168.5	1091.9

La détermination de la dureté s'effectue à partir du déplacement du pénétrateur lors d'un cycle charge décharge (Cf. **Figure. II.10**). La mesure de la force en fonction de la pénétration, durant la mise en charge et la décharge, permet de déterminer la dureté et le module d'élasticité du matériau. On constate clairement l'effet de la polarisation négative sur le substrat; ou on a une augmentation du module de Young et la dureté.

A. Bendavid [43] a montré que la dureté augmente avec la polarisation du substrat. Les valeurs de la dureté sont comprises entre 11,5 et 18,5 GPa pour des polarisations allant de 0V jusqu'à -400V; cette augmentation s'explique par les énergies fortes des ions qui bombardent le substrat.

Dans notre travail tous les films de TiO_2 montrent une forte dureté et un module d'Young important qui varient respectivement de 9.58 à 20.34 GPa et de 172.31 à 185.69 GPa. Les valeurs de module de Young sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par différentes études (Voir **Tableau III.6**).

C. Siad et col [44] ont affirmé que les mesures de la dureté sur les différents revêtements électrodéposés, ont révélé une bonne dureté, qui augmente de 273(HV) jusqu'à 400 (HV) au fur et à mesure que la concentration de particules solides TiO_2 augmente.

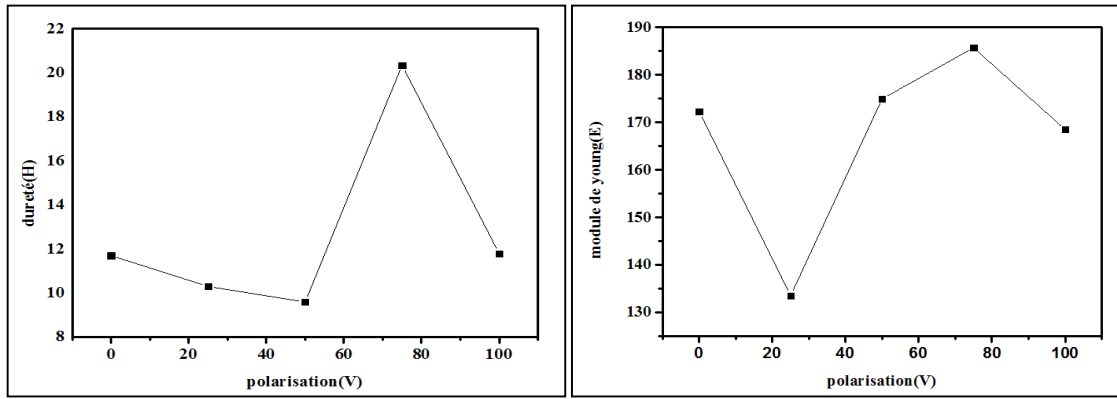


Figure III.6: Courbe d'évolution du module de Young et de la dureté des couches de TiO₂ en fonction de la polarisation.

La **Figure III.6** présente les évolutions de module de Young et la dureté en fonction de la polarisation appliquée. Cette évolution est expliquée par l'attraction maximale des cations de Ti⁴⁺ + O₂ au substrat. Vu que le taux de germination est très élevé, ceci a engendré une finesse remarquable de la structure cristalline rutile, cependant, la taille des cristallites a été trouvée inversement proportionnelle à la dureté et le module de Young. La loi de Hall Petch confirme cette corrélation de Propriétés- Structures selon la formule suivante:

$$Re_{0,2} = \sigma_e + kd^{-1/2}$$

Il est indispensable de signaler qu'il avait une déstabilisation quant au fonctionnement des appareils, ce qui a perturbé les mesures à faibles profondeurs et empêché la convergence des courbes vers des valeurs souhaitables.

Tableau: III.6: Propriétés mécaniques dureté et module d'Young pour des couches de TiO₂ et pour l'os ou les dents.

Etude	Dureté(GPa)	Module de Young(GPa)
	TiO ₂	
Notre étude	9.58-20.34	133.53-185.69
K. Kamilia	8.7-11.4	170-177
Li-Chin Chuang	5-8	157-166
	Os	
(Os trabiculaire) Jae- Young Rho	5.1-7.5	20-26.6
	Dents	
M. Elfallah	6.4	120
SF. Chuang	6.29	200

Evolution de la limite d'élasticité R_e

La dureté Vickers est reliée aux caractéristiques contrainte-déformation du matériau. Il y a une relation entre la dureté Vickers et la limite d'élasticité R_e selon la loi suivante [45]:

$$Hv = CR_e$$

Avec $C = 0,29$ ou $0,3$

Tableau III.7: Evolution de la limite d'élasticité R_e en fonction de la polarisation du substrat.

Polarisation(V)	Dureté(H) (GPa)	La limite d'élasticité (GPa)
0	11.696	39
-25	10.293	34.31
-50	9.583	31.94
-75	20.346	67.82
-100	11.79	39.30

Le **Tableau III.7** illustre l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la polarisation appliquée au substrat. Cependant, nous constatons une nette augmentation de la résistance à l'usure suivant la variation de la polarisation. Cette augmentation s'observe clairement pour les valeurs suivantes: -75 volt et -100 volt. Néanmoins, il y a un retardement de déformation plastique (ϵ_p) qui est observé, ce dernier est induit par les tensions appliquées qui empêchent le dépassement local de la limite d'élasticité conduisant à la rupture du matériau.

III.6. Propriétés électrochimiques des couches

Pour étudier le comportement électrochimique, on a besoin d'un appareillage qui permet de contrôler et mesurer les potentiels et les courants électriques sur une interface électrochimique. On utilise une cellule électrochimique à trois électrodes: électrode de travail, de référence et contre électrode (ou électrode auxiliaire). Ce processus est effectué dans un milieu physiologique (*solution de Ringer*) pour une température de 37°C et pendant une immersion de 24 heures.

III.6.1. Les paramètres électrochimiques

Afin de calculer les paramètres électrochimiques, nous traçons la courbe $E=f(\log(I))$ dans un repère semi-logarithmique, nous mettons en évidence des droites correspondant à η_a et η_c dont les

pentés sont β_a et β_c . En descendant le demi plan (E, I_c) sur le demi plan (E, I_a), et nous obtenons l'intersection des droites Tafel donnant I_{corr} et E_{corr} .

III.6.2. Courbes de potentiel- densité de courant

La **Figure III.7** présente les courbes de polarisation potentiodynamiques $\text{Log } I=f(E)$, relatives aux échantillons étudiés; l'acier 316L (référence) et les échantillons (dépôts de TiO_2 sur l'acier 316L). L'examen de ces courbes de polarisation $\text{log } I=f(E)$ de la figure ci-dessous montre l'évolution du courant en fonction du potentiel de l'acier 316L revêtu et non revêtu.

Les courbes de polarisation montrent clairement, qu'il a par rapport l'acier non revêtu, une hystérésis positive, signe que le film d'oxyde n'est pas stable comme les polarisations 0 volt et -50 volt, par contre on observe néanmoins une légère hystérésis négative pour la polarisation -25 volt.

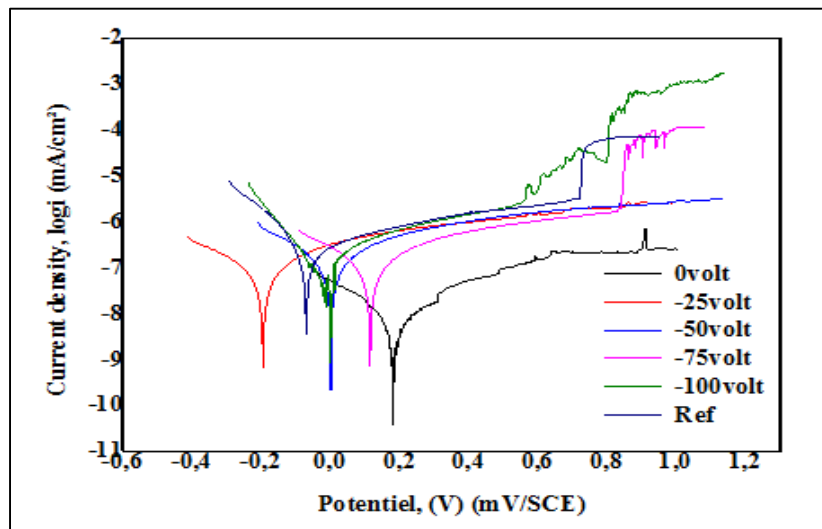


Figure III.7: Effet de la polarisation du substrat sur les courbes de polarisation de l'acier inoxydable revêtu et non revêtu.

Ces derniers correspondent aux densités de courant les plus faibles accompagnés d'une variation cathodique de leurs potentiel de corrosion. Nous remarquons qu'il y a un accroissement du potentiel de corrosion au cours de l'évolution allant de -197.207mV pour -50 volt jusqu'à -14.793mV pour -100 volt; la raison de ce décalage positif du à la présence des dépôts de TiO_2 , ce qui diminue l'effet corrosif de l'acier inoxydable 316L. Or la résistance à la corrosion augmente avec l'accroissement de la polarisation du substrat. Des travaux antérieurs réalisés par C.X.Shan et col [46] et H.Yun et col [47] ont prouvé que l'accroissement des dépôts de TiO_2 engendre une bonne résistance à la corrosion, et par conséquent, une excellente protection de l'acier inoxydable (316L).

III.6.3.Taux de corrosion

La Figure ci-dessous illustre la variation de taux de corrosion en fonction de la polarisation appliquée sur le substrat.

Vu que le taux de corrosion de l'acier 316L sans revêtement est de l'ordre de 0.498 mm/an, cette valeur est diminuée d'une polarisation à une autre jusqu'à la valeur de 0.201 mm/an pour -50 volts.

En effet, les couches ayant une forte polarisation sont plus protectrices que celle de l'acier non revêtu, cette différence est engendrée par l'uniformité, la densité importante et l'épaisseur de la couche obtenue.

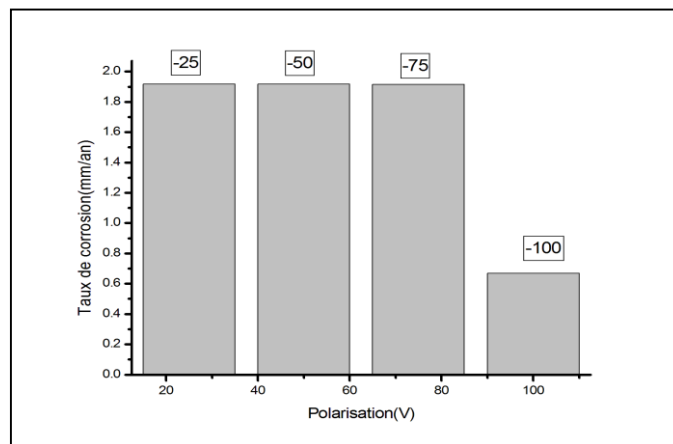


Figure III.8 : Le taux de corrosion en fonction de la polarisation.

La diminution remarquable du taux de corrosion des échantillons revêtus en TiO₂ provoque un abaissement des densités de courant. Or la diminution du taux de corrosion est traduite par la forte présence de la structure cristalline (rutile) aux valeurs importantes de polarisation du substrat comme elles sont présentées suivant les résultats de DRX concernant la polarisation -75volts.

III.6.4.La résistance de polarisation

Le principe de mesure la résistance de polarisation consiste à tracer les courbes intensité-potentiel au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon. La mesure de la pente au voisinage du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} [\Omega \cdot cm^2]$$

La théorie électrochimique montre qu'en première approximation, cette résistance de polarisation (R_p) est inversement proportionnelle au courant de corrosion I_{corr}.

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

Tableau III.8: Les paramètres électrochimiques de la corrosion des alliages étudiés dans le milieu corporel (solution Ringer), à 37°C.

Echantillons	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (MOhm)
Acier réf	-311.613	80.490	833.124	155.812	0.708
0 v	-53.607	13.716	357.441	306.201	5.221
-25 v	-195.207	34.559	939.366	788.870	5.387
-50 v	-195.207	46.350	939.366	788.870	4.016
-75 v	-127.208	47.742	743.348	536.586	2.432
-100 v	-14.763	84.964	230.807	145.924	0.458

Le tableau au-dessus regroupe tous les résultats des paramètres de corrosion qui sont utilisées pour calculer la résistance de polarisation (I_{corr} , β_a et β_c) aux différentes polarisations.

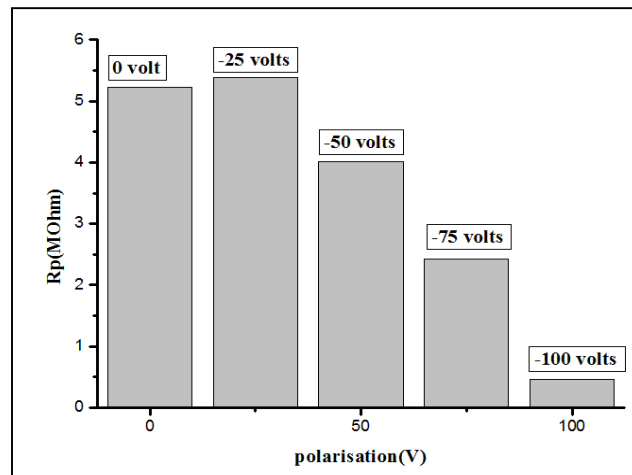


Figure III.9: La résistance à la polarisation en fonction de la polarisation du substrat.

Sur la figure précédente, on observe une croissance de R_p en fonction de polarisation du substrat; or il existe une relation de proportionnalité de l'acier 316L sans revêtement $R_p=0.708$ MOhm et le substrat revêtus avec une différence de potentiel 0 volt et -25 volts les résistances à la corrosion R_p sont respectivement 5.221 MOhm et 5.387 MOhm, en général, il y a une continuité de proportionnalité mais on observe l'inverse; pour -50 volts, -75 volts et -100 volts on remarque la décroissance à cause de quelques raisons (les raisons sont mentionné au début de **chapitre III**)

Cette augmentation de résistance due à la morphologie et la structure des couches déposées ; c'est-à-dire lorsqu'on augmente la polarisation la densité accroît et la rugosité diminue. Ces dernières sont assurées par le taux de bombardement de substrat et qui donne une grande vitesse de

germination donc la formation de la phase rutile avec des grains très fins et homogènes. Cette phase qui est inerte à la température ambiante.

III.7. Microscopie optique (avant et après les tests électrochimiques)

La **Figure III.10** montre les micrographies optiques de l'état de surface des différentes polarisations avant et après tests électrochimiques. Ces observations confirment bien le rôle protecteur de TiO_2 pour l'acier.

On observe que pour les polarisations de 0 Volt et -25 Volt il ya présence des petites piqûres. On constate que cette piqûration est traduite par la structure granulaire obtenue par MEB de ces deux couches. On remarque que les échantillons qui ont subi un revêtement sur le substrat n'ont pas été altérés par l'immersion dans la solution Ringer.

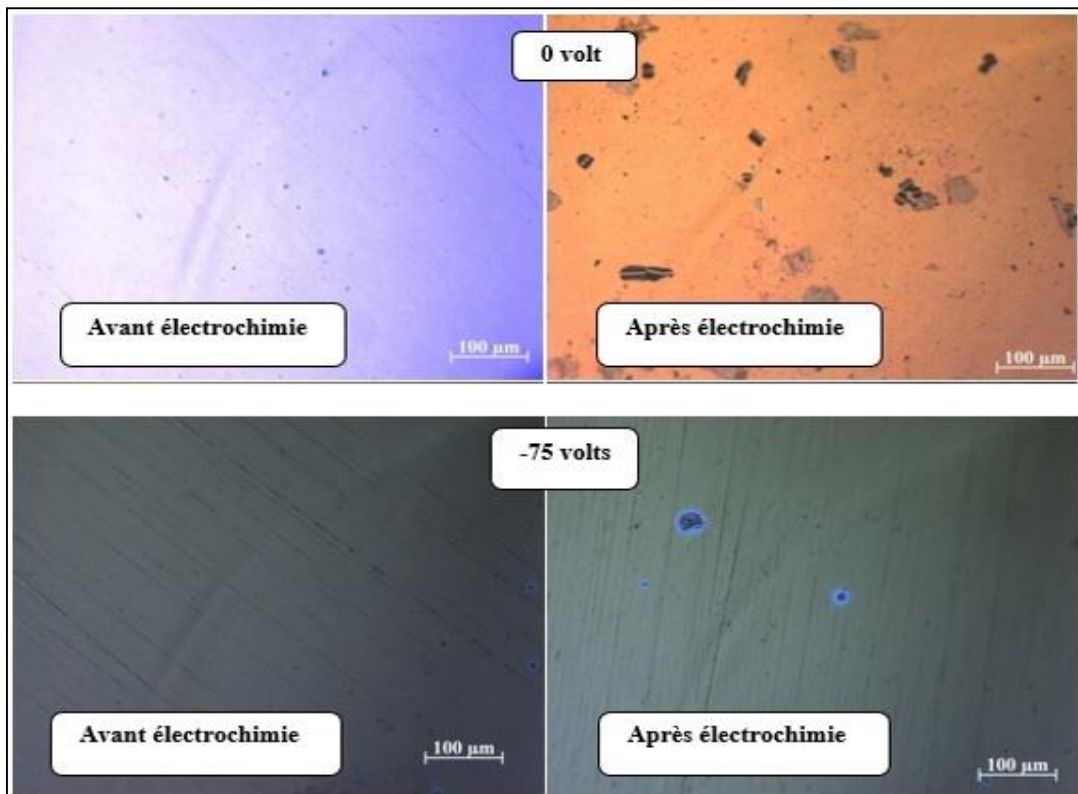


Figure III.10: Micrographies optiques des couches minces de TiO_2 élaborées à différentes polarisations (0 Volt, -75 Volts), avant et après le test électrochimique dans un milieu physiologique (solution Ringer) à 37°C , respectivement (Grossissement X20).

La **Figure III.10** montre globalement que les échantillons revêtus ne subissent aucune transformation dans le milieu physiologique. On peut conclure que les dépôts de TiO_2 jouent un rôle de couche protectrice sur l'acier inoxydable 316L de façon remarquable. Nous notons que le

dépôt de TiO_2 dans des conditions opératoires bien contrôlées pourrait améliorer sa résistance à la corrosion.

L'inertie et les propriétés importantes qu'on a expliquées après l'apparition de la phase rutile confirment qu'elle résiste à l'oxydation, à l'attaque de l'ammoniac ou le dioxyde de carbone, et les autres acides (qu'il soit gras, organiques ou inorganique faible). Ce comportement est intéressant pour améliorer la résistance à la corrosion dans les divers domaines avec des milieux agressifs.

Nous utilisons ces couches comme barrière de protection du métal massif (l'acier 316L) utilisé dans le corps humain (biomatériau) contre les fluides physiologiques, ou alors comme couche barrière pour éviter le relargage des composés toxiques de certains biomatériaux utilisés (comme par exemple le vanadium du TA6V4).

Conclusion & perspectives

L'aire de la technologie de dépôts PVD a pris naissance vers les années 30 du siècle passé. Cette étude a pour objectif d'élaborer par pulvérisation cathodique magnétron des couches minces de TiO₂ déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L. Nous avons également étudié l'influence de polarisation de ces derniers ainsi que les propriétés microstructurales, mécaniques et électrochimiques des couches minces de TiO₂. Afin d'améliorer les propriétés biologiques de nos dépôts.

Les revêtements à la surface des implants métalliques se sont révélés une stratégie efficace pour réduire les problèmes de relargage. Ces revêtements, en plus d'augmenter la résistance à la corrosion du dispositif, ils assurent les performances biologiques.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont de façon générale d'une grande importance dans le domaine des biomatériaux :

Les analyses quantitatives obtenues par EDX montrent que la teneur élevée de TiO₂ (58.65 %) est mise en évidence à la polarisation -50volts.

L'analyse par diffraction X des couches minces élaborées sous une faible tension de polarisation 0volt et -25volt, montre que les couches minces se cristallisent dans la structure anatase et rutile avec la prédominance de l'anatase. Nous remarquons une évolution des intensités des différents pics de diffraction en fonction de l'augmentation de polarisation jusqu'à -100volts au fur à mesure on observe la supériorité de la phase rutile. Nous constatons d'une part la diminution de la taille des grains.

Les observations au MEB des surfaces des dépôts montrent une structure granulaire avec des reliefs bien apparents. Par ailleurs, et dans des conditions de polarisation plus élevées à savoir -50Volt, -75Volt et -100Volt, les surfaces paraissent uniformes et plus dense présentant une microstructure plus fine dont la taille des grains est de l'ordre de 17nm à -75 Volts. On constate qu'une grande polarisation permettrait a priori d'uniformiser, densifier et augmenter l'épaisseur des dépôts (ils sont de l'ordre de 213 nm puis il augmente jusqu'à une valeur de 1021 nm à -75 Volt) avec un minimum de porosités; grâce au taux d'ionisation de titane donnant Ti⁺⁴ plus élevé et un substrat assez polarisé (plus négatif à -50Volts, -75Volts et -100Volts).

L'analyse des propriétés mécaniques par la technique de la nanoindentation des couches minces indique clairement l'effet de la polarisation négative sur le substrat; où tous les films de TiO₂

montrent une forte dureté et un module d'Young important qui varient respectivement de 9.58 à 20.34GPa et de 172.31 à 185.69GPa.

L'étude électrochimique des dépôts de TiO₂, a indiqué qu'il y a un accroissement de potentiel de corrosion au cours de l'évolution allant de -197.207 pour -50 volt jusqu' à -14.793 pour -100 volt; La raison du a la présence de dépôts de TiO₂, ce qui fait diminuer l'effet corrosif de l'acier inoxydable 316L, or la résistance à la corrosion augmente avec l'accroissement de la polarisation du substrat.

Actuellement notre objectif est d'avoir des meilleures propriétés des surfaces; nous poursuivons nos travaux sur le contrôle des méthodes d'élaborations qui gouvernent la croissance des couches. Pour cela nous avons vérifié la conformité des dépôts pour valider ou non la méthode PVD qu'a été utilisé dans ce travail.

L'élaboration de ce type d'échantillons est considéré comme perspectives d'avenir, il fera l'objet d'une étude en utilisant la photocatalyse, une étude en photoluminescence a donné déjà de bons résultats, ce qui élargi le spectre de la recherche dans le domaine des biomatériaux.

En conclusion, nous estimons qu'aujourd'hui, et grâce au développement des sciences et de la technologie, la majorité des patients pourrait avoir des implants biomédicaux, pour une durée longue, un prix raisonnable, et surtout assez perfectionnés.

Références bibliographiques :

- (1) D. F. Williams, Proc of a Consensus Conf. Of the Eur. Soc. For Biomater. Elsevier, New York 4 (1986).
- (2) D. F. Williams, J. Black, P. J. Doherty, Biomater.-Tissue Interfaces. Advances in Biomaterials. Elsevier, Amsterdam 10 (1992).
- (3) K. D. Jandt, Evolutions, Revolutions and Trends in Biomaterials Science – A Perspective. Advanced Engineering Materials, 9-12 (2007).
- (4) Rainer Schmidt; Comportement des matériaux dans les milieux biologiques ; presses polytechniques et universitaires romandes ; 2-88074-403-2 (1999).
- (5) LMCH et LTP/IMX, EPFL ; Biomatériaux ; Biocompatibilité et mouillabilité ; 2004.
- (6) S. Ge, *et al.* « Friction and wear behavior of nitrogen ion implanted UHMWPE against ZrO₂ ceramic. » *Wear* 255 (2003) 1069-1075.
- (7) D.E. Mac Donald *et al.* « Thermal and chemical modification of titanium-aluminum vanadium implant materials: effects on surface properties, glycoprotein adsorption, and MG63 cell attachment. » *Biomaterials* 25(2004) 3135-3146.
- (8) Dr Mark Richard Tatterton; Development of tissue engineered blood vessels using cell-seeded acellular porcine arterial scaffolds; September 2015.
- (9) Belmamouni Younes; Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de biocéramiques nanocomposites à base d'hydroxyapatite substituée en silicium / nanotubes de carbone multiparois ; le 06 décembre 2014
- (10) Ramona-Nicoleta BORȘA ; Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux ; Le 12 novembre 2008
- (11) Claire SAULOU «Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma», le 9 Décembre 2009
- (12) Ludovic Avril «Elaboration de revêtements sur acier inoxydable: simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique». le 4 décembre 2003
- (13) Indigo SA / NV Parc Artisanal de Cornimont 4141 Sprimont – Belgique ; ACIER INOX 304 – 304L – 316 – 316L utilisés dans les luminaires.
- (14) 9227 Centre Pointe Drive AK Steel Corporation West Chester, OH 45069.
- (15) Alain Galerie; Traitement de surface en phase vapeur, hermes science, 2-7462-0402-7(2002).
- (16) Karim Makaoui; Etude des propriétés de couches minces d'oxyde de titane déposées par procédés plasmas (PECVD, pulvérisation magnétron réactive DC et HPPMS);Avril 2012.

- (17) Simona Andrea JACOTA POPESCU; Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD : microstructure et biocompatibilité ; novembre 2008
- (18) Heider Dehdouh; Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration ; le : 20 / 10 /2009
- (19) Chetibi Loubna; Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type Hydroxyapatite/MWCNTs/TiO₂/Ti ; le: 13 /01 / 2014
- (20) Alain Bally ;Electronic properties of nano-crystalline Titanium dioxide thin films;1999
- (21) Mohamed Cherif Benachour ; Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ ; 2011
- (22) Simona Andreia JACOTA POPESCU ; Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD : microstructure et biocompatibilité ; novembre 2008
- (23) Medjaldi farida; Préparation et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et du couples d'oxydes (TiO₂/SnO₂) ; juin 2012.
- (24) Alain Galerie ; Traitement de surface en phase vapeur ; hermes sciences ; 2-7462-0402-7(2002) ; chapitre 4 : Dépôt chimique en phase vapeur : principes et applications, page 154.
- (25) Ratner B. Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications (eds. Brunette D M, Tengvall P, Textor M, Thompson P), Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg 2001; 1–12.
- (26) Liu X, Chu P, Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Mater. Sci. Eng. R 2004; 47: 49–121.
- (27) Hanawa T, Asami K, Asaoka K. Repassivation of titanium and surface oxide film regenerated insimulated bioliquid. J. Biomed. Mater. Res. 1998; 40(4): 530–538.JIAN 92.
- (28) Alain Galerie; Traitement de surface en phase vapeur, hermes science, 2-7462-0402-7(2002) ; Chapitre 2 : Pulvérisation cathodique page71.
- (29) Gotman I. Characteristics of metals used in implants. J. Endourol 1997; 11 (6) : 383-9.
- (30) Hadjersi Fatima ; Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit ; 14/ 02 / 2011
- (31) Jérémy Tellier; La technique PVD; Dépôt physique en phase vapeur; Détails, techniques, explications.
- (32) Yacine Benlatreche; Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiber board) par applications de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe; Mai 2011.
- (33) Christian Manasterski; La pulvérisation cathodique industrielle, presses polytechniques et universitaires romandes, 2-88074-624-8(2004) ; chapitre 3 : Les différents type de dépôts physiques page 64.

- (34) Lech Pawlowski; Dépôts physiques techniques, microstructures et propriétés; presses polytechniques et universitaires romandes 2-88074-529-2(2003);Chapitre 4:Nucléation, Croissance et microstructure page 99.
- (35) Chengfei Jin; Dépôts de TaN_x par pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée; Novembre 2011.
- (36) Azouz Lahcene; l'effet de la polarisation du substrat sur les propriétés physico-chimiques des couches de TiO₂ déposées par pulvérisation magnétron; juin 2015.
- (37) Berkane Hayat ; Elaboration et caractérisation de revêtement durs Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N; Université Mentouri de Constantine.
- (38) Nicolas Sandeau ; Maitre de conférence ; la microscopie optique.
- (39) Mahmoudi Sana ; Etude comparative entre deux métaux passifs en milieu neutre, alcalin et acide : un acier inoxydable 304 L et un alliage de titane Ti6Al4V ; Mars 2008.
- (40) B, Crosogeat, P. Colon ; La corrosion ; société francophone de biomatériaux dentaires ; 2009-2010.
- (41) J. Čyviene, D.Milcius, G. Laukaitis « Porosity Evaluation of TiO₂ Thin Films Deposited Using Pulsed DC-magnetron Sputtering » Journal of Materials Science, ISSN 1392–1320 Vol. 15, No. 2. 2009.
- (42) A. Bendavid « Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition » Thin Solid Films, Australia, 1999.
- (43) C.Siad, S.Lardjani, A.Mekkaoui ; « Propriétés mécaniques et anticorrosives des revêtements électrodéposés à base de nickel renforcés par des nanoparticules de TiO₂» Décembre 2013
- (44) Dominique François; «Essais mécaniques des métaux » Techniques de l'Ingénieur ;M 4 160.
- (45) C.X.Shan, Xianghui Hou, Kwang-Leong Choy; Corrosion resistance of TiO₂ films grown on stainless steel by atomic layer deposition; 7 September 2007.
- (46) H.Yun, Jing Li, Hong-Bo Chen, Chang-Jian Lin; Astudy on the N-, S- and Cl- modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel; 25 April 2007.

