

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE*

*LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITE CONSTANTINE 1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° D'ordre :

Série :

**THESE**

Présenté pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences

**En Physique**

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Option : **Métallurgie**

**THEME**

**Etude et synthèse des nanostructures pour application en  
biomédicale et environnementale: cas de nanoparticules de ZnO, Ag  
et couches minces de type C-TiN**

**SEDIRA Sofiane**

Soutenu le: / / 2014

Devant le jury:

Président:	D. HAMANA	Prof.	Ecole nationale polytechnique Constantine
Rapporteur:	S. ACHOUR	Prof.	Ecole nationale polytechnique Constantine
Examineurs:	S. ZARKOUT	Prof	Université - Skikda
	B. BOUZABATA	Prof.	Université - Annaba
	A. TRIKI	Prof.	Université - Annaba
	R. BOUZERARA	M.C.	Université - Constantine 1

## Remerciements

*A la mémoire de mon père, à ma mère, mes frères, mes sœurs, ma femme, ma petite fille toute ma famille et mes amis qui m'ont toujours soutenu et encouragé.*

Ce travail de thèse a été réalisé à l'unité de recherche «Sciences des Matériaux et Applications» de l'université Constantine 1 dirigée par le professeur Slimane ACHOUR dans le laboratoire des céramiques.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Slimane ACHOUR, Professeur à l'Université de Constantine 1, pour avoir assuré l'encadrement de ce travail et pour m'avoir guidé durant ces années; je lui dois de m'avoir donné les moyens d'effectuer cette recherche dans les meilleures conditions.

A Messieurs les Professeur A.TRIKI et B. BOUZABATA de l'université de Annaba, S. ZARKOUT de l'université de Skikda et D. HAMANA et R. BOUZERARA de l'université de Constantine 1 j'exprime ma gratitude pour avoir accepté de juger mon travail et faire partie du jury de ma thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur CHIBANI du département de Chimie, pour ses précieux conseils avisés de chimiste et sa collaboration dans la partie corrosion.

Mes vifs remerciements s'adressent aux doctorants F. MEROUANE et B. MENDACI du département de biologie (laboratoire de microbiologie et application) qui m'ont accueilli dans son laboratoire pour la partie activités antibactériennes.

J'exprimer ma profonde gratitude au Professeur M.T. BELAHRECHE pour ces orientations, remarques et corrections.

Je remercie chaleureusement tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant mon séjour au sein de l'Unité de Recherche « Science des Matériaux et Applications » pour leur bonne humeur ; ils ont constitué la source de bonheur sans laquelle ce travail n'aurait pas été possible : N. Sobti, A.H. Ayachi, S. Kendouli, S. Lakehal, Fares, Djamel, et A. Taabouche,

Enfin, je finirai par remercier la personne qui est la plus chère à mon cœur, ma mère merci à toi MAMAN d'avoir travaillé dur pour que je sois là aujourd'hui, pour votre soutien constant et vos efforts qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici, c'est pour vous que je dédie ce manuscrit.

## Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 :</b>	
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>3</b>
<b>I. LES BIOMATERIAUX.....</b>	<b>3</b>
I.1. Généralités .....	3
I.2. Concept, classification et domaines d'application.....	5
I.3. Biocompatibilité et biofonctionnalité .....	10
I.4. La biodégradation des biomatériaux.....	11
I.5. Interaction cellules/biomatériaux.....	13
<b>II. SELECTION DES MATERIAUX .....</b>	<b>16</b>
II.1. Les couches minces de type TiN, TiC et TiNC.....	16
II.1.1. Définition et domaines d'application des couche minces.....	16
II.1.2. Méthode d'élaboration par pulvérisation cathodique.....	17
II.1.3. Caractéristiques et propriétés du carbure et nitrure de titane .....	18
II.1.4. Les composés $TiC_x$ et $TiN_x$ dans les diagrammes d'équilibre.....	21
II.1.5. Influence des pressions partielles des gazes réactifs sur la composition chimiqu.....	23
II.1.6. Domaines d'application du carbure et nitrure de titane.....	24
II.2. Les nanoparticules d'argent (Ag NPs) et d'oxyde de zinc (ZnO NPs).....	25
II.2.1 Introduction.....	25
II.2.2. Applications des nanoparticules d'argent et de ZnO.....	25
II.2.2.1. Prévention des infections dans le domaine biomédical.....	25
II.2.2.2. Applications dans le domaine agro-alimentaire et le traitement de l'eau .....	26
II.2.2.3. Autres applications : hygiène et désinfection.....	27
II.2.3. Interactions physicochimiques et biologiques entre les nanoparticules d'Ag e de ZnO et des bactéries de l'environnement.....	28
II.2.4. Mécanismes d'action contre les bactéries.....	29
II.2.5. Risques liés à l'utilisation de nanoparticules.....	30
II.2.6. Méthodes biologiques pour l'élaboration des nanoparticules (biosynthèse).....	31
II.2.6.1. Réduction par des substances naturelles.....	31
II.2.6.2. Réduction par des organismes uni ou multicellulaires.....	31
<b>CHAPITRE 2 : ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES NANOPARTICULES D'ARGENT ET DE ZnO ET COUCHES MINCES DE TYPE TiN, TiC ET C- TiN.....</b>	<b>34</b>
<b>PARTIE I : élaboration de dispersions aqueuses de nanoparticules d'argent et de ZnO .....</b>	<b>34</b>
I. Synthèse de nanoparticules d'argent par la méthode polyol avec chauffage à reflux.....	34
I.1. Présentation du procédé.....	34

I.2. Matériaux et méthodologie.....	35
I.3. Réduction biologique utilisant l'huile de fruits de Pistacia Lentiscus.....	36
<i>I.3.1. Description de la plante Pistacia Lentiscus.....</i>	<i>37</i>
<i>I.3.2. Matériaux et méthodologie.....</i>	<i>39</i>
II. Synthèse de nanoparticules de ZnO.....	40
II.1. Définition de la méthode hydrothermale.....	40
II.2. Elaboration des points quantiques de ZnO par la méthode hydrothermale.....	42
<b>PARTIE II : Dépôt des couches minces de type TiN, TiC et TiNC par pulvérisation cathodique magnétron RF.....</b>	<b>43</b>
I. Description de la technique.....	43
II. Description de l'appareillage.....	45
III. Nature des substrats.....	48
IV. Description des paramètres expérimentaux.....	48
<b>PARTIE III : Techniques de caractérisation.....</b>	<b>49</b>
I. Diffraction des rayons X (DRX).....	49
II. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique (EDX).....	50
III. Microscopie électronique à transmission (MET).....	50
IV. Microscopie à force atomique (AFM).....	52
V. Spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).....	53
VI. Spectroscopie Uv-visible .....	54
VII. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	55
VIII. Spectroscopie Raman.....	56
IX. Etude de la résistance à la corrosion (Electrochimie).....	58
X. Etude des propriétés antibactériennes (Agar diffusion method).....	59
<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>62</b>
<b>PARTIE I : Caractérisation physico-chimique des dépôts TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2).....</b>	<b>62</b>
I. Etude de la structure cristalline et la composition chimique des dépôts par diffraction des rayons X.....	62
II. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	63
III. Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	64
IV. Étude par spectroscopie Uv-vis (estimation de l'épaisseur par la méthode de Swanepoel).....	66
V. Etude de la résistance à la corrosion.....	67

VI. Investigation par MEB couplée à l'EDX.....	69
VII. Etude de la couche C-TiN(2) par la spectroscopie XPS .....	71

<b>PARTIE II: Caractérisation physico-chimique des nanoparticules et ses propriétés antibactériennes.....</b>	<b>74</b>
I. Etude par diffraction des RX.....	74
I.1. Ag NPs.....	74
I.2. ZnO NPs.....	75
II. Etude de la taille et la morphologie des nanoparticules d'argent par microscopie électronique a transmission (MET) et par microscopie électronique a transmission à haute résolution (METHR).....	76
III. Etude de la taille et la morphologie des nanoparticules de ZnO par microscopie à force atomique (AFM).....	77
IV. Etude par spectroscopie Raman.....	77
IV.1. Caractérisation des Ag NPs.....	77
IV.2. Caractérisation des ZnO NPs.....	81
V. Etude des ZnO NPs par la spectroscopie XPS.....	81
VI. Etude des colloïdes par spectroscopie Uv-vis.....	84
VII. Étude des propriétés antibactériennes des dispersions de nanoparticules d'argent et de ZnO.....	85
VII.1. Choix des bactéries et description de la méthode antibactérienne.....	85
VII.2. Etude des combinaisons Ag NPs/acide acétique et AgNPs/ZnO NPs.....	86
VIII. Caractérisation des nanoparticules d'argent élaborées par la méthode biologique et leurs effets bactéricides.....	90
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE.....</b>	<b>95</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>98</b>

### Introduction générale

Récemment, beaucoup de recherches ont été consacrées pour l'élaboration et le développement des matériaux sous forme de nanostructures et/ou couches minces pour des applications biomédicales ou environnementales à cause de leurs propriétés biocompatibles complètement différentes à celles de l'état massif. Les biomatériaux sont des matériaux biocompatibles avec l'organisme humain ou animal, produits en associant les compétences de plusieurs domaines tels que la médecine, la biologie, la chimie et les sciences des matériaux. Ces biomatériaux d'intérêt médical sont développés depuis les années 1950 environ. L'utilisation des matériaux en tant que matériaux massifs ou en tant que revêtements est souvent imposée par l'application considérée. En matière de protection des matériaux, on demande de plus en plus souvent aux pièces de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes tels que : frottements, chocs, érosion, corrosion, abrasion...etc. Pour l'amélioration du comportement des matériaux, la tendance est donc, de recourir à la protection des matériaux par des revêtements durs, réfractaires et plus résistants à la corrosion. Le comportement des biomatériaux en milieu tissulaire est basé sur les effets des matériaux sur le milieu (biocompatibilité) et aussi les effets du milieu sur le matériau (biodégradation). Sous l'effet de la corrosion, l'implant métallique libère des ions par dissolution dans le corps humain. Ces ions dissous forment rapidement des complexes métalloprotéïques empêchant le transport des éléments nutritifs et entraînent une lyse des cellules adjacentes avec dégradation de la matrice extracellulaire. Ce processus peut aboutir au descellement de l'implant. Dans ce cas-là, améliorer la résistance à la corrosion d'un matériau, c'est le chemin le plus court de ce rendre biocompatible. Le titane et ses alliages sont intensivement utilisés comme biomatériaux en raison de leur bonne résistance à la corrosion, leurs stabilités chimiques et leurs excellentes propriétés mécaniques et modules d'élasticité.

D'un autre côté, l'application des matériaux dans le domaine environnemental fait partie de nombreuses recherches au cours des trois dernières décennies. La synthèse de nanoparticules métalliques fait objet de nombreux travaux en raison de leurs excellentes propriétés optiques, électroniques ou encore catalytiques. En particulier, les nanoparticules d'argent et de ZnO représentent un intérêt majeur, dû à leurs effets antibactériens. Pour leur synthèse il existe de différentes techniques, parmi lesquelles des méthodes à basse température (hydrothermal ou polyol), souvent moins coûteuses et faciles à mettre en place. D'autres techniques comme l'ablation laser et les méthodes électrochimiques sont coûteuses et compliquées à la réalisation. Selon la méthode de synthèse, les nanoparticules obtenues

## Introduction générale

---

possèdent de différentes formes (sphériques, cubiques, tétraédriques, fils etc.) et tailles. Parmi toutes ces techniques, la réduction chimique de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) présente un intérêt particulier car c'est une technique simple et peu onéreuse. Cependant, ce type de procédé requière en particulier l'utilisation de différents agents chimiques : des réducteurs, des agents stabilisants et des surfactants. Ainsi, le sel d'argent est réduit pour donner des atomes métalliques qui entrent en collision en solution avec des ions, atomes ou clusters afin de former un noyau stable irréversible. Les stabilisants les plus utilisés pour la synthèse de nanoparticules d'argent sont principalement des polymères synthétiques comme le PVP (polyvinyl pyrrolidone). La synthèse des nanoparticules par voies biologiques respectueuses de l'environnement fait l'objet de plusieurs recherches. Le but est d'exploiter des ressources biologiques dans la nature pour la production des nanoparticules métalliques non toxique et à faible coût.

Dans le présent travail, on a pu déposer des films minces de type nitrure de titane (TiN), carbure de titane (TiC) et nitrure de titane dopé par le carbone (C-TiN) sur des différents substrats pour des applications en tant que revêtements sur les implants orthopédiques métalliques. En outre, les activités antibactériennes des nanoparticules d'argent et de ZnO préparés sous forme colloïdale ont été étudiées. Le premier chapitre, présente le domaine des biomatériaux et la problématique des matériaux implantés dans le corps humain ainsi que la corrosion biologique des biomatériaux métalliques. Un aperçu est donné sur les nanostructures ainsi que les activités antibactériennes. Le deuxième chapitre, montre les méthodes d'élaborations des couches minces de type TiN, TiC et C-TiN et les structures nanométriques de Ag et de ZnO ainsi que les techniques de caractérisation et l'appareillage utilisé. Le dernier chapitre est consacré aux résultats et discussions concernant les propriétés physicochimiques et les propriétés structurales et morphologiques des nanoparticules et des dépôts élaborés. D'une part, la résistance à la corrosion des matériaux implantables (TiN, TiC et C-TiN) et d'autre part, les activités antibactériennes des nanoparticules (Ag et ZnO) sont intensivement et rigoureusement étudiées dans ce travail en tant qu'applications biomédicales et environnementales.

**CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE**

**I. Les biomatériaux**

I.1. Généralités

Les matériaux métalliques peuvent être divisés en deux grandes classes, soit les métaux purs et les alliages. Le fait de mélanger les métaux pour produire des alliages permet d'améliorer leurs propriétés mécaniques ou chimiques. Le tableau I.1 donne une vue globale, mais non exhaustive, des matériaux métalliques utilisés dans le corps humain associé à leurs applications biomédicales et industrielles. Mais pourquoi un matériau destiné, par exemple, à la fabrication de moteurs d'avions, se retrouve-t-il entre les mains d'un chirurgien? La principale qualité de tous les biomatériaux métalliques est leur excellente résistance à la corrosion [1].

Le corps humain, et en particulier le sang, est un milieu très agressif pour les métaux. Tout d'abord à cause de la grande quantité d'ions de chlore en solution qu'il comporte et ensuite à cause de son pH bas, comparativement à la plupart des environnements industriels. Voici la raison pour laquelle il serait impensable d'implanter un acier ordinaire plutôt qu'un acier inoxydable, même si ces deux matériaux possèdent à peu près les mêmes propriétés mécaniques [2].

En effet, certains matériaux contiennent des éléments qui, s'ils étaient libérés en grande quantité dans l'organisme, pourraient provoquer des réactions inflammatoires et immunologiques non désirables. Nous présentons au *tableau I* les éléments contenus en quantité importante (> 1 %) dans les biomatériaux métalliques courants. Dans ces matériaux, les alliages de titane ont la meilleure résistance à la corrosion, suivis des alliages de cobalt-chrome et, finalement, des aciers inoxydables [3].

Tableau I.1: Applications biomédicales et industrielles des matériaux métalliques les plus couramment employés en médecine [4].

<b>Matériau</b>	<b>Applications médicales</b>	<b>Applications industrielles</b>	<b>Éléments</b>
Titane et alliage de titane	Prothèses de la hanche	Aérospatiales	Titane, vanadium, aluminium
	Vis	Echangeur de chaleur	
	Implants dentaires	Bâtons de golf	
Nitinol	Stents	Montures de lunettes	Titane, nickel
	Filtres à veine cave		
	Odontologie		
Alliages de cobalt-chrome	Odontologie	Turbines aérospatiales	Cobalt, chrome, molybdène, fer, nickel
	Prothèses de la hanche		
	Valves cardiaques		
Aciers inoxydables	Stents	Tuyauteries	Fer, chrome,

## CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

---

Vis et plaques de fixation	Electroménager	nickel
Pompes, valves		

---

Viennent ensuite les propriétés mécaniques. L'or, par exemple, est un métal très résistant à la corrosion, mais sa rigidité est faible. Il ne peut donc pas être utilisé pour des applications orthopédiques, où il devrait supporter des contraintes importantes.

D'utilisation plus récente, les alliages de titane possèdent une résistance à la corrosion exceptionnelle. Leur légèreté ( $4,3 \text{ g/cm}^3$  pour le titane, comparativement à  $7,9 \text{ g/cm}^3$  pour l'acier) et leur grande résistance mécanique sont également des atouts majeurs. Leur utilisation est de plus en plus importante et ce, malgré leur coût élevé [5-7]. Certains alliages spéciaux de titane, appelés nitinol (titane + 55 % de nickel), possèdent une propriété particulière, appelée « mémoire de forme » [8, 9]. Par un changement de température, qui entraîne une modification de la structure cristalline du matériau, l'implant peut changer de forme. Cette caractéristique permet, par exemple, de le déformer pour l'introduire dans un cathéter et de le voir reprendre sa forme, une fois mis en place (grâce au réchauffement du dispositif). Plusieurs travaux sur les applications biomédicales des alliages à mémoire de forme sont disponibles [10, 11]. Cependant, la résistance à l'abrasion des alliages de titane est limitée. Il est toutefois possible de traiter leur surface pour en augmenter la dureté.

Évidemment, l'introduction de corps étrangers dans l'organisme humain comporte certains dangers. Comme les métaux utilisés sont très résistants à la corrosion, le nombre d'ions métalliques libérés dans l'organisme est limité. Cependant, il a été démontré que des ions passent à travers la couche passive par diffusion et migrent dans les tissus environnants. En 1993, l'*International Agency for Research on Cancer* (IARC) a établi une classification des métaux et composés métalliques sur le plan de leur cancérogénicité [12]. Selon cette classification, le nickel métallique et les composés de nickel, de même que le cobalt métallique sont classés potentiellement cancérogènes. Or, l'acier inoxydable 316L a une concentration massique en nickel de 12 à 14 %, ce qui permet à l'acier de conserver sa structure austénitique (non ferromagnétique). Quant au nitinol, il en contient autour de 55%. Les alliages de cobalt-chrome, comme leur nom l'indique, contiennent, quant à eux, une quantité importante de cobalt et, parfois, jusqu'à 10 % de nickel. Peut-on alors considérer que ces matériaux sont inoffensifs ? Même si leur utilisation massive nous a démontré leur sécurité à court terme, leurs effets à long terme demeurent inconnus et imprévisibles, surtout dans le cas des implants cardiovasculaires [13, 14]. Ces interrogations sont à la base de la recherche visant à mettre au point de nouveaux matériaux métalliques. Des aciers inoxydables sans nickel et à résistance améliorée à la corrosion sont d'ailleurs en voie d'élaboration.

D'autres approches, comme l'utilisation de biomatériaux dégradables, et donc temporaires, sont également envisagées pour les applications qui le permettent. Finalement, des techniques de revêtement pourraient aussi inhiber ou ralentir la cinétique de dissolution des métaux dans l'organisme [15].

### I.2. Concept, classification et domaines d'application

Les Biomatériaux implantés posent le problème de leur sécurité, de leur devenir dans l'organisme: biotolérance, biofonctionnalité.

Pour mieux assurer cette sécurité, pour permettre d'obtenir des biomatériaux qui assurent un service amélioré en termes de qualité ou de durée d'implantation, des recherches sont indispensables.

Depuis toujours, la stratégie du thérapeute a été de saisir toutes les opportunités de disponibilité de composés ou matériaux nouveaux pour tester leur potentiel thérapeutique [16]. Cette stratégie a conduit à des succès importants qui sont largement exploités de nos jours et sont à la base des exploits de la chirurgie moderne. Pendant longtemps, la biocompatibilité a été recherchée sous la forme d'un minimum d'interactions avec les tissus avoisinants ou de réactions de ces derniers. C'est généralement ce qui est recherché pour les systèmes prothétiques à usage de remplacement définitif [17]. De nouvelles stratégies font actuellement l'objet de prospections importantes. Elles reposent toutes sur de plus fortes interactions entre la matière artificielle (alliages, céramiques, polymères, assemblages moléculaires) et les milieux vivants (molécules, tissus, cellules, organes) et visent une intégration dans (ou un remplacement) par les tissus naturels [18]. Ces stratégies chirurgicales et/ou pharmacologiques reposent en général sur l'aptitude d'un organisme vivant à s'autoréparer. Il y a là un champ d'investigations gigantesque d'où viendront très probablement les innovations thérapeutiques du futur. Que les systèmes soient artificiels, naturels modifiés ou hybrides, la notion de "biocompatibilité", ou plutôt d'acceptabilité, sera au cœur des progrès car tout est relatif et ce sont les organismes vivants qui réagissent à leur guise, le thérapeute ne faisant qu'apprécier les résultats. Traditionnelles et orientées vers l'amélioration, ou nouvelles et orientées vers l'innovation, les stratégies de progrès se heurtent également à des obstacles d'ordre structurel, dus en particulier à l'absence de liens entre les différents organismes de recherches (publics ou industriels) concernés par ce domaine et de liens entre les différentes disciplines impliquées dans un organisme donné.

On peut dire que quatre grandes catégories de biomatériaux peuvent être envisagées :

- Les métaux et alliages métalliques, [19]

- Les céramiques au sens large, [20-22]
- Les polymères et la matière "molle", [23]
- Les matériaux d'origine naturelle [24].

### - Les métaux et alliages métalliques

Ce sont en quelque sorte les "ancêtres" des biomatériaux puisque ce sont les premiers à avoir été utilisés pour faire des implants. Le plus important par les volumes est sans doute l'acier inoxydable, encore largement utilisé en chirurgie orthopédique. L'intérêt de l'acier inoxydable dans ce domaine réside dans ses propriétés mécaniques [25].

Il faut également mentionner particulièrement le titane, qui est utilisé principalement en chirurgie orthopédique et pour réaliser des implants dentaires. On le trouve également dans les stimulateurs cardiaques et les pompes implantables. L'un des avantages principaux du titane est sa bonne biocompatibilité : l'os adhère spontanément au titane. Les alliages à mémoire de forme sont une variante intéressante de cette catégorie. On utilise également des alliages cobalt, chrome, molybdène, du tantale, etc [26].

Les principaux problèmes mal résolus avec les métaux et alliages métalliques sont les suivants [27]:

- Corrosion électrochimique et durabilité,
- Mécanismes de dégradation non électrochimiques incluant les interactions protéine/métal,
- Réactions immunitaires et d'hypersensibilité,
- Adaptation des propriétés mécaniques,
- Propriétés de frottements et problèmes de débris.

### -Les céramiques

Les céramiques se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile, qui déterminent leurs domaines d'application [28].

Elles incluent des oxydes, des sulfures, des borures, des nitrures, des carbures, des composés intermétalliques, ...

Dans le domaine des biomatériaux, on rencontre principalement l'alumine et la zircone utilisées dans les têtes de prothèses de hanche, ainsi qu'en odontologie pour les implants dentaires. Il faut signaler tout particulièrement les utilisations et les développements de deux

céramiques à base de phosphate de calcium : l'hydroxyapatite (HAP) et le phosphate tricalcique b (TCP) [29].

En effet, ces matériaux présentent l'avantage d'être ostéoconducteurs, c'est-à-dire de favoriser la repousse osseuse au contact et la colonisation par l'os ; 65 % de la matière constituant le tissu osseux est d'ailleurs une forme de phosphate tricalcique encore assez mal connue dont la formule chimique s'apparente à l'hydroxyapatite, mais dont l'agencement spatial en diffère notablement puisque des cristaux d'hydroxyapatite y sont accolés à des fibres de collagène. En outre, l'HAP poreuse et les céramiques à base de TCP sont biorésorbables. Le principal problème avec l'HAP est d'arriver à synthétiser une HAP ayant juste la bonne taille de pores pour que la colonisation se fasse bien. On trouve donc des utilisations de l'HAP dans les implants et matériaux de comblement dentaires et dans la chirurgie orthopédique. Des vaisseaux artificiels à base d'HAP frittées ont même été élaborés [30].

On peut ajouter à cette catégorie de matériaux, bien qu'ils s'en distinguent par maints aspects, les verres au phosphate, ou bioverres de Hench, qui assurent un accrochage de type quasichimique avec le tissu osseux.

Les principaux problèmes mal résolus avec les céramiques sont [31]:

- Les mécanismes de dégradation,
- La durabilité,
- la résistance à la fracture
- L'activité de surface,
- L'adhésion des protéines ou des cellules en surface.

### **-Les polymères et autre matière molle**

Les utilisations des polymères dans le domaine des biomatériaux sont extrêmement nombreuses. Le tableau 1 en fournit un résumé probablement pas exhaustif. Les deux grandes tendances de l'usage des polymères concernent [32]:

1. La recherche de polymères fonctionnels, c'est-à-dire susceptibles d'avoir une fonction chimique particulière à l'interface matériau-tissu vivant, à savoir par exemple la capacité d'interaction avec les ostéoblastes (et/ou les fibroblastes) qui favorise la repousse osseuse ou ligamentaire. Ceci est envisagé par la fixation sur le polymère de groupements ionisés tels que orthophosphate, carbonate, carboxylate, etc. La "fonctionnalité" peut notamment être obtenue par la modification de l'état de surface du polymère par implantation ionique ou par greffage de substances fonctionnelles [33].

2. La recherche de polymères résorbables tels que les copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique qui sont utilisables en chirurgie orthopédique traumatologique, ou les polyanhydrides et/ou polyaminoacides qui sont utilisés dans les formes retard de médicaments.

Les principaux problèmes mal résolus avec les polymères actuellement mis en œuvre ne concernent pas que la biocompatibilité à l'interface matériau- tissu. Pour les polymères non résorbables on peut citer [34]:

- Instabilité au rayonnement gamma,
- Réactivité à certains types de médicaments,
- Variabilité de chaque "lot",
- Stabilité hydrolytique,
- Calcification,
- Risques liés aux additifs, aux composants de bas poids moléculaire, aux produits de dégradation in vivo, aux produits résiduels de stérilisation,
- Manque de base de données pour évaluer les propriétés de surface, les réactions de biocompatibilité, la mutagénicité/carcinogénicité, etc.
- Manque de standards.

### **-Les matériaux d'origine naturelle**

Le souci de biocompatibilité des implants a orienté les chercheurs vers des matériaux logiquement biocompatibles puisque d'origine naturelle [35].

Outre les tissus biologiques retraités (valves porcines, carotide de boeuf, veine ombilicale, ...), le sulfate de chondroïtine et l'acide hyaluronique, on trouve parmi ceux-ci [36]:

- Les greffes en général (autogreffes, allogreffes, hétérogreffes) ;
- La chitine, polysaccharide extrait des coquilles de crabe, qui est susceptible d'application pour les fils de suture, la chirurgie reconstructive et la peau artificielle ;
- Les fucanes, polysaccharides extraits des algues marines (anticoagulants - anticomplémentaires, etc...);
- Les dextrans et autres polysaccharides fonctionnalisés (le dextrane est préparé par transformation de saccharose par des bactéries) ;
- La cellulose, traditionnellement utilisée pour les membranes de dialyse, mais dont d'autres applications sont à l'étude, notamment comme ciment de prothèse de hanche ;
- Le corail, qui pourrait être utilisé en chirurgie orthopédique et/ou maxillo-faciale, grâce à la possibilité de recolonisation de ce matériau par les cellules osseuses ;

## CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

---

· Le collagène, d'origine animale (extrait de la peau) ou humaine (extrait du placenta humain) et dont les applications existantes ou envisageables sont très nombreuses :

- cosmétologie et chirurgie esthétique,
- pansements et éponges hémostatiques,
- implants oculaires et pansements ophtalmologiques,
- reconstitution de tissus mous et durs à l'aide de mélanges collagène-facteurs de croissance-hydroxyapatite,
- peau artificielle (derme).

L'avantage du collagène réside dans le fait que :

- c'est un produit hémostatique,
- il a certaines propriétés mécaniques qui permettent de le manipuler,
- il est indispensable au développement cellulaire,
- il est biodégradable.

Ce paragraphe rassemble un échantillonnage significatif des domaines médicaux où l'usage des biomatériaux s'est révélé pertinent. Pour chaque domaine, les types de produits nécessaires sont désignés.

### **CHIRURGIE ORTHOPEDIQUE [35]**

- prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet, ...)
- orthèses
- ligaments et tendons artificiels
- cartilage
- remplacement osseux pour tumeur ou traumatisme
- chirurgie du rachis
- réparation de fractures (vis, plaques, clous, broches)
- matériaux de comblement osseux injectable



Figure I.1 : différents types d'implants métalliques (hanche, genou, tibia, doigt) [35].

### I.3. Biocompatibilité et biofonctionnalité

Par tissu biologique on entend non seulement les tissus de soutien tels que la peau, l'os la dent..., mais aussi le sang, qui contient divers types de cellules (globules rouges, globules blancs) ainsi que diverses substances permettant la formation d'un caillot en cas de blessure (plaquettes, fibrine...). On dit d'un biomatériau qu'il est *biocompatible* lorsqu'il est capable de remplir sa fonction sans effets adverses sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner [37]. Par exemple : les matériaux constitutifs de la partie articulaire d'une prothèse totale de la hanche doivent permettre le mouvement de l'articulation sans frottement excessif, tout en produisant une quantité minimale de débris d'usure pendant la durée de vie de la prothèse ( $\geq 15$  années) [38]; les débris d'usure produits ne doivent pas provoquer de réaction inflammatoire locale ou générale, ni déclencher de réaction immunitaire spécifique (allergie) ; la partie métallique de la prothèse en contact avec l'os ne doit pas relâcher de produits de corrosion toxiques pour les cellules osseuses, et favoriser la recolonisation par le tissu osseux en contact intime avec la prothèse [39]. Autre exemple : une sonde urinaire ne doit pas faciliter la pénétration ou le développement de bactéries dans le tractus urinaire et dans la vessie. Troisième exemple : 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 [40]. Les exemples ci-dessus montrent que la biocompatibilité d'un matériau dépend en grande partie de la façon dont il interagit avec les tissus avec lesquels il se

trouve en contact, et ce pendant toute la durée de son séjour dans l'organisme. Le lieu de l'interaction entre un biomatériau et son environnement de travail étant l'interface matériau/tissu, la composition superficielle et l'état de surface d'un biomatériau sont donc des déterminants essentiels de sa biocompatibilité, même si ses propriétés massiques jouent également un rôle très important. De nombreuses recherches sur les biomatériaux ont donc pour objectif de modifier les caractéristiques de surface de divers biomatériaux, choisis d'abord pour leurs propriétés intrinsèques (mécaniques en particulier), afin d'en améliorer la biocompatibilité. Quelques exemples : l'implantation de certains ions à la surface de polyuréthane permet d'améliorer ses propriétés anticoagulantes au contact du sang [41] ; le dépôt d'un film de phosphate de calcium (hydroxyapatite) à la surface d'un implant en alliage de titane permet d'améliorer son affinité pour les ostéoblastes [42] ; la modification de la microstructure de surface du titane modifie son interaction avec certaines protéines du plasma sanguin et son aptitude à favoriser l'adhésion cellulaire [43].

La mise en évidence de l'influence d'un traitement de surface sur la biocompatibilité d'un matériau n'est pas une tâche aisée : elle requiert en effet de nombreuses mises à l'épreuve du matériau traité dans des environnements biologiques variés (cultures cellulaires, expériences animales, expériences cliniques humaines). Les premières étapes de la mise au point d'un traitement de surface particulier utilisent donc presque toujours diverses techniques de caractérisation de surface plus simples à mettre en œuvre. Parmi ces techniques, l'analyse chimique de surface, et l'observation de la mouillabilité du matériau par divers liquides (mesure de l'angle de mouillage) sont très souvent utilisées pour vérifier l'effet de traitements de surface expérimentaux. Dans certains cas, on a pu mettre en évidence des corrélations entre les caractéristiques de surface obtenues et les propriétés biologiques d'un matériau traité, comme par exemple son aptitude à immobiliser certaines bactéries [44] ; les caractérisations de surface peuvent ainsi constituer un outil permettant de prévoir certains éléments de la biocompatibilité d'un biomatériau.

#### I.4. La biodégradation des biomatériaux

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. Les matériaux les plus utilisés en tant qu'implants métallique sont les aciers inoxydables et le titane, alliant une bonne résistance à la corrosion et de bonnes propriétés mécaniques [45].

Il existe cependant quelques problèmes dus à ces matériaux et qui sont encore mal résolus. Parmi ceux-ci, nous pouvons compter [46, 47]:

- La corrosion électrochimique et la durabilité, en effet l'inoxidabilité d'un matériau n'est pas absolue, un matériau résiste à la corrosion mais incomplètement,
- mécanismes de dégradation non électrochimiques incluant les interactions entre les protéines et le métal,
- réactions immunitaires et d'hypersensibilité,
- adaptation des propriétés mécaniques,
- frottements et problèmes de débris.

### *Principales formes de la corrosion*

- **Corrosion par piqure [48]**

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piquuration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

- **Corrosion intergranulaire [49]**

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales :

Appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques.

- **Corrosion par crevasse [50]**

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène.

- **Corrosion galvanique [51]**

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la

cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique. La partie la moins noble est l'*anode* et la plus noble est la *cathode*. Le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que, plus l'anode est de petite taille, plus la vitesse de dissolution est élevée. Ce fait a une grande importance dans la pratique clinique en odontologie, en particulier lors du choix des alliages utilisés pour les réalisations prothétiques.

- **Corrosion et dissolution sélective [52]**

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

- **Corrosion par frottement [53]**

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

- **Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion [54]**

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

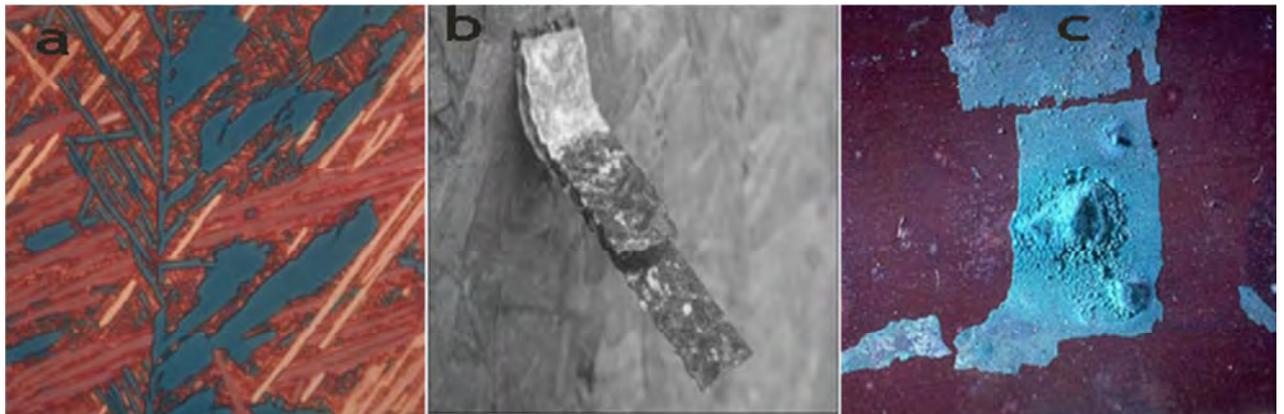


Figure I. 2 : la corrosion du: (a) titane, (b) zinc, (c) cuivre [55].

### I.5. Interaction cellules/biomatériaux

Les biomatériaux sont des matériaux non vivants conçus pour interagir avec des systèmes biologiques, qu'ils participent à la constitution d'un dispositif à visée diagnostique, à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou d'assistance) fonctionnelle [56]. Un biomatériau est un matériau appelé à travailler sous

contrainte biologique, mais aussi et à la fois sous contrainte mécanique, chimique et biochimique. Il soutient ou remplace les fonctions de cellules ou de tissus humains. Tout d'abord, le biomatériau ne doit pas être toxique : il utilise des produits inertes qui n'entraînent pas de risques toxiques et qui sont bien acceptés par le receveur [57].

Actuellement, en médecine, la biocompatibilité des implants est une condition indispensable à leur usage. La biocompatibilité peut être définie par « la capacité d'un biomatériau à induire une réponse appropriée de l'hôte dans une application spécifique ». Elle est caractéristique de l'endommagement que pourrait provoquer l'implant sur les tissus l'avoisnants [58]. Si les cellules ne sont pas endommagées par le biomatériau ou par des produits libérés par la corrosion ou le frottement, le matériau est considéré comme compatible avec l'organisme. L'implant est un « corps étranger » qui ne doit pas non plus être endommagé par les fluides corporels ou par les mécanismes de défense de l'organisme.

D'autres exigences qui dépendent de la fonction et de l'endroit d'implantation du biomatériau sont aussi recherchées : la connaissance des propriétés mécaniques du biomatériau est indispensable dans le cas de prothèses osseuses. Il faut être en mesure de connaître les contraintes et les déformations mécaniques du biomatériau, qui sont liées à sa structure et à sa composition [59, 60]. Les contraintes qui s'exercent sur les biomatériaux sont statiques mais aussi dynamiques. Une prothèse de hanche subit des alternances de charge. Les propriétés chimiques comme l'oxydation, la corrosion ou la résistance à l'usure, doivent aussi être prises en compte et connues. A l'interface du biomatériau et des tissus environnants, des réactions se déroulent [61, 62]. Elles ont des répercussions sur les cellules des tissus hôtes et peuvent être à l'origine de nombreuses irritations (inflammations, allergies) ou au contraire, avoir un effet stimulant pour la régénération des tissus environnants.

Idéalement, il devrait y avoir interaction entre les cellules des tissus environnants et le matériau de manière à reconstruire au contact de l'implant les tissus lésés et à incarner activement l'implant dans le tissu hôte. Les interactions entre l'environnement biologique tels que les tissus durs ou mous environnant l'implant, le sang et le liquide corporel peuvent provoquer à l'interface des biomatériaux de nombreuses réactions non désirées (inflammatoires, mutagènes, carcinogènes...). Elles permettent de distinguer trois sortes de matériaux :

- Les matériaux bios inertes qui s'intègrent dans l'os sans interposition de couche fibreuse.
- Les matériaux bios tolérés qui s'intègrent dans l'os avec interposition d'une couche tissulaire fibreuse.

- Les matériaux bios actifs qui réagissent «positivement» à leur environnement biologique.

En permettant des réactions spécifiques à l'interface implant-tissu receveur. A leur contact, il se forme un os néoformé, avec l'établissement par des processus physico-chimiques, d'une continuité entre le matériau et la matrice osseuse. Ces matériaux sont tous biocompatibles ; ils ne libèrent pas de substances toxiques et n'endommagent pas non plus les tissus environnants. Les réactions qui se produisent à l'interface entre le biomatériau et les tissus environnant l'implant se déroulent durant les premières secondes ou minutes de contact. Elles peuvent durer aussi sur plusieurs mois ou même sur plusieurs années et engendrer des dommages cellulaires de grande étendue comme la lyse de tissu par des contraintes mécaniques à l'interface, ou l'endommagement de cellules par des ions toxiques libérés par biocorrosion. Le matériau peut ainsi être modifié au cours du temps pendant toute la durée de l'implantation. Enfin, il est à noter que des effets à distance peuvent être provoqués par des particules détachées par des mécanismes chimiques ou tribologiques. Ces particules sont réparties dans tout l'organisme par les fluides corporels. L'implant est, au mieux, toléré mais il n'est pas intégré dans le tissu hôte de l'organisme.

Cet ensemble des propriétés biologiques, mécaniques, physiques et chimiques rendent compte de la complexité de développer un substitut osseux. Un biomatériau « idéal » devrait être ostéoconducteur, ostéoinducteur et résorbable [63]. L'ostéoconduction est la propriété d'un matériau à recevoir et à guider la repousse osseuse à partir du tissu osseux dans lequel il est implanté. Actuellement, les biomatériaux sont ostéoconducteurs, à des degrés divers, mais aucun n'est ostéoinducteur : aucun n'a la propriété d'induire par lui-même la repousse osseuse. De plus, conjointement à la formation d'un os néo-formé, la dégradation *in vivo* de ce biomatériau idéal devrait se produire grâce à sa résorption, liée à la solubilité de ses constituants, par des processus physico-chimiques ; et à une dégradation liée à des processus cellulaires. Ces paramètres sont tous les trois reliés à des facteurs chimiques et physicochimiques et à des facteurs biologiques (cellules et milieu environnant) des biomatériaux.

### II. SELECTION DES MATERIAUX

#### II.1. Les couches minces de type TiN, TiC et TiNC

##### II.1.1. Définition et domaine d'application des couches minces

Une **couche mince** (*thin film*) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés :

- dans la fabrication de composants électroniques tels des cellules photovoltaïque en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices ;
- pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou en servant de barrière thermique. Il s'agit, par exemple, du chromage.
- pour modifier les propriétés optiques d'objets. En particulier, citons les revêtements décoratifs (exemple de la dorure) ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres antireflets ou miroirs).

Les couches minces étant des nano-objets dans une direction de l'espace, les propriétés physiques et chimiques des couches minces peuvent différer de celles des objets macroscopiques selon toutes leurs dimensions. Par exemple, un matériau isolant lorsqu'il est de dimensions macroscopiques peut devenir conducteur électrique sous forme de couche mince du fait de l'effet tunnel.

#### **Couches de protection**

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique.

##### *Couches anticorrosion*

On peut citer dans cette famille d'applications les pare chocs nickelés (et non chromés comme le veut le vocabulaire populaire) : acier recouvert d'une couche d'accrochage de chrome de quelques dizaines de nanomètres (qui est mate) recouverte d'une couche de nickel (brillant). Le nickelage est obtenu par galvanoplastie en général, mais il arrive que pour des pièces nickelées destinées à des dispositifs à hautes performances techniques (satellites par ex.) on exploite la technique de pulvérisation cathodique.

## Surfaces dures

On va aussi trouver des applications de dépôt en surface pour assurer non seulement une protection contre la corrosion, mais aussi un renforcement de la dureté de la surface, c'est par exemple le cas des lames de rasoir dont la surface est recouverte d'une microcouche : soit de platine, soit de titane. Certains forets sont ainsi recouverts d'une couche de titane qui leur confère une bien plus grande dureté avec un coût de fabrication bien moindre que s'ils étaient usinés intégralement en titane. Les outils de tour sont ainsi recouverts d'une couche de l'ordre du micron de nitrure de molybdène ou de titane obtenu par dépôts en phase vapeur (LPCVD).

## Surfaces de frottement

Inversement dans le domaine de la tribologie les techniques d'évaporation réactive ou d'ion plating sont susceptibles de conduire à des états de surface améliorés garantis d'une diminution des frottements et donc d'une augmentation de la durée de vie de dispositifs en état de frottement permanent tels des engrenages.

### II.1.2. Méthode d'élaboration par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer. Ce processus mécanique dépend de la quantité de mouvement cédée au moment du choc de la particule avec l'atome du solide bombardé. Il est indépendant de la température et se distingue par le mode de création des particules.

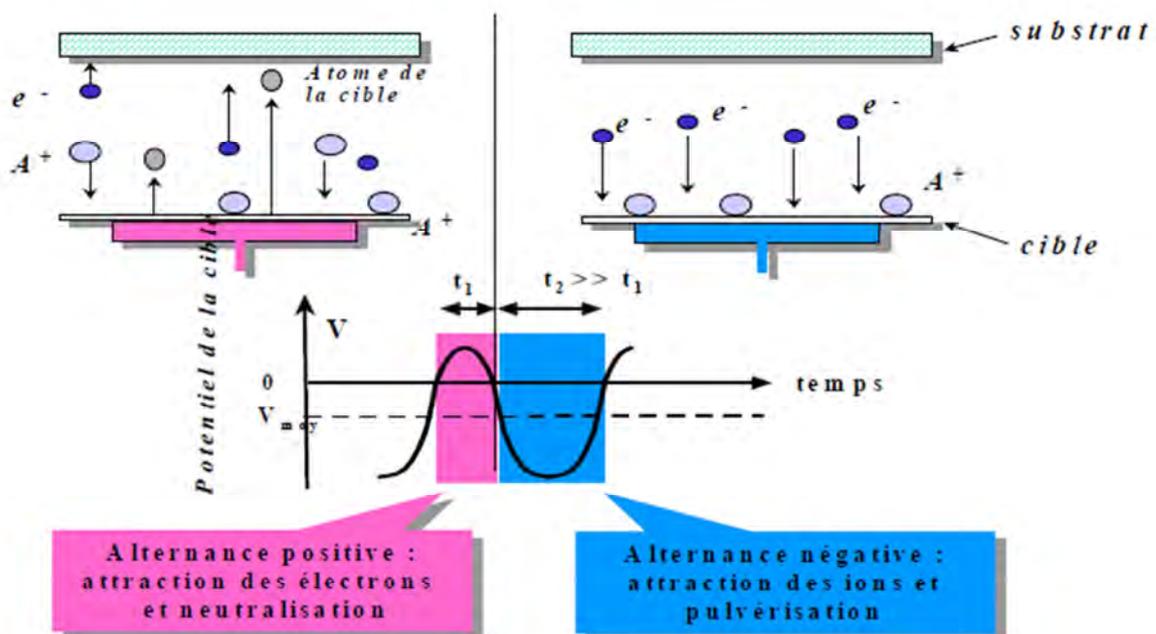


Figure I.3 principe de la pulvérisation cathodique.

Cette méthode permet de déposer tous les types de matériaux :

- simples ou composés ;
- réfractaires ou non ;
- conducteurs ou diélectriques.

En mode RF, le procédé de dépôt sous vide fonctionne à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite (5.10<sup>-1</sup>-10<sup>-3</sup> Torr).

En mode DC, la cible est constituée d'un matériau métallique et le procédé de dépôt sous vide fonctionne dans un gaz maintenu à 5.10<sup>-1</sup>-10<sup>-2</sup> Torr.

Voici les étapes nécessaires au dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche mince :

- 1- Introduction de l'argon dans l'enceinte
- 2- Polarisation de la cathode (cible) par une tension continue
- 3- Une décharge électrique se produit et crée un plasma d'argon
- 4- Les ions positifs Ar<sup>+</sup> sont extraits du plasma par la tension négative sur la cible
- 5- Ils viennent bombarder la cible
- 6- Les électrons se déplacent vers l'anode et entraînent le plasma.
- 7- Un champ électrique important est créé entre l'anode et la cathode (électrons et ions ont des vitesses différentes)
- 8- Les ions positifs Ar<sup>+</sup> sont accélérés par ce champ vers la cathode
- 9- Ces ions sont rapides (100 km/s) et bombardent la cible en éjectant atomes, ions et électrons.
- 10- Les atomes éjectés viennent de se déposer sur le substrat.

Si la cible est un isolant, les charges s'accumulent en surface de la cible et la pulvérisation s'arrête. Il faut alors utiliser la diode RF.

### *II.1.3. Caractéristiques et propriétés du carbure et nitrure de titane*

Le carbure et le nitrure de titane cristallisent dans le système cubique à faces centrées (cfc), de type NaCl. Son groupe spatial est le Fm3m (225) avec un paramètre de maille ( $a$ ) très proche ( $a_{\text{TiC}} = 0.4328$  nm et  $a_{\text{TiN}} = 0.4241$  nm). Dans la maille, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes de carbone ou d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques (figure I.4).

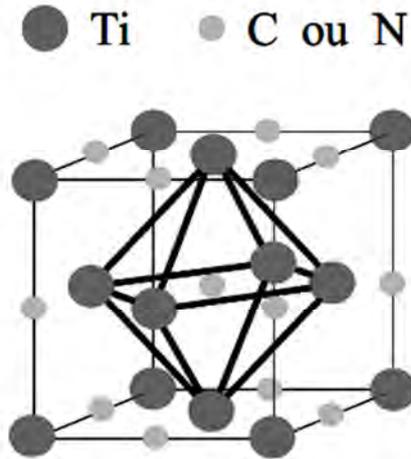


Figure I.4. Structure cristalline de type NaCl : présentée par le TiC ou le TiN.

Bien que le TiC et le TiN soient classés comme matériaux à liaison métallique, ils ont aussi un degré de liaison covalente et de liaison ionique. La nature covalente (entre les atomes métal-carbone et métal-métal) résulte de l'interaction entre l'état 2p du carbone et l'état d du métal, et aussi de l'interaction entre les atomes métalliques. La nature ionique résulte du transfert d'électrons du métal vers le carbone. La dureté élevée est expliquée par le caractère covalent et la conductivité électrique et thermique l'est par le caractère métallique.

Le tableau I.II donne les valeurs de l'électronégativité, le numéro et le rayon atomique de C, N et Ti. Il est à noter que l'électronégativité d'un élément n'est pas une valeur fixe, car elle dépend de l'état de valence et que le rayon atomique peut aussi varier, car la taille est associée à une fonction d'onde et à son état d'hybridation. Cependant, ces valeurs donnent une très bonne idée de comparaison.

Tableau I.2. Electronégativité et rayon atomique du carbone, de l'azote et du titane [64].

ELEMENT	C	N	Ti
Electronégativité	2.5	3.0	1.5
Numéro atomique	6	7	22
Rayon atomique (nm)	0.078	0.074	0.1467

Quant aux facteurs qui déterminent la nature d'un composé, trois sont les caractéristiques atomiques jouant un rôle important dans la formation d'un carbure [64] ou d'un nitrure :

## CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

---

1- la différence d'électronégativité entre un élément et un autre. Il est à noter que pour la formation d'un carbure ou d'un nitrure de titane cette différence est importante.

2- la taille respective des atomes. Le carbone et l'azote possèdent un rayon atomique très petit. Lorsque la différence de taille est grande, la formation d'un composé interstitiel est favorisé (par exemple TiC, TiN) et lorsque cette différence est faible, la formation d'un composé covalent est présent (par exemple SiC).

3- la nature de la liaison chimique de ces atomes. Une grande différence en électronégativité favorise une liaison ionique, alors qu'une faible différence favorise la liaison covalente.

Le TiC possède une énergie de liaison (Ti-C) et un caractère réfractaire plus élevés que le TiN (pour une liaison Ti-N). Les propriétés, telles que le point de fusion, la dureté, la résistivité électrique, etc., de ces deux matériaux sont fortement liées à cette énergie de liaison (voir tableau ci-dessous).

Etant donné le large domaine de composition et la présence de défauts cristallins dans les réseaux, il existe une grande diversité des valeurs trouvées dans la littérature en ce qui concerne les propriétés du carbure et du nitrure de titane. Une autre raison de cette diversité provient de l'effet des impuretés, comme par exemple la présence d'oxygène, qui a tendance à noircir le matériau selon la proportion présente. Le tableau I.3 montre un résumé des propriétés.

## CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

Tableau I.3. Propriétés et caractéristiques du carbure et du nitrure de titane [64].

CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES	TiC	TiN
Structure cristalline et paramètre de maille	cfc de type NaCl $a = 0.4328 \text{ nm}$	cfc de type NaCl $a = 0.424 \text{ nm}$
Groupe spatial	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Composition	TiC <sub>0.47</sub> à TiC <sub>0.99</sub>	TiN <sub>0.6</sub> à TiN <sub>1.1</sub>
Masse moléculaire (g/mol)	59.91	64.95
Densité	4.91	5.40
Point de fusion (°C)	3067	2950
Energie de liaison, E <sub>0</sub> (eV)	14.66	13.24
Chaleur spécifique (C <sub>p</sub> J/mol K)	33.80	33.74
Chaleur de formation (-ΔH <sub>f</sub> ) à 298 K (kJ/g-atome métallique)	184.6	338
Conductivité thermique, K (W/m•°C)	21	19.2
Coefficient de dilatation thermique, CDT x10 <sup>-6</sup> /°C	7.40	9.35
Résistivité électrique (μΩ•cm)	50 ± 10	20 ± 10
Température de transition de supraconductivité (K)	1.15	5.6
Dureté Vickers (GPa)	28 - 35	18 - 21
Module d'élasticité (GPa)	410 - 510	251
Coefficient de poisson	0.30	0.191
Résistance à l'oxydation	Légère oxydation à l'air à 800 °C	Elle commence à partir de 800 °C à l'air
Résistance chimique	Résistant à presque tous les acides. Légère attaque avec HNO <sub>3</sub> et HF.	Stable à température ambiante et légère attaque avec solutions acides.

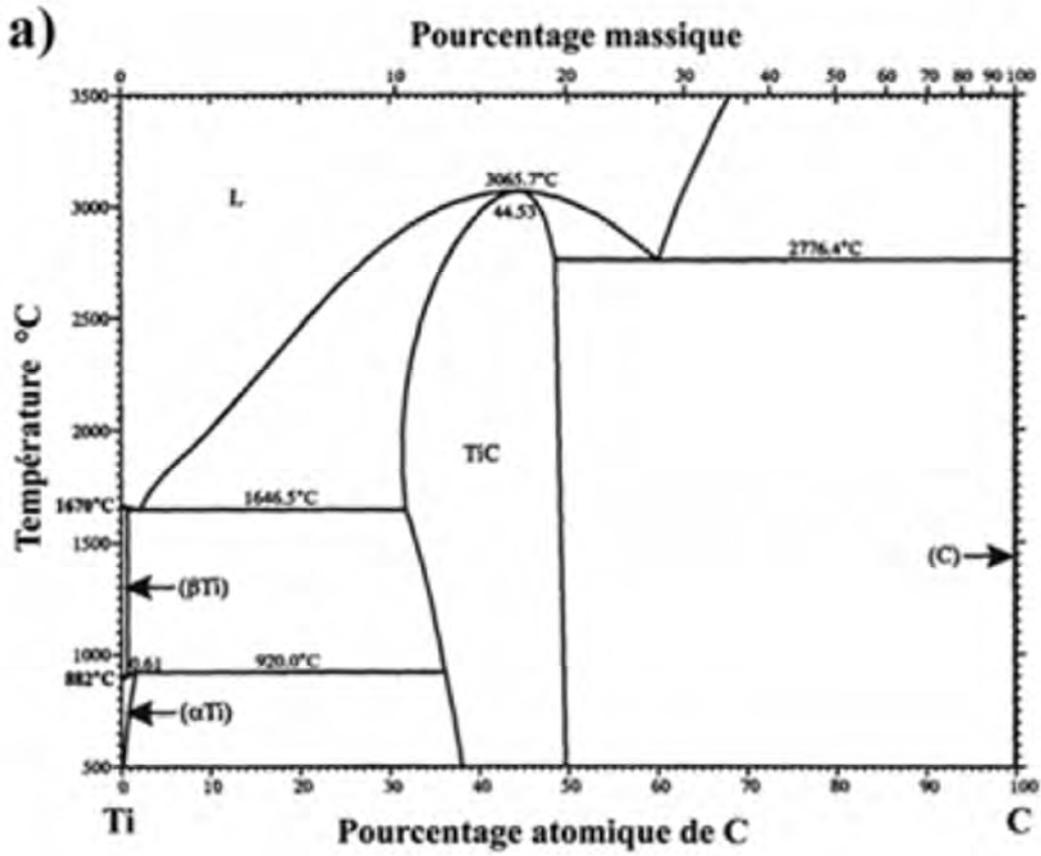
### II.1.4. Les composés TiC<sub>x</sub> et TiN<sub>x</sub> dans les diagrammes d'équilibre

Le diagramme de phases du système Ti-C est montré dans la figure I.5a. La phase cfc de carbure de titane, TiC<sub>x</sub>, possède un large domaine d'existence ( $0.5 < x < 0.98$ ), avec un paramètre de maille,  $a$ , qui varie en fonction de la composition. Ce comportement est expliqué par la présence de lacunes de carbone dans le réseau [65]. Le TiC<sub>x</sub> le plus élevé est obtenu pour un rapport C/Ti ~0.85 et non pour TiC stœchiométrique. Le carbone est un élément stabilisant la phase α du titane. Sa solubilité maximale, dans la phase hexagonale de titane du type P6<sub>3</sub>/mmc, est très faible (d'environ 1.6 % at.) à une température inférieure à 920 °C et la solubilité dans la phase β de titane du type Im3m est inférieure à 0.7 % at. à une température inférieure à 1670 °C [65].

Quant au système Ti-N, son diagramme de phases est montré dans la figure I.5b. Les solutions solides de titane, de basse température (Ti-α, avec une structure hexagonale compacte) et de haute température (Ti-β, avec une structure cubique centrée) présentent un large domaine de composition. La phase TiN avec une structure cfc présente un domaine

## CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

d'existence entre  $\text{TiN}_{0,6}$  et  $\text{TiN}_{1,1}$ . Sa couleur est liée à la teneur en azote. Ainsi, la coloration dorée est présente quand il s'agit de la phase stœchiométrique, argentée quand  $x < 1$  et cuivrée quand  $x > 1$  [65].



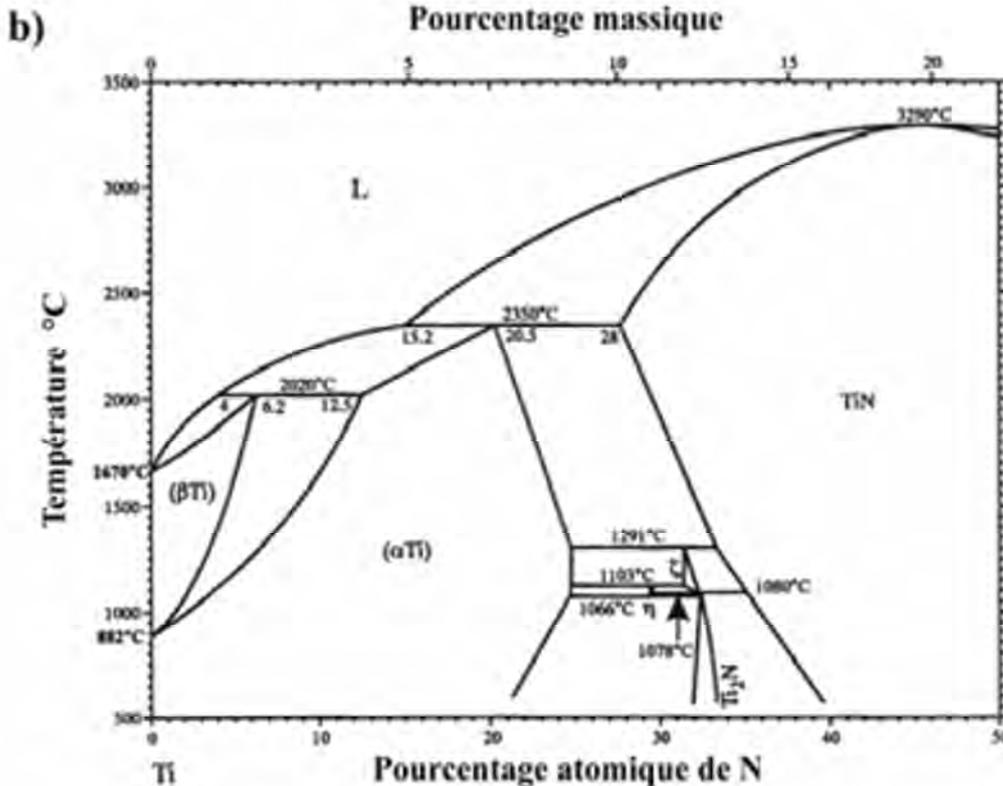


Figure I.5 Diagrammes de phases du système, a) Ti-C et b) Ti-N [65].

*II.1.5. Influence des pressions partielles des gazes réactifs sur la composition chimique*

Un des paramètres le plus important à contrôler dans les procédés de dépôt physique est la pression partielle du gaz réactif qui souvent est liée au débit de gaz introduit. Kawamura et al. [66] ont étudié l'influence du débit d'azote sur les propriétés électriques de films de TiN obtenus par pulvérisation magnétron à tension radio fréquence, R.F., (~5 watt/cm<sup>2</sup>) à différentes températures et en utilisant un mélange azote-argon comme atmosphère réactive et une pression totale, P<sub>tot</sub>= 6.7 Pa. Lorsque le pourcentage d'azote dans le mélange était inférieur à 8 %, ils ont obtenu des films de Ti avec de l'azote en solution dans la phase hexagonale compacte de Ti [66]. La phase cfc de TiN a été obtenue pour un pourcentage d'azote compris entre 8 % et 12 % à une température de dépôt de 400 °C [66]. La diminution de la vitesse de dépôt s'explique par un effet de nitruration de la surface de la cible de titane lorsque la concentration en azote est comprise entre 4 % et 8 %.

La valeur de la résistivité électrique (24 μΩ cm) pour les films élaborés avec un pourcentage d'azote supérieur à 8% et à 400 °C est très proche de celle du TiN massif [66]. L'obtention de différentes phases du système Ti-N est influencée par le pourcentage d'azote dans l'atmosphère gazeuse et ceci indépendamment de la température.

En ce qui concerne les couches de TiC, de nombreux auteurs ont étudié leur obtention par

différentes méthodes de dépôt physique en phase vapeur, par exemple, [67, 68]. Leurs propriétés varient en fonction des paramètres expérimentaux. Nakamura et al. [69] ont étudié l'influence de la pression partielle d'acétylène (de 0.015 Pa à 0.1 Pa) et la température du dépôt (de 500 °C à 1100 °C) sur la structure cristalline et la dureté des couches obtenues par évaporation réactive sur des substrats en acier et en WC-Co. Le dépôt des films a été fait sur des substrats fixes et des substrats en rotation perpendiculairement à la direction de croissance.

Il ressort que le gaz réactif le plus utilisé pour l'élaboration de films de TiN est l'azote ou un mélange azote-argon. Pour les films de TiC soit le méthane, soit l'acétylène, purs ou en présence d'argon sont couramment utilisés. En ce qui concerne les techniques d'évaporation réactive, il a été observé qu'une pression partielle d'argon dans l'atmosphère améliore l'adhésion du film avec une légère diminution de la vitesse de dépôt, cependant, l'état des contraintes est aussi modifié, entraînant en général un niveau de contraintes en compression plus élevé [69].

### *II.1.6. Domaines d'application du carbure et nitrure de titane*

Le carbure de titane, TiC est bien connu comme matériau réfractaire possédant un faible nombre atomique, une grande dureté, une bonne résistance à l'usure et un faible coefficient de friction, cependant il présente une faible résistance à la fissuration.

Compte tenu de ses propriétés, il a été utilisé comme revêtement ultra dur pour la protection des outils de coupe, pour divers composants du réacteur de fusion Tokamak (par exemple parois primaires, limiteurs du plasma) [70] et comme barrière de diffusion. Les applications les plus courantes sont énumérées ci-dessous :

Barrière de diffusion pour les carbures cémentés (WC-Co) [71,72], barrière thermique [73],

Revêtement pour les outils de coupe et pour les moules (outils de préforme) [72, 74, 75],

Revêtement pour des applications dans les réacteurs nucléaires (parois du réacteur,

Dispositifs confinant le plasma, etc.) [70,76-78],

Revêtement pour les outils de moulage dans la fabrication des plastiques [73].

Le nitrure de titane est aussi un matériau réfractaire qui offre une bonne résistance à l'usure et des bonnes caractéristiques lubrifiantes et antiadhésives. Grâce à sa bonne stabilité chimique et thermique, il est utilisé comme barrière de diffusion. Un résumé des applications est donné à la page suivante :

Barrière de diffusion pour les fibres de tungstène, il a été utilisé à l'interphase entre le tungstène et une matrice composite à base de Ni [79], et comme barrière de diffusion pour les carbures cémentés (WC-Co), pour éviter la décarburation,

barrière de diffusion pour les dispositifs semi-conducteurs dans les systèmes Si/TiN/(Al, Ti, Pt) et Ag/TiN/Si [80], pour éviter l'interdiffusion de Si et Al qui provoque un endommagement du dispositif [81],

Revêtement pour les outils de coupe et pour les outils de préforme [82],

Revêtement de décoration, pour sa coloration jaune métallique [73,80],

Revêtement pour l'outillage chirurgical [73] pour ses propriétés tribologiques dans les pièces en frottement.

### II.2. Les nanoparticules d'argent (Ag NPs) et d'oxyde de zinc (ZnO NPs)

#### *II.2.1 Introduction*

Une nanostructure est une structure atomique dont la taille se situe entre celle d'une molécule (de l'ordre d'un milliardième de mètre, soit un nanomètre) et celle d'un objet microscopique (pas plus grand qu'une bactérie, soit 100 *nanomètres*). Il en existe dans la nature mais elles sont aussi fabriquées et utilisées dans de nombreux domaines [83].

Les nanotechnologies sont l'un des moteurs de la prochaine révolution industrielle. Elles représentent un potentiel considérable de croissance et de développement. La Commission européenne a estimé que le marché mondial des nanotechnologies était de plus de 700 milliards d'euros en 2008 alors qu'il ne représentait que 40 milliards d'euros en 2001 [83]. Cependant, les nanoparticules, précisément parce que leur taille leur confère des propriétés nouvelles, introduisent aussi de nouveaux dangers pour nos sociétés. Malgré ces dangers, des milliers de produits de consommation comme des cosmétiques, des textiles, de l'électroménager, de l'informatique, de l'emballage alimentaire, des revêtements muraux, des peintures et des médicaments contiennent des nanoparticules [83].

#### *II.2.2. Applications des nanoparticules d'argent et de ZnO*

Depuis la fin des années 1990, l'utilisation de nanoparticules d'argent colloïdal connaît un essor extrêmement important en raison de leur réactivité élevée et de leur capacité à libérer progressivement, et de manière contrôlée et durable, les ions Ag<sup>+</sup>. Aujourd'hui, on assiste à une véritable explosion du marché économique des produits contenant des nanoparticules d'argent. Le marché européen des produits et équipements contenant de l'argent est passé de 30 tonnes environ en 2004 à 130 tonnes en 2010 [83]. En 2008, Mueller et Nowack [84] estimaient la production mondiale de nanoargent à environ 500 tonnes/an.

##### *II.2.2.1. Prévention des infections dans le domaine biomédical*

L'utilisation la plus répandue de l'argent sous forme de nanoparticules correspond aux pansements et aux différents soins employés dans le domaine médical. Des pansements dits «argentiques» contiennent des nanoparticules d'argent colloïdal adsorbées sur leur surface

[85]. C'est le cas par exemple des pansements Acticoat, commercialisés par Smith & Nephew [86], Actisorb Silver (Johnson and Johnson), Silverlon (Argentum Medical) ou Hansaplast [87, 88]. Ces produits ont prouvé leur efficacité antimicrobienne envers différentes bactéries à Gram positif et négatif [85] et les levures [89]. De plus, selon certains auteurs, l'argent participerait à la guérison anticipée des blessures [90]. Les bénéfices thérapeutiques de ces pansements ont été évalués *in vivo* sur des modèles animaux [91] et par des essais cliniques [92]. Ils sont aujourd'hui couramment utilisés avec succès dans les hôpitaux et centres de soins [88]. En outre, leurs applications et retraits quotidiens sont moins douloureux pour le patient que les crèmes et, contrairement au nitrate d'argent, leur utilisation ne provoque pas d'irritations [85].

Des cathéters urinaires, vasculaires et péritonéaux ont également été fabriqués à partir de polymères imprégnés d'argent sous forme métallique ou oxydée, afin de prévenir la formation de biofilms bactériens [93]. Bien que la plupart des travaux réalisés avec ces cathéters aient démontré leur activité antimicrobienne, et par conséquent, une réduction des coûts d'hospitalisation [94], certaines études soulèvent le problème d'une efficacité relativement faible *in vivo* [95].

D'autres produits dérivés sont également employés dans le domaine médical. Des masques chirurgicaux contenant des nanoparticules d'argent ont été fabriqués et testés [96] : ils présentent une efficacité antibactérienne sur *E. coli* et *S. aureus* et ne provoquent pas d'allergie ni d'irritation chez les sujets les ayant portés pendant 1h.

Alt et ses collaborateurs [97] ont étudié un ciment pour os (NanoSilver), constitué de polyméthacrylate de méthyle contenant des particules d'argent métallique (diamètre : 5 à 50 nm). Ils ont démontré *in vitro* son activité biocide contre des bactéries adhérentes (*S. epidermidis* et *S. aureus* résistantes à la méticilline).

### *II.2.2.2. Applications dans le domaine agro-alimentaire et le traitement de l'eau*

L'argent est employé dans l'industrie alimentaire pour éviter les contaminations microbiennes et prévenir l'apparition d'un goût métallique. Des équipements en argent sont utilisés pour la manipulation d'huiles essentielles, de sirops et de jus de fruits [98]. Des compléments alimentaires contenant de l'argent sont actuellement vendus en Chine et au Japon (ex : comprimés Jin Tan). A Mexico, un colloïde d'argent appelé Microdyn® est vendu en supermarché pour prévenir la contamination des légumes et entre dans la composition des filtres des circuits d'acheminement d'eau potable [99].

Des boîtes plastiques pour le stockage de denrées alimentaires, contenant des nanoparticules d'argent, sont commercialisées par la société Blue Moon Goods LLC (Fresh Box Silver™)

et la société A-DO Global Company. Lohrer et al. [100] ont mis au point un film alimentaire plastique dans lequel sont incorporées des particules de phosphate de calcium biodégradables (diamètre : 20-50 nm) portant des nanoparticules d'argent (diamètre : 1-2 nm).

Les microorganismes se présentant à proximité du film dégradent les particules de phosphate de calcium, pour assimiler les minéraux nécessaires à leur croissance, ce qui permet la libération progressive d'ions Ag<sup>+</sup>. Les propriétés biocides de ce film ont été démontrées sur *P. aeruginosa* et *C. albicans*, sans qu'il soit possible de reproduire la même efficacité sur *S. aureus* et *A. niger*.

Les nanoparticules d'argent sont également utilisées pour empêcher le développement d'agents infectieux, notamment les *Legionella*, dans les circuits de distribution d'eau potable [93]. Différents travaux démontrent l'efficacité antimicrobienne de filtres de polyuréthane, de céramique ou de charbon actif contenant ces nanoparticules [101]. Zodrow et ses collaborateurs [102] ont imprégné des membranes de filtration en polysulfone avec des nanoparticules d'argent. Ces membranes ont provoqué une réduction de la viabilité d'*E. coli*, une inhibition de la croissance de *P. mendocina* et ont également favorisé l'élimination de virus. De manière similaire, des systèmes de filtration de l'air contiennent des nanoparticules d'argent incorporées dans le charbon actif composant la membrane [101].

### *II.2.2.3. Autres applications : hygiène et désinfection*

Le Tableau 2 expose un inventaire non exhaustif des domaines pour lesquels sont développés et commercialisés des produits contenant des nanoparticules d'argent et montre la diversité des applications actuelles.

## CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

Tableau I.4 Domaines d'application de produits contenant des nanoparticules d'argent [103]

Catégories	Produits	Remarques
Vêtements et textiles	Fibres et fils Chaussettes, tenue de sport Serviettes de toilette, linge de literie, sac de couchage, matelas	Objectifs : - retarder le développement de bactéries et de champignons ; - éviter les mauvaises odeurs ; - empêcher l'adhésion des pollens responsables d'allergies.
Hygiène des personnes	Déodorants (Shiseido), savon gel bactéricide pour les mains Produits cosmétiques Spray pour chaussures Sièges des toilettes publiques	
Equipements électroménagers (* certains appareils ne sont plus en vente actuellement)	Machines à laver le linge  Réfrigérateurs Aspirateurs Climatisation	Principe : libération d'ions $Ag^+$ à partir d'argent métallique grâce à un courant électrique
Technologies	Ordinateurs, PDA  Combinés téléphoniques, calculatrice, clavier d'ordinateurs	Amenitop® (gel de silice contenant du thiosulfate d'argent), mélangé au plastique lors de la fabrication
Désinfection des surfaces	Peintures murales, revêtements de sol, revêtement de murs extérieurs pour la construction  Revêtement de surfaces d'acier inoxydable pour équipements médicaux, industries agro-alimentaires ou pharmaceutiques	Applications : pour les personnes allergiques aux désinfectants habituels

### II.2.3. Interactions physicochimiques et biologiques entre les nanoparticules d'Ag et de ZnO et des bactéries de l'environnement.

Grâce à leurs propriétés particulières dues à leur petite taille, les nanoparticules d'argent et de ZnO (dimension < 100 nm) sont utilisés dans de nombreuses applications grand public (cosmétique, matériaux nanostructurés,...). Cependant, leur présence grandissante inquiète car leur impact potentiel sur les humains et l'environnement reste mal connu. Cette étude est consacrée à une compréhension approfondie des interactions physicochimiques et biologiques entre quatre modèles cellulaires présents dans l'environnement : *Pseudomonas aeruginosa* (vivant dans les sols et en milieu humide (nuages, robinets, bouchons) souvent responsable d'infections nosocomiales), *Klebsiella pneumonia* (présentes dans le tube digestif et dans l'appareil respiratoire des Hommes et des animaux en tant que bactéries commensales, causent jusqu'à 5 % des infections urinaires communautaires et 9 % des nosocomiales), *Staphylococcus aureus* (commensale de l'homme, responsable

d'intoxications alimentaires et d'infections localisées suppurées) et *Escherichia coli* (bactérie des intestins des mammifères) avec des nanoparticules d'argent et d'oxyde de zinc.

La complexité de l'étude des nanoparticules nécessite une approche différente (multidisciplinaire) de celle des tests de toxicité utilisés pour les composés classiques. En effet, nous montrons que les paramètres physicochimiques (stabilité, agrégation, dissolution et état de surface) des nanoparticules dans le milieu de contact, influencent fortement la toxicité observée sur les cellules. De plus, les interactions physicochimiques (adsorption, mécanismes redox) sont liées au modèle biologique, en particulier à la présence d'exopolysaccharides (chez les bactéries) comme barrière naturelle entre la paroi cellulaire et les nanoparticules. La composition du milieu de dispersion des nanoparticules (notamment son pH) a aussi une influence majeure sur la toxicité (survie et intégrité membranaire). Tandis que pour *E. coli*, ce sont majoritairement les nanoparticules qui provoquent la mortalité.

### *II.2.4. Mécanismes d'action contre les bactéries*

#### **Nanoparticules d'argent**

Le brevet de Daewoo pour ses « réfrigérateurs avec un boîtier interne contenant des nanoparticules d'argent » définit les effets antibactériens de la manière suivante : Lorsque les ions  $Ag^+$  sont absorbés dans les cellules de virus, bactéries, champignons et assimilés, les ions argent entravent la croissance de l'enzyme requise pour la respiration cellulaire, ce qui les détruit par conséquent. Par ailleurs, les ions argent inhibent le métabolisme des bactéries et mettent ainsi fin à leur reproduction (Office européen des brevets, 2007). Par ailleurs, [Kampmann et al. 2008] détermine que la fixation de l'argent sur les bactéries inhibe les protéines, provoque le détachement de la paroi cellulaire, la condensation de l'ADN et mène à la destruction de la bactérie [104].

L'action antibactérienne et antimicrobienne des nanoparticules d'argent est similaire à celles des particules de métal d'argent de plus gros volumes. Cependant, les ions  $Ag^+$  qui se dispersent et agissent donc comme antimicrobiens sont ceux qui se trouvent à la surface des particules. La taille nano des particules garantit une plus grande surface de métal en contact avec l'extérieur par masse d'argent, et donc une meilleure capacité de dispersion (solubilité en contact avec les molécules d'eau notamment) [105].

#### **Nanoparticules de ZnO**

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur polyvalent et important et a trouvé des applications non seulement dans le domaine optoélectronique [106, 107] mais aussi dans les bio-applications en raison de ses propriétés respectueuses de l'environnement [108, 109]. Les nanoparticules de ZnO ont été récemment étudiées et semblent avoir un effet antibactérien

mais sans réaction avec les cellules humaines [110]. Alors, comment les ZnO NPs détruisent les microorganismes ? Liu et al [111] ont abordé un sujet très important concernant le mécanisme d'action de ZnO NPs contre les bactéries. Ils ont prouvé que sous irradiation lumineuse, ZnO peut produire des paires électron-trou ( $e^-$ ,  $h^+$ ) avec des énergies très élevées. A la surface des ZnO NPs, les paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) créés influencent la réaction d'oxydo-réduction qui génère des radicaux hydroxyles et perhydroxil ( $OH^\cdot$ ,  $HO_2^\cdot$ ) et des anions superoxydes ( $O_2^{\cdot-}$ ). En présence de ces radicaux, les cellules des microorganismes vont être immédiatement détruites. Par ailleurs, un autre mécanisme a été proposé par Sharma et al [112]: l'effet bactéricide des ZnO NPs s'explique principalement par la rupture de la double couche lipidique de bactéries qui en résultent la fuite de contenu cytoplasmique.

### II.2.5. Risques liés à l'utilisation de nanoparticules

Parmi les impacts potentiels des nanomatériaux sur le monde de demain, l'interaction avec le vivant constitue une interrogation majeure car les propriétés particulières aux nanoparticules, qui les rendent si intéressantes, peuvent potentiellement représenter un danger non négligeable pour les hommes et l'environnement. En effet, si certaines de leurs caractéristiques sont prometteuses pour le traitement de maladies ou l'élaboration de systèmes à libération contrôlée, elles pourraient avoir des impacts inattendus dans d'autres circonstances. La petite taille des nanoparticules pourrait par exemple leur permettre de pénétrer dans les tissus et passer la membrane cellulaire. Une fois dans la cellule, leurs propriétés catalytiques pourraient générer des espèces radicalaires (ROS : Radical Oxygen Species) et causer de sérieuses altérations dans l'ADN (ce qui constituerait un fâcheux effet secondaire de l'utilisation des crèmes solaires). Les nanoparticules sont également suspectées de pouvoir franchir la barrière hémato-encéphalique, or les conséquences de leur accumulation dans le cerveau ne sont pas encore connues. De plus, il existe un risque non négligeable de toxicité par inhalation tout particulièrement pour les personnes travaillant dans des industries fabriquant des nanoparticules. Le nez est la première barrière aux particules, malheureusement seules les plus grosses d'entre elles y sont arrêtées. Les nanoparticules ultrafines et les nanotubes de carbone pourraient donc s'accumuler dans les poumons et y provoquer des effets délétères comparables à ceux observés dans le cas de l'amiante. En ce qui concerne l'environnement, la libération incontrôlée de nanoparticules (ex : combustion des fiouls, ruissellement des nanoparticules utilisées dans les façades autonettoyantes) pourrait avoir de graves conséquences environnementales. Certaines nanoparticules sont même envisagées pour des utilisations en dépollution par exemple pour le piégeage des halogénures, arsenic, mercure, etc.

### *II.2.6. Méthodes biologiques pour l'élaboration des nanoparticules (biosynthèse)*

La biosynthèse est présentée comme méthode alternative aux méthodes chimiques et physiques. Des efforts ont par conséquent été réalisés pour la synthèse de nanoparticules à partir de matériaux biologiques en milieu aqueux. C'est ainsi que la citronnelle [113-114], les feuilles de thé [115, 116], les algues [117], les cellules humaines [118], les champignons, les microorganismes [119, 120] et les protéines [121] ont été utilisés pour synthétiser des nanoparticules de formes et de tailles variées. Cependant, par cette approche, il est très difficile de contrôler la composition chimique et la pureté des particules obtenues. De plus, le mécanisme réactionnel est loin d'être établi.

#### *II.2.6.1. Réduction par des substances naturelles*

Introduite pour la première fois par Jose-Yacaman *et al* [122], la biosynthèse basée sur les extraits de plantes a reçu une attention particulière comme étant une alternative simple et viable aux procédés chimiques et physiques. Ainsi la transformation des ions chloroaurate et argent en nanoparticules de tailles et de formes très variées est possible en présence d'extraits de feuilles de géranium [123], de Margousier (arbre de Neem), d'Aloès vera [124], ou de citronnelle [113, 114]. Cette approche est très prometteuse comme méthode alternative aux méthodes conventionnelles de synthèse des nanoparticules. De plus, certains actifs pharmacologiques sont contenus dans les extraits des plantes utilisées pour la synthèse de ces nanoparticules conférant ainsi aux particules obtenues par cette méthode des propriétés médicales très intéressantes [125].

Engelbrekt et ses collaborateurs ont démontré qu'il était possible d'obtenir en milieu neutre ou basique, des nanoparticules d'Au de tailles bien définies à partir d'amidon et de glucose extraits de la patate douce, de l'oignon et des carottes [126]. L'amidon qui forme une couche protectrice autour des nanoparticules va apporter de nouvelles propriétés à ces dernières. La réaction se produit en moins de 20 minutes à température ambiante en milieu neutre. Cette synthèse présente un intérêt pour des applications biologiques. De plus, le glucose et l'amidon sont des molécules biologiques présentes en grande quantité dans la nature [126].

#### *II.2.6.2. Réduction par des organismes uni ou multicellulaires*

Cette voie nécessite l'utilisation de microorganismes (bactéries) pour la formation des nanoparticules. En fonction de l'endroit où sont produites les particules, on peut scinder cette méthode de synthèse en deux catégories : les synthèses intracellulaires (nécessitant la présence d'un système spécial de transportation d'ions dans la cellule microbiennes) et les synthèses extracellulaires. Comme exemple, on peut citer la bio-minéralisation qui est une

réaction de bio-réduction développée par certaines bactéries et utilisée comme mécanisme de défense par ces dernières. Certains ions des métaux de transitions sont essentiels pour le fonctionnement de plusieurs protéines intervenant dans les réactions d'oxydoréduction. Ces ions catalysent aussi des réactions de catalyse cytotoxique dans les cellules. L'activité métabolites des microorganismes permet la précipitation des nanoparticules à l'extérieur de la cellule. Comme exemple de microorganismes capables de synthétiser des nanoparticules, on peut citer les bactéries *pseudomonas strutzeri* qui sont capable de réduire les ions  $Ag^+$  pour former des nanoparticules d'Ag de taille comprises entre 16 et 40nm de diamètre et de forme bien définie [119, 120]. Comme autre exemple, on peut citer les bactéries magnétostatiques qui produisent des nanoparticules de magnétite ( $Fe_3O_4$ ) ou de greigite ( $Fe_3S_4$ ).

Les champignons qui sont des organismes eucaryotes ni végétaux, ni animaux pluricellulaires (moisissures, rouilles, saprolègues) et même parfois unicellulaires (levures) sont également d'excellents candidats pour la synthèse des nanoparticules d'Au et d'Ag [127-129]. Dans certains cas, la formation des nanoparticules est possible grâce à la présence d'hydrogénase qui est une enzyme ayant la particularité de posséder une excellente propriété réductrice couramment rencontrée dans certaines souches de champignons tels que le *fusarium oxysporum* [130].

## CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

---

Comme nous le montre l'étude bibliographique développée dans ce chapitre, les nanoparticules d'argent et d'oxyde de zinc, ainsi que les couches minces du nitrure et carbure de titane trouvent des applications dans un large domaine d'applications. En fonction des applications visées, elles peuvent être obtenues par diverses méthodes présentant des avantages et des inconvénients.

Les deux approches «top-down» et «bottom-up» tendent à converger en termes de gamme de tailles et de formes de nano-objets. L'approche «bottom-up» semble néanmoins plus riche en terme de matériau, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche «top-down» permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais dont le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat. L'approche «bottom-up» fait appel à des procédés d'élaborations chimiques et physiques alors que l'approche «top-down» nécessite principalement l'utilisation de méthodes mécanique. Malgré tous les avantages que présentent certaines de ces techniques, la synthèse des nanoparticules via les techniques de chimie colloïdale reste la plus efficace, la plus fiable et la plus polyvalente. Dans le chapitre 2, nous allons présenter les méthodes d'élaboration ainsi que les techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et les couches minces de type TiN, TiC et C-TiN que nous avons développés durant ce travail de thèse. Pour les nanoparticules d'Ag et de ZnO, nous avons choisi d'utiliser la méthode par réduction chimique (polyol et hydrothermale) car celle-ci reste plus adaptée aux différentes applications visées dans cette étude. Tandis que pour les films minces TiN, TiC et C-TiN la pulvérisation cathodiques magnétron RF a été choisi.

**CHAPITRE 2 : ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES NANOPARTICULES D'ARGENT ET DE ZnO ET COUCHES MINCES DE TYPE TiN, TiC ET C-TiN**

**PARTIE I : élaboration de dispersions aqueuses de nanoparticules d'argent et de ZnO**

I. Synthèse de nanoparticules d'argent par la méthode polyol avec chauffage à reflux

I.1. Présentation du procédé

Cette technique de synthèse, développée depuis une vingtaine d'années, a été initialement proposée pour la préparation des particules métalliques. Notamment, pour les métaux nobles comme le palladium, l'argent et le platine ou moins noble comme le cuivre, ou encore pour des métaux situés plus bas dans la classification électrochimique tels que le plomb, le nickel ou le cobalt, tout en se servant des propriétés réductrices des polyols. Cette méthode consiste en une précipitation directe des particules métalliques ou des oxydes correspondants, au sein d'un polyalcool. Les synthèses sont réalisées à une température généralement entre 150 °C et 250 °C. La particularité de ce processus réside d'une part dans le rôle joué par le milieu à la fois solvant et contrôleur de taille et par la basse température à laquelle la réaction a lieu. D'autre part par la qualité des particules obtenues : morphologie souvent sphérique, absence d'agglomération dans le domaine nanométrique et une dispersion de taille très faible.

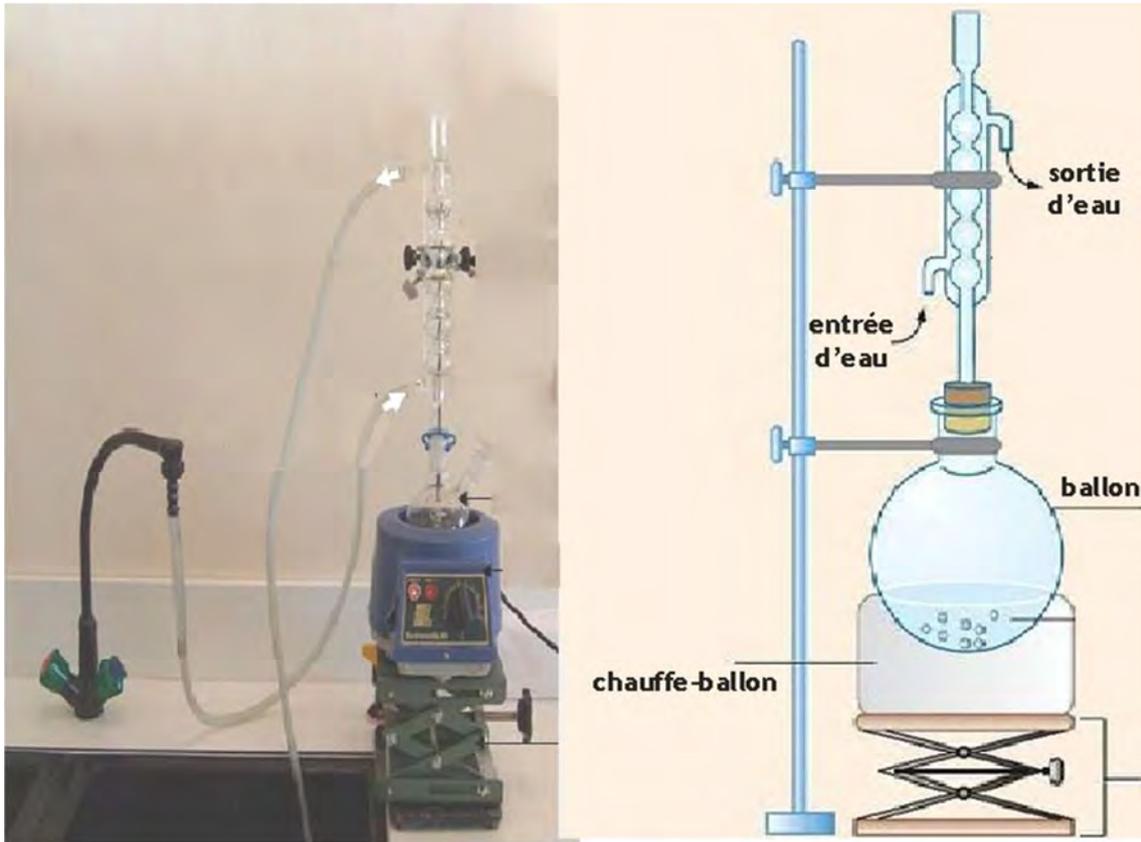


Figure II.1 Schéma de la méthode polyol avec chauffage à reflux.

Combiner la méthode polyol au chauffage à reflux permet de chauffer un mélange réactionnel, à pression atmosphérique, sans que les vapeurs des composés chimiques contenus dans le ballon partent dans la salle. Si on chauffait directement le mélange réactionnel dans le ballon, les vapeurs partiraient dans la salle. Si on bouchait le ballon, les gaz formés lors du chauffage feraient rapidement monter la pression dans le ballon, le bouchon sauterait et les vapeurs partiraient dans la salle. Dans le cas du montage à reflux, le ballon est surmonté d'un réfrigérant à boules. Comme tout réfrigérant, il est ouvert en haut donc le mélange contenu dans le ballon est à la pression atmosphérique de la salle. Les vapeurs s'élèvent, vont dans le réfrigérant puis se recondensent et retombent dans le ballon. On garde le mélange réactionnel sous forme liquide dans le ballon.

### I.2. Matériaux et méthodologie

Pour la synthèse de nanoparticules d'argent par la méthode polyol avec chauffage à reflux nous avons choisi comme précurseur le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), largement utilisé dans de nombreux travaux de recherche similaires, qui donne de résultats satisfaisants et qui est relativement peu coûteux. Comme réducteur, nous avons adopté l'éthanol [131] et comme

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

stabilisateur le polyvinylpyrrolidone (PVP) [132] conventionnellement utilisé. Initialement, un ballon contenant une solution de 0,1 g de  $\text{AgNO}_3$ , 1 g de PVP et 20 ml d'éthanol 96% a été immergé dans un bain d'huile. La solution a été ensuite chauffée à reflux à  $160^\circ\text{C}$  avec une agitation constante pendant 30 min. L'agitation a été réalisée à l'aide d'un mélangeur magnétique jusqu'à ce que la totalité du nitrate soit dissoute dans les solvants. Au cours du processus, la couleur de la solution devient rougeâtre après qu'elle a été transparente. Après refroidissement, la solution obtenue reste stable sans précipitation pendant plusieurs mois.

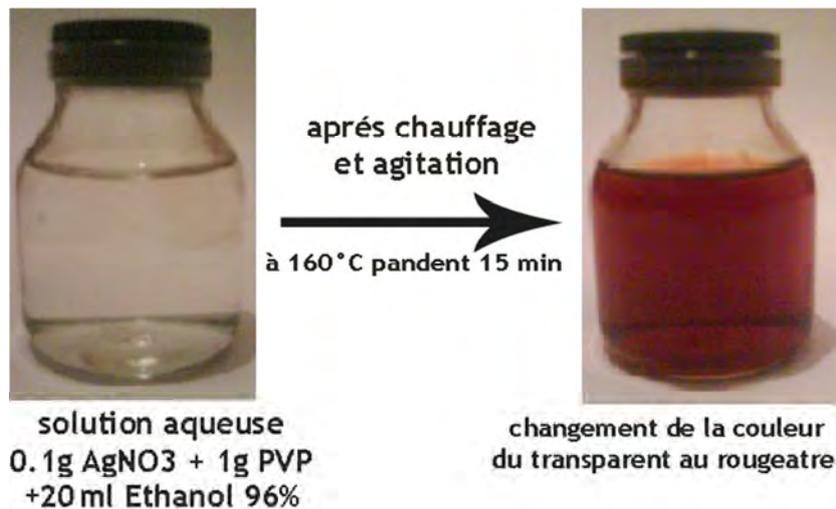


Figure II.2 Schéma présentant la préparation de la solution aqueuse des nanoparticules d'argent.

### I.3. Réduction biologique utilisant l'huile de fruits de Pistacia Lentiscus

Il y a un besoin essentiel pour développer des procédures respectueuses de l'environnement pour la synthèse de nanoparticules métalliques. L'objectif est d'exploiter les ressources biologiques dans la nature pour la production de nanoparticules à faible coût et non toxique. Une diversité de procédés chimiques et physiques pourrait être utilisée pour la synthèse de nanoparticules, cependant, ces méthodes sont à risque lorsque les produits chimiques toxiques sont utilisés en raison de leurs effets indésirables dans les applications médicales. En conséquence, les extraits de plantes ont été utilisés la synthèse de nanoparticules métalliques ; (synthèse de nanoparticules d'argent à l'aide de feuilles de Cynodon dactylon [133], la synthèse de nanoparticules d'or en utilisant Magnolia Kobus et des extraits de feuilles de Diopyros kaki [134], la synthèse de nanoparticules d'argent en utilisant le capitatum algue

Codium [135]). Nous présentons dans ce travail une méthode de synthèse de nanoparticules d'argent par l'huile de fruits de Pistacia Lentiscus.

### *1.3.1. Description de la plante Pistacia Lentiscus*

Pistacia Lentiscus, Darou en arabe local, appartenant à la famille de Térébinthacées [136], est un arbrisseau vivace de trois mètres de hauteur, ramifié, à odeur de résine fortement âcre. Pistacia Lentiscus est particulièrement représentatif des milieux les plus chauds du climat méditerranéen que l'on retrouve en association avec l'Oléastre (olivier sauvage), la salsepareille et la myrte dans un groupement végétal nommé "l'Oléolentisque" (l'Oléo-Lentiscetum des phytosociologues), mais également dans les boisements clairs à Pin d'Alep ou d'autres formations de garrigues basses (Chêne vert). Pistacia lentiscus est caractérisée par :



Figure II.3 feuilles et fruits de la plante Pistacia Lentiscus.

- *Feuilles*: Sont persistantes, composées, et possèdent un nombre pair de folioles (4 à 10) d'un vert sombre, elliptiques, obtuses, luisantes en dessus, glabres, coriaces et dont le pétiole est bordé d'une aile verte. On trouve des pieds mâles et femelles distincts (espèce dioïque) qui fleurissent en grappes denses en mois de Mai.

-*Fruit* : Est une baie globuleuse [de 2 à 3 mm], monosperme, remplie par nucléole de la même forme; d'abord rouge, il devient brunâtre à sa maturité, qui est complète l'automne.

-*Huile de fruits de Pistacia lentiscus*

Huile de lentisque (dont les baies peuvent fournir 20 à 25% de leur poids) est de couleur verte foncée; elle n'est entièrement liquide qu'à la température de 32 et 34 C°; au-dessous elle laisse déposer une matière blanche, susceptible de cristallisation, qui bientôt envahit la totalité de l'huile et la solidifie complètement [136].

*Aspects Pharmacologiques de l'Huile grasse de Pistacia lentiscus*

L'huile de fruit de lentisque est utilisée pour son intérêt médicinal, conseillée pour les diabétiques, pour le traitement des douleurs d'estomac et en cas de circoncision [137]. En plus, elle est utilisée comme un remède d'application locale externe sous forme d'onguent pour soigner les brûlures [138] ou les douleurs dorsales [139].

*Etude chimique du genre Pistacia*

Par l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse (CPG), Yousfi et ses collaborateurs [140] ont pu déterminer les acides gras libres et totaux existant dans l'huile du fruit de Pistacia Atlantica. Ces résultats montrent une prédominance des acides gras oléique, palmitique et linoléique (figure II.4). Tous ces acides ont une structure chimique identique à celle du surfactant (figureII.5)

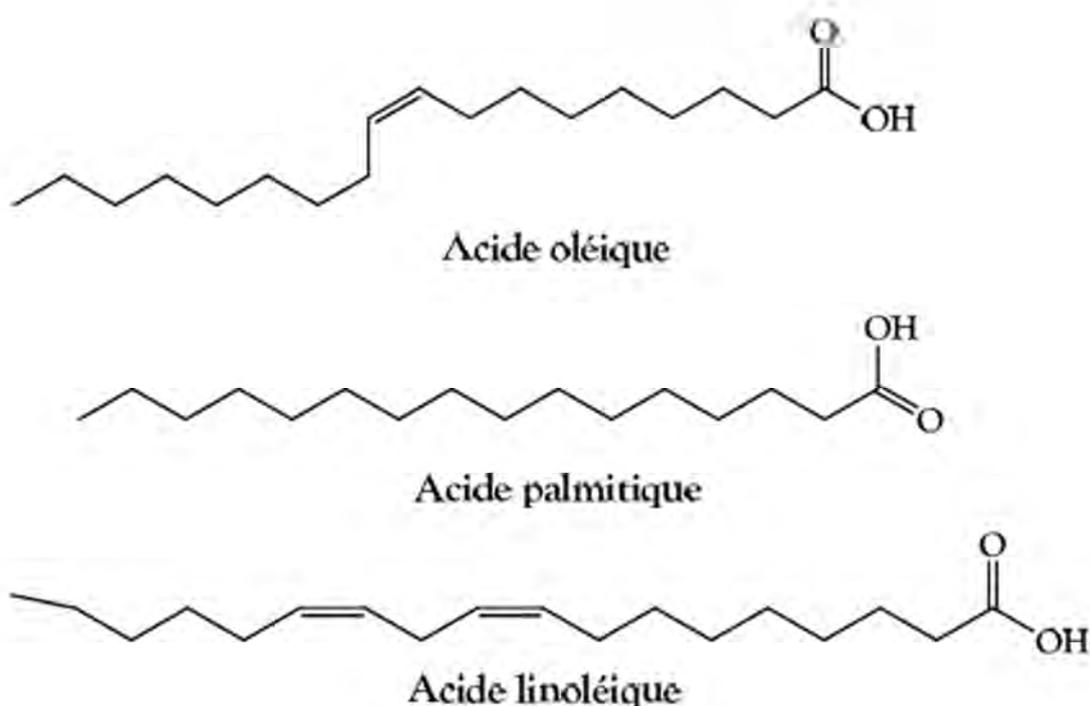


Figure II.4 Structures chimiques des composants de l'huile Pistacia Lentiscus [140].

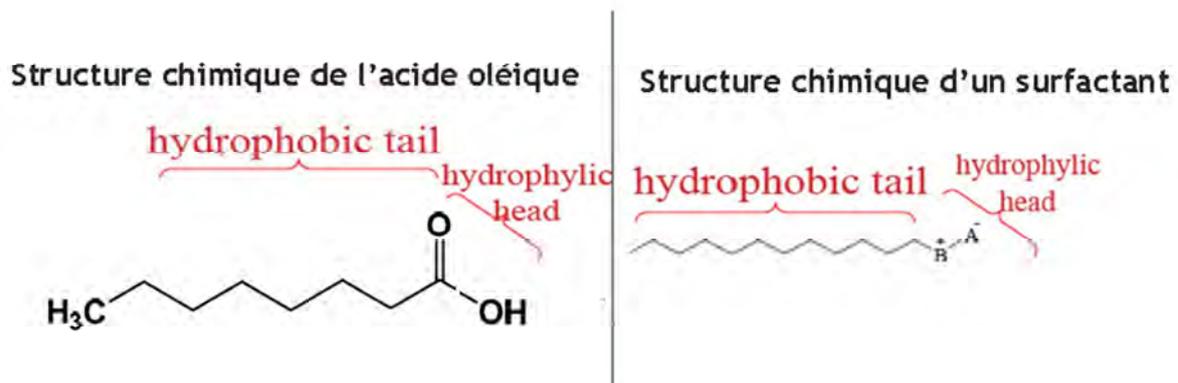


Figure II.5 Structure chimique de l'acide oléique identique à celle du surfactant.

Pourquoi l'huile de la *Pistacia Lentiscus*

A cause de la prédominance des acides gras (oléique, palmitique et linoléique) dans la composition chimique de l'huile de *Pistacia Lentiscus* et leurs structures chimiques qui sont identiques à celle du surfactant, cette huile peut remplacer le PVP conventionnellement utilisé en tant que surfactant ou stabilisateur dans l'élaboration des nanoparticules d'argent.

Le but aussi est de combiner les effets bactéricides des nanoparticules d'argent et de l'huile de *Pistacia Lentiscus*. Cette méthode environnementale de la synthèse biologique des nanoparticules d'Ag peut potentiellement être appliquée dans le domaine biomédical. C'est un autre avantage de nanoparticules synthétisées en utilisant des extraits de plantes par rapport à ceux synthétisés par des procédés chimiques.

### 1.3.2. Matériaux et méthodologie

Une solution aqueuse d'une couleur transparente a été préparée avec 0.1 g d'AgNO<sub>3</sub> agitée avec 20 ml de l'éthanol 96 % à l'aide d'un mélangeur magnétique jusqu'à ce que la totalité du nitrate soit dissoute. D'un autre côté, 1 ml d'huile de *Pistacia Lentiscus* a été dissout dans 20 ml de l'éthanol 96 % par agitation magnétique. Ensuite, nous avons rajouté cette solution à la solution aqueuse (0.1 g d'AgNO<sub>3</sub> + 20 ml de l'éthanol 96 %). Le mélange ainsi obtenue en couleur verte a été ensuite chauffé sous reflux à 150 °C entre 10 et 15 minutes avec une agitation constante. Au cours du processus, la couleur de la solution devient rougeâtre après qu'elle a été verdâtre (figure II.6).

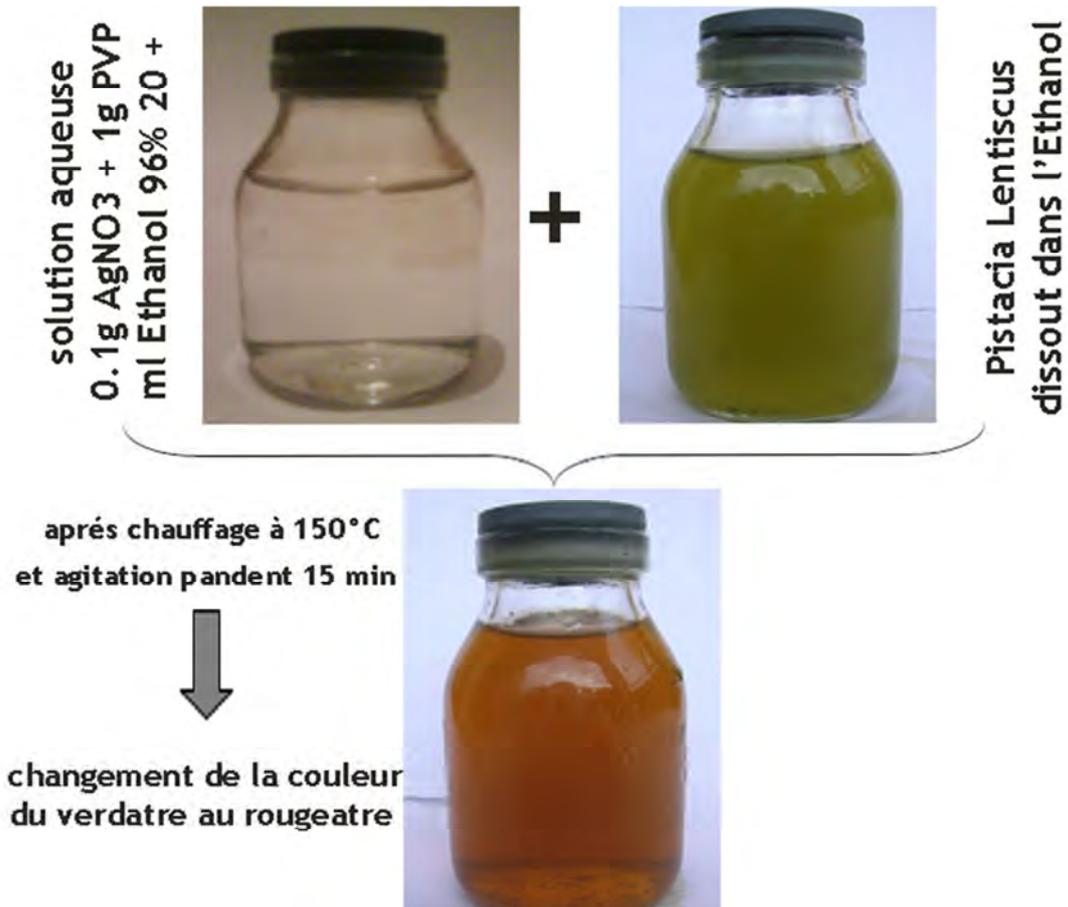


Figure II.6 Schéma présentant la préparation de nanoparticules d'argent par l'huile de Pistacia Lentiscus.

## II. Synthèse de nanoparticules de ZnO

### II.1. Définition de la méthode hydrothermale.

La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos (un autoclave). Dans ce dernier, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition normal et la pression dépasse la pression atmosphérique. Les conditions hydrothermales se sont produites dans la nature et de nombreux minéraux, dont les zéolithes naturelles, ont été formées, ainsi les émeraudes synthétiques sont obtenues sous les conditions hydrothermales.

La qualification hydrothermale peut être appliquée à toute méthode mettant en œuvre une solution aqueuse à température moyenne, en générale entre environ 90 et 500°C, le plus souvent entre 100 et 350°C, dans un réacteur sous pression. On peut classer les divers procédés selon qu'ils impliquent la dissolution sélective d'une partie du matériau de départ,

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

soit la précipitation d'un solide formé par une réaction chimique dans le milieu hydrothermal. La synthèse hydrothermale diffère des autres voies chimiques d'élaboration d'oxydes métalliques par les conditions de température et de pression mises en œuvre. Le mécanisme de base de ces réactions est la dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation des produits. La solubilité des réactifs, sels et hydroxydes par exemple est plus élevée dans le milieu que celle des oxydes formés. La nature chimique des précurseurs et les réactions mises en jeu sont parfois semblables à celles d'autres méthodes à pression ambiante, mais l'influence des facteurs pression et température consiste à favoriser la cristallinité des particules solides formées par nucléation et croissance.

Différents types d'autoclaves peuvent être utilisés en synthèse hydrothermale:

- Les autoclaves à joint froid avec un maximum d'utilisation 3 kbar et 700°C.
- Les autoclaves à joint chaud avec un maximum d'utilisation 1 kbar et 600°C.
- Les autoclaves à prélèvement fonctionnant sous pression de H<sub>2</sub>O jusqu'à une pression de 500 bar et une température de 500°C.

Le schéma des autoclaves que nous avons utilisés au laboratoire pour la synthèse de nos composés au cours de notre travail est présenté sur la figure II.7.

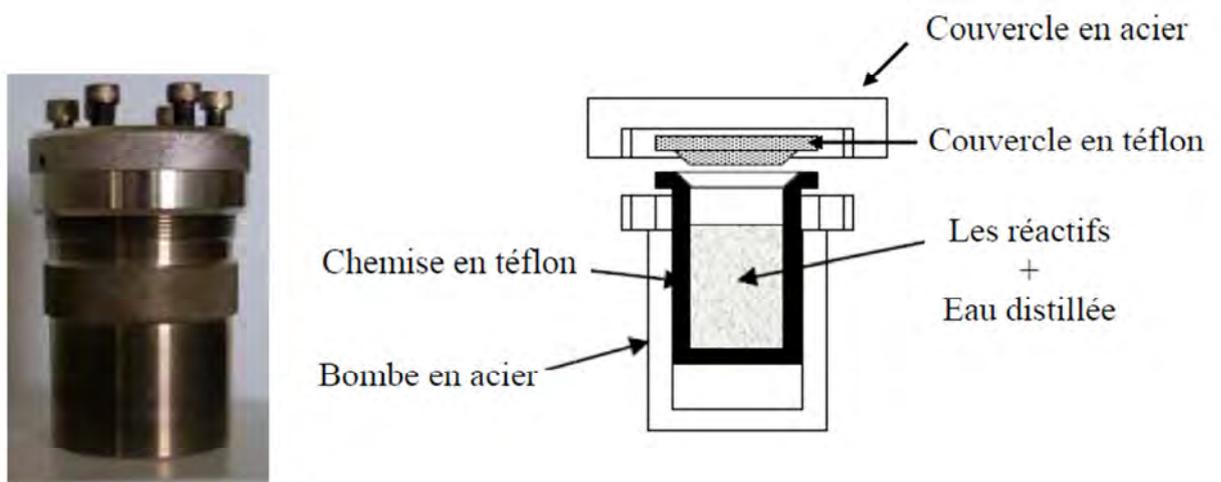


Figure II.7 : Photo et schéma simplifié d'un autoclave.

La méthode consiste à introduire les réactifs dans une chemise en téflon (de volume 125 cm<sup>3</sup>) elle-même introduite dans une enceinte en acier ; l'ensemble est placé dans un four à une température choisie, entre 150°C et 240°C, température qui permet d'augmenter la pression dans l'enceinte. Pression et température permettront d'augmenter la solubilité et la réactivité des espèces en présence.

II.2. Elaboration des points quantiques de ZnO par la méthode hydrothermale.

Pour la synthèse des points quantiques d'oxyde de zinc (ZnO Qds), la méthode hydrothermale est utilisée. Dans cette méthode, 20 mg de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) ont été traités par l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) tel que rapporté par R. Sepahvand et al (2008) [141]. Ce mélange est ensuite dispersé dans 20 ml de la diméthylformamide (DMF) par l'ultra son pendant 30 min. 6 ml aliquote de la solution MWCNTs- $\text{HNO}_3$ /DMF est ensuite mélangée avec 36 ml de DMF dans laquelle 0,39 g de nitrate de zinc tétrahydraté ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) est déjà dissous. Le mélange résultant sera ensuite fortement agité pendant 30 min à la température ambiante. Le mélange est ensuite chauffé à  $105^\circ\text{C}$  à une vitesse de chauffage  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  et maintenu à cette température pendant 3 h. La partie supérieure (transparente) du bécher est composée de ZnO Qds dispersés dans le DMF tandis que la couche précipitée (noire) est le MWCNTs- $\text{HNO}_3$  isolés (figure II.8).

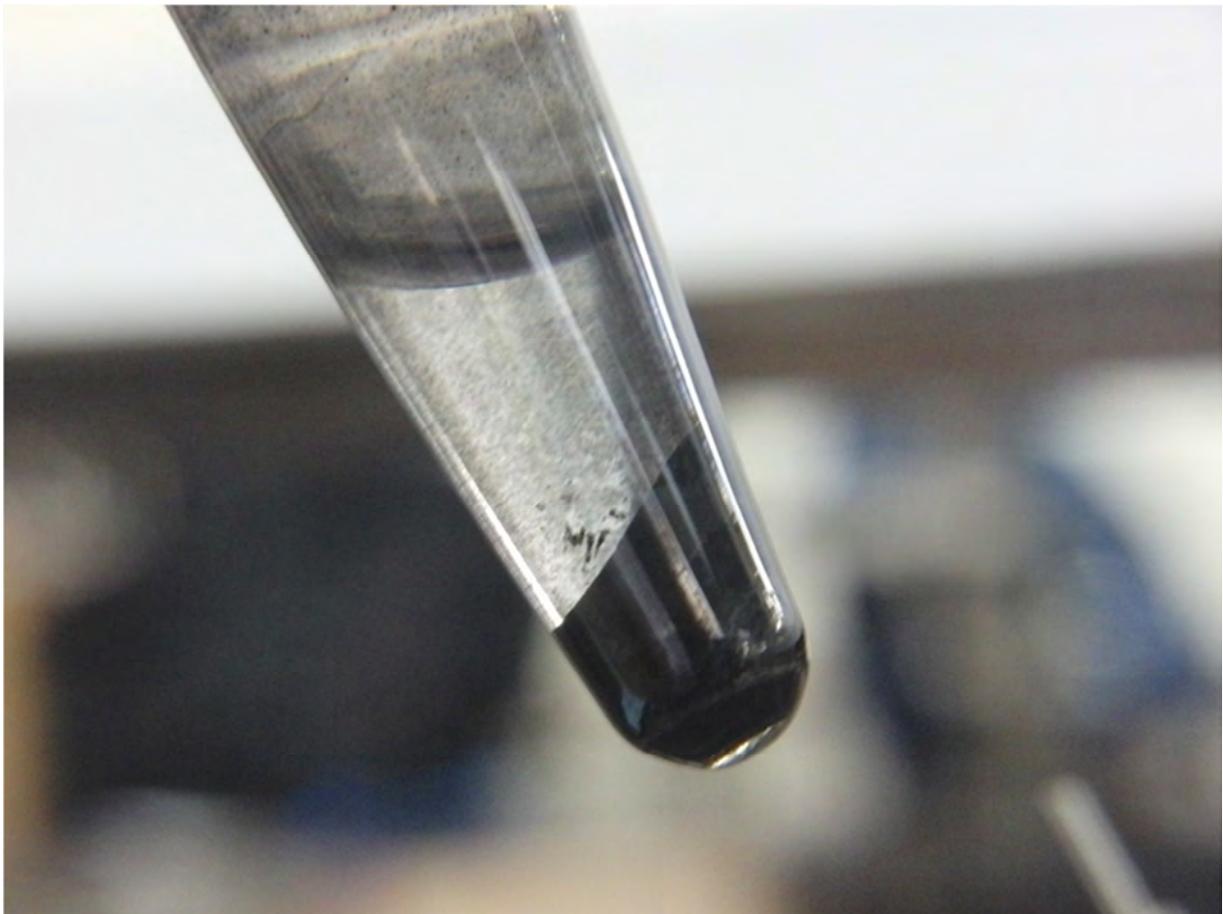


Figure II.8 Dispersion des points quantiques de ZnO en DMF au-dessus, et précipitation des nanotubes de carbone en dessous.

**PARTIE II : Dépôt des couches minces de type TiN, TiC et TiNC par pulvérisation cathodique magnétron RF**

I. Description de la technique

La pulvérisation cathodique permet la création de revêtements métallurgiques ou de films céramiques, à l'aide d'un plasma, trouvant leurs applications dans des domaines aussi divers que la mécanique, l'optique, l'électronique, les industries chimique et aéronautique, etc.

D'un point de vue général, les revêtements sont réalisés sous atmosphère raréfiée ( $< 1 \text{ Pa}$ ) suivant trois étapes : la création d'une vapeur métallique à partir d'une source (ou cible), son transport au sein d'un réacteur et sa condensation à la surface d'un substrat à revêtir.

**Plasma**

Un plasma est une phase de la matière constituée de particules chargées, d'ions et d'électrons. Globalement neutre, la présence de particules chargées donne naissance à des comportements inexistant dans les fluides, en présence d'un champ électromagnétique par exemple. Un plasma peut également se former à basse température si la source d'ionisation lui est extérieure. C'est le cas de l'ionosphère, cette couche élevée de l'atmosphère terrestre qui, bien que froide, subit en permanence un intense bombardement ionisant de particules venant du soleil. Les aurores polaires sont l'une des manifestations de ce plasma. Dans les conditions usuelles, un milieu gazeux ne permet pas la conduction de l'électricité.

Lorsque ce milieu est soumis à un champ électrique faible, un gaz pur est considéré comme un isolant parfait, car il ne contient aucune particule chargée libre (électrons ou ions positifs). Les électrons libres et les ions positifs peuvent apparaître si on soumet le gaz à **un champ électrique de forte intensité** ou à des températures suffisamment élevées, si on le bombarde de particules ou s'il est soumis à un champ électromagnétique très intense. Lorsque l'ionisation est assez importante pour que le nombre d'électrons par unité de volume soit comparable à celui des molécules neutres, le gaz devient alors un fluide très conducteur qu'on appelle plasma.

Il existe deux sortes de plasma :

- des « plasmas froids », la température (l'énergie) des électrons est très supérieure à celle des ions. Les ions sont considérés comme « froids », non réactifs.
- Dans les plasmas chauds, les ions sont « chauds », réactifs.
- les plasmas froids peuvent être étudiés en laboratoire. Les scientifiques ont alors construit un savoir-faire expérimental, actuellement largement appliqué dans les industries.

• les plasmas chauds demandent plus d'énergie pour leur création, et donc les installations qui les produisent sont moins nombreuses (car plus coûteuses...) et donc moins accessibles. Le savoir-faire qui s'est développé est essentiellement théorique, donc plus fondamental.

### **La Pulvérisation cathodique**

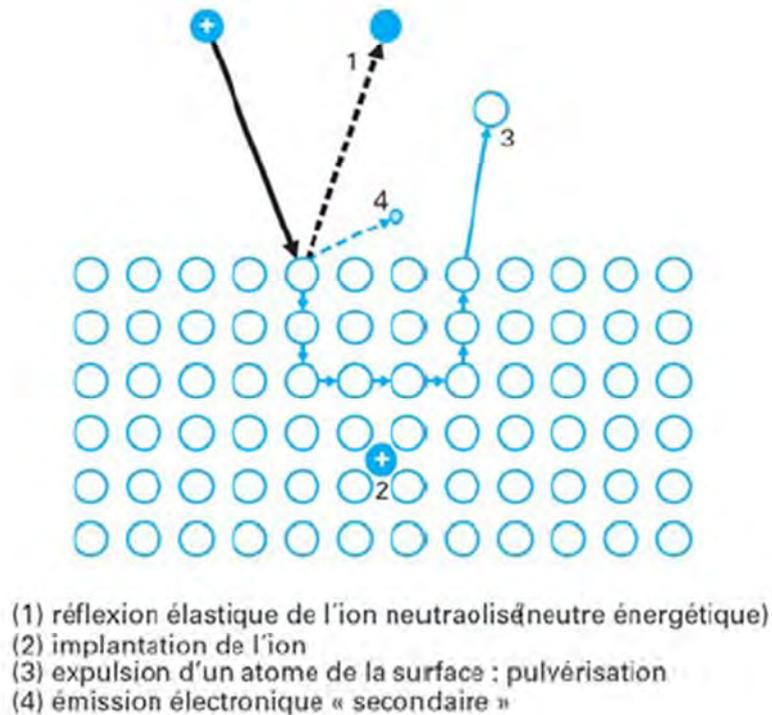


Figure II.9 Schéma présentant le principe de la pulvérisation.

La polarisation négative de l'ordre de 1 à 3 kV d'une électrode (cible) en présence d'une atmosphère raréfiée d'argon, à une pression d'environ 1 à 10 Pa selon la taille du réacteur, conduit à l'établissement d'une décharge électrique diode luminescente (ou anormale) entre la cible et les parois du réacteur. Ces dernières, reliées à la masse, jouent le rôle d'anode.

L'application d'une différence de potentiel entre la cible (négatif) et une anode (les parois du réacteur, le substrat...) au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid (figure 2) (rond rouge dans la figure 1), composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutre.

Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible).

Figure 3 : Les ions  $Ar^+$  créés dans la décharge sont accélérés dans la gaine cathodique et acquièrent ainsi de l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

---

l'ion incident, la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge ou l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge (figure 3). L'importance relative de ces différents phénomènes dépend des caractéristiques de la décharge et des propriétés chimiques et physiques de la cible.

La décharge est auto-entretenu par les électrons secondaires émis de la cible. En effet, ceux-ci, collisionnent les atomes du gaz résiduel (souvent de l'argon) et leur permettent de s'ioniser en majorité positivement.

### **Pulvérisation RF (radiofréquence)**

Les sources de pulvérisation sont habituellement des magnétons qui utilisent des champs forts électriques et magnétiques pour emprisonner des électrons près de la surface du magnétron, qui est connu comme la cible. Le gaz de pulvérisation est inerte, typiquement l'argon. Les atomes pulvérisés sont électriquement neutres et donc insensibles au piège magnétique. L'accumulation de charges sur des cibles isolantes peut être évitée par l'utilisation de la pulvérisation RF (RF Sputtering) dans laquelle le signe de la polarisation anode-cathode est changé à haute vitesse. La pulvérisation RF fonctionne bien pour produire des films d'un oxyde très isolant. Sa fréquence est de l'ordre de 13.56MHz (fréquence industriel).

### II. Description de l'appareillage

L'organe principal, le réacteur, est constitué d'une enceinte cylindrique en verre, fermé à chaque extrémité par un disque en aluminium robuste et indéformable pour éviter l'écrasement dû à la pression atmosphérique extérieure. Sa capacité volumique est de 20 L, capacité offrant la possibilité de disposer cible 5 cm de diamètre, deux magnétons, un cache et un porte substrat. Au fur et à mesure des processus successifs, la surface intérieure de la chambre à vide se recouvre progressivement de dépôt en fonction de leur exposition au bombardement. Ces dépôts finissent par s'écailler ou bien former des cloques qui emprisonnent un peu d'air, d'où une pollution possible des pièces à traiter et surtout un dégazage important lors des opérations de pompage. C'est pourquoi on doit périodiquement démonter et nettoyer cette enceinte. La transparence de l'enceinte permette une bonne visualisation de l'intérieur et en particulier du plasma autorisant un diagnostic visuel régulier de la décharge (couleur, intensité lumineuse,...) pour pallier un quelconque dysfonctionnement en cours de dépôt. L'enceinte est reliée à un système de pompage afin d'établir le vide au sein du réacteur. Ils se composent d'une pompe primaire d'une capacité d'aspiration d'environ  $10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'obtention du vide primaire ( $10^{-2}$  mbar) associés à une

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

pompe turbo moléculaire offrant un pompage de  $0,45 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les pressions dans l'enceinte sont mesurées à l'aide de deux jauges. Ces groupes à vide permettent d'obtenir, en condition normale d'utilisation, des vides limites de  $10^{-5}$  mbar sur 4 heures de pompage.

Plusieurs arrivées de gaz permettent d'introduire principalement de l'argon (Ar), l'azote ( $\text{N}_2$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ) dans l'enceinte. Un système d'électrovannes a été disposé pour isoler manuellement (ouverture/fermeture) les différentes pompes et les indicateurs de pression de la pression atmosphérique. Une entrée d'air manuelle assure la mise à l'air de l'enceinte en fin de dépôt. Dans notre pulvérisateur le porte-substrat maintient les échantillons en regard et à une distance de 6 cm de la cible. Cette distance substrat-cible est fixe.

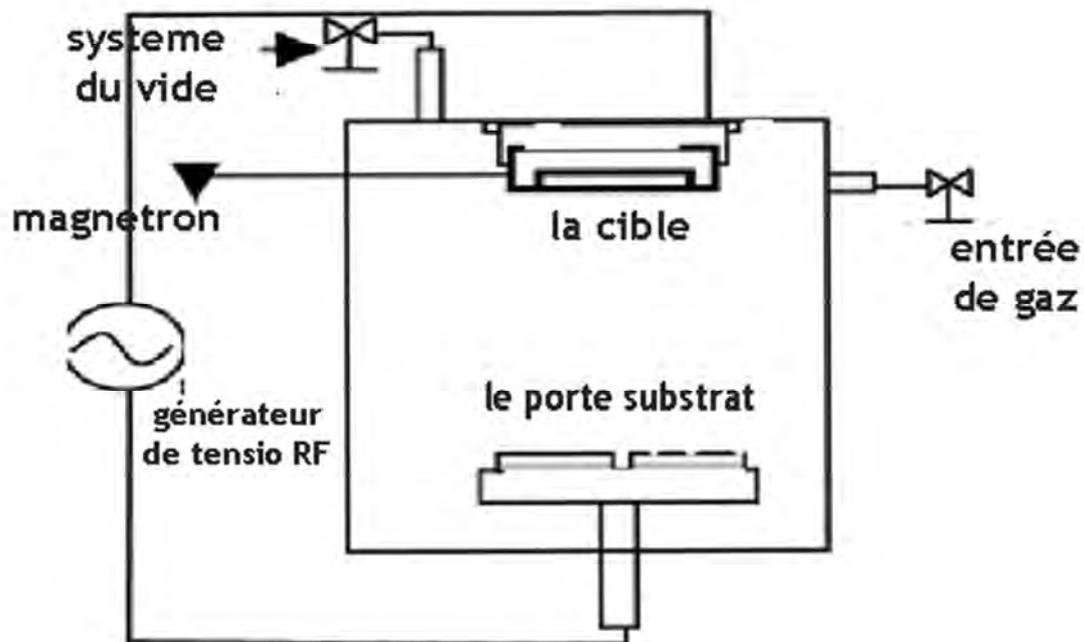




Figure II.10 Photo et schéma des enceintes de pulvérisation utilisées.

Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, celle-ci est équipée d'un dispositif magnétron, qui est constitué de deux aimants permanents de polarité inverse situés en-dessous et au-dessus de la cible (Figure II.11). Ils créent un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et orthogonal au champ électrique. La combinaison de ces deux effets permet de piéger les électrons par les lignes de champ magnétique. La force de Lorentz induite provoque un mouvement hélicoïdal des électrons (ils s'enroulent autour des lignes de champ magnétique) augmentant ainsi leur distance parcourue et, de ce fait, leur probabilité d'entrer en collision avec des atomes d'argon au voisinage de la cible, ce qui conduit à une augmentation du taux d'ionisation de la décharge. Les ions, quant à eux, ne subissent pas cette force car ils ont une masse trop grande et vont directement bombarder la cathode. Dans ce type de système, le champ magnétique augmente la densité du plasma, ce qui a pour

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

conséquence une augmentation de la densité de courant sur la cathode et donc, de la vitesse de pulvérisation. Ainsi, en plus d'augmenter la vitesse de croissance des films, le magnétron permet d'entretenir la décharge pour de plus faibles pressions de travail, améliorant par conséquent la qualité des revêtements.

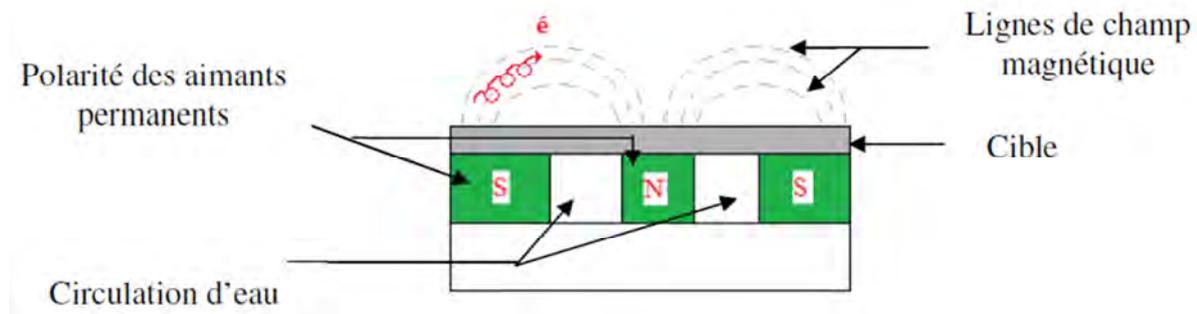


Figure II.11 Configuration d'une cathode magnétique.

### III. Nature des substrats

Le choix de la nature du substrat est dicté par les caractérisations menées sur les échantillons :

- lames de microscope stériles en verre de dimensions  $76 \times 26 \text{ mm}^2$ . Ces échantillons sont employés pour la détermination de l'épaisseur et des propriétés optiques des films.
- substrats métalliques en titane Ti6Al4V (pureté 99.96 %) pour mener les études électrochimiques et la résistance à la corrosion des dépôts. Il est nécessaire de réaliser un polissage mécanique au papier SiC, puis à la pâte diamantée, afin d'obtenir une surface polie spéculaire. Avant l'introduction dans le réacteur, il faut réaliser un dégraissage à l'alcool puis à l'eau savonneuse pour enlever tous les éléments contaminants de la surface qui pourraient altérer la qualité et l'adhérence des films. Une fois cette étape réalisée, il ne faut plus toucher la surface avec les mains pour ne pas la polluer à nouveau.
- substrats en silicium intrinsèque et monocristallin pour effectuer les mesures par spectroscopie FTIR en mode transmission. Ce composé est transparent aux rayonnements infrarouges et permet d'obtenir des spectres justes. Ces substrats subissent les mêmes traitements de polissages et de nettoyage que les substrats métalliques avant leur introduction dans la machine de pulvérisation.

### IV. Description des paramètres expérimentaux

Par le contrôle du débit de l'azote ( $\text{N}_2$ ), le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et l'argon ( $\text{Ar}$ ), les couches minces du type nitrure de titane (TiN), carbure de titane (TiC) et le nitrure de titane dopé par le

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

carbone (C-TiN (1) et C-TiN (2)) ont été déposés sur des substrats de titane pur, le silicium intrinsèque monocristallin et sur le verre uniques par pulvérisation magnétron radio fréquence (RF) (RF Source 13,56 MHz, puissance: 150 W) à la température ambiante. La chambre de dépôt est équipée par une cible circulaire de titane Ti6Al4V (99,96% de pureté et 5 cm de diamètre). Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible et assurer l'homogénéité des revêtements déposés, celle-ci est équipée d'un dispositif magnétron, qui est constitué de deux aimants permanents de polarité inverse situés en-dessous et au-dessus de la cible (à 0.5 cm au-dessus de la cible et 0.5 cm au-dessous du substrat, distance [substrat-cible] = 5 cm). Avant le dépôt, le réacteur est évacué de l'air jusqu'à ce que la pression atteinte  $10^{-5}$  mbar à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. Pour retirer toutes couches d'oxyde de la surface de la cible avant le dépôt, celle-ci est pré-pulvérisé par plasma d'argon pendant 10 min (the etching). La pression totale du gaz est maintenue constante à  $10^{-2}$  mbar pendant le dépôt. Les conditions de pulvérisation pour les quatre revêtements sont données dans le tableau II.1.

Tableau.II.1. les Conditions expérimentales pour chaque film.

Parametres de déposition	type de dépôt			
	TiC	TiN	C-TiN(1)	C-TiN(2)
Pression partielle Ar + 10% CH <sub>4</sub> (%)	100	00	25	50
Pression partielle Ar (%)	00	75	50	25
Pression partielle N <sub>2</sub> (%)	00	25	25	25
Distance cible-substrat (cm)	04	04	04	04
Puissance de déposition (W)	200	200	200	200
Pression de base (mbar)	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$
Pression de travail (mbar)	$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-2}$
Temps d'Etching (min)	10	10	10	10
Temps de déposition (min)	15	15	15	15

### PARTIE III : Techniques de caractérisation

#### I. Diffraction des rayons X (DRX)

##### *Principe*

La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon. Elle consiste à observer l'interaction des rayons X avec la matière. Lors du bombardement de la matière par les rayons X, un rayonnement est émis dans toutes les directions avec des ondes de même phase et de même longueur d'onde. Cette diffusion entraîne des interférences entre les ondes cohérentes diffusées par chaque plan atomique formant ainsi une onde diffractée dont les caractéristiques

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

---

dépendent de la structure cristalline de la matière. L'orientation du faisceau diffracte est donnée par la loi de Bragg:  $n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ .

Les diffractogrammes enregistrés pour les échantillons sont comparés à ceux des data de référence rassemblés dans les fiches ASTM.

### *Appareillage*

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D8 Advance. L'échantillon plan est immobilisé en position horizontale sur un porte échantillon. Les bras de la source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration est utilisée pour des dépôts épais pour que la pénétration dans le substrat ne soit pas gênante. Elle permet de repérer l'éventuelle orientation préférentielle d'une famille de plans réticulaires parallèlement à la surface du dépôt et d'analyser quantitativement un mélange de phases s'il n'est pas texture. La source de rayons X est une anticathode de cuivre ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ), les diffractogrammes ont été enregistrés entre  $10^\circ$  et  $90^\circ$  en  $\theta$ . Les diagrammes expérimentaux ont été traités par le logiciel Eva.

### II. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique (EDX):

#### *Principe de base:*

La microscopie électronique à balayage permet de balayer une partie de la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau électronique d'un diamètre de quelques nanomètres. Contrairement à la microscopie optique, cette méthode permet de visualiser des caractéristiques morphologiques avec un agrandissement élevé et une profondeur de champ accrue. En outre, il se crée une interaction entre le faisceau électronique et les enveloppes atomiques des éléments du matériau à analyser. Pendant le balayage, il se crée un rayonnement par fluorescence X qui peut être enregistré par un **système d'analyse dispersive en énergie (EDX)** et utilisé à des fins d'analyse.

#### *Appareillage*

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage couplé à l'EDX Philips XL30, les observations sont portées sur la surface des dépôts.

### III. Microscopie électronique à transmission (MET)

#### *Principe*

Un faisceau d'électrons est focalisé sur la préparation à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon sont résumées dans la Figure II.12.

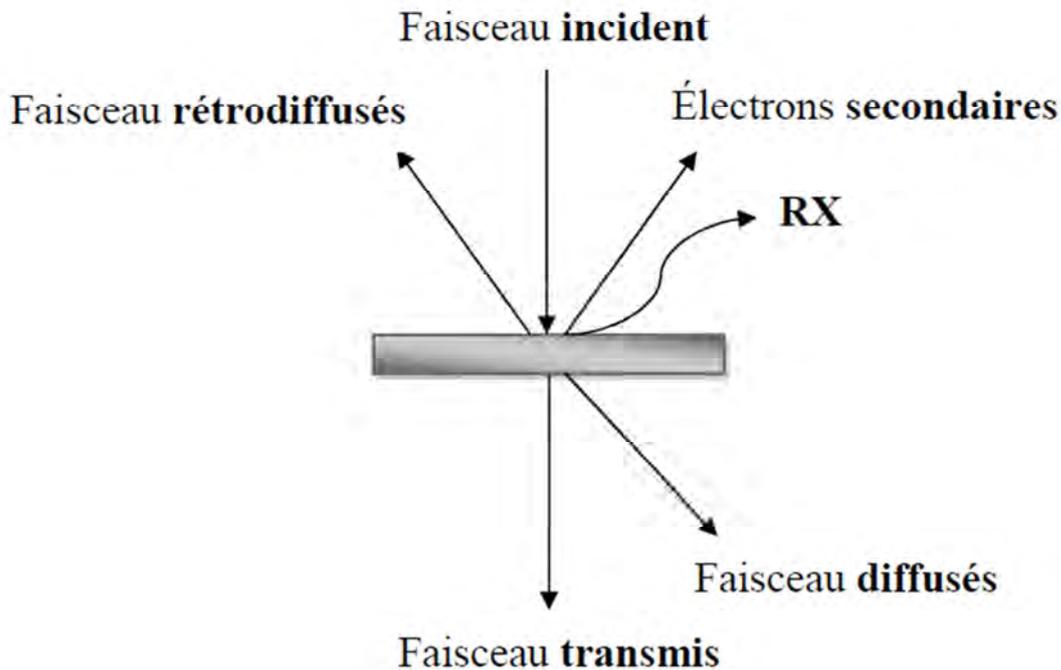


Figure II.12 Schéma des interactions faisceau d'électrons – matière.

Les rayons X sont utilisés en microanalyse, les électrons secondaires et rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cas de la microscopie électronique à transmission, seuls les électrons traversant la préparation sont analysés. On distingue à la sortie de l'échantillon trois types d'électrons :

- les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon.
- les électrons diffus élastiquement (sans perte d'énergie) résultant de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon. Dans le cas où ce dernier est cristallin, les électrons sont diffractés par les plans réticulaires selon la loi de Bragg.
- les électrons diffus inélastiquement (avec perte d'énergie) provenant de l'interaction des électrons incidents avec les cortèges électroniques des atomes de l'échantillon.

La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images en MET. Il est à noter que la diffusion inélastique des électrons est essentiellement concentrée autour de la direction incidente, alors que la diffusion élastique est beaucoup plus étalée.

#### *Appareillage*

L'appareil utilisé est un microscope électronique à transmission (TEM; Tecnai TF20, BFTEM à 200 kV, la taille de l'image: 2048x2048, temps d'intégration: 1 s).

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

---

Afin que les électrons puissent traverser la matière analysée, l'épaisseur de l'échantillon à observer au MET doit être la plus petite possible. Dans cette étude les échantillons observés par **TEM** et **HRTEM** sont des colloïdes.

### IV. Microscopie à force atomique (AFM)

#### *Principe*

La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de cotés et de mesurer des forces de l'ordre du nanonewton. Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface, l'AFM est dans ce cas assimilable à un profilomètre.

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont :

- le mode contact ;
- le mode contact intermittent ou mode Tapping ;
- le mode non contact.

Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est la raison pour laquelle, en fonction de ces trois modes découlent différents types de mesures et ainsi différentes applications.

- Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.
- Le mode Tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

- Le mode modulation de fréquence a été initialement utilisé avec en moyenne des forces attractives, avec des exemples de résolution atomique. Plus délicat à gérer, il permet contrairement au mode modulation d'amplitude de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives. Il est essentiellement utilisé sous vide. La rétroaction s'effectue soit sur la déviation de la fréquence de résonance.

### Appareillage

Les images AFM ont été obtenus en utilisant l'AIST-NT Smart SPM / AFM en mode sans contact.

### V. Spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

La spectroscopie XPS, anciennement appelée ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) est basée sur le phénomène de photoémission (Figure II.13). Le rayonnement provoque l'éjection d'un électron de cœur d'énergie cinétique  $E_c$  ou l'atome va ensuite se désexciter en éjectant un électron d'un niveau lié : c'est l'émission Auger. Les bandes visibles en XPS sont donc dépendantes de l'énergie incidente  $h\nu$  alors que les bandes visibles en spectroscopie Auger sont indépendantes du rayon incident.

L'énergie cinétique de l'électron de cœur éjecté est donnée par la relation d'Einstein :

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + E_{\text{cinétique}} + \Phi$$

Avec,  $h$  : La constante de Planck,

$\nu$  : La fréquence du rayon incident,

$\Phi$  : Fonction de l'appareillage.

Photon  $h\nu$

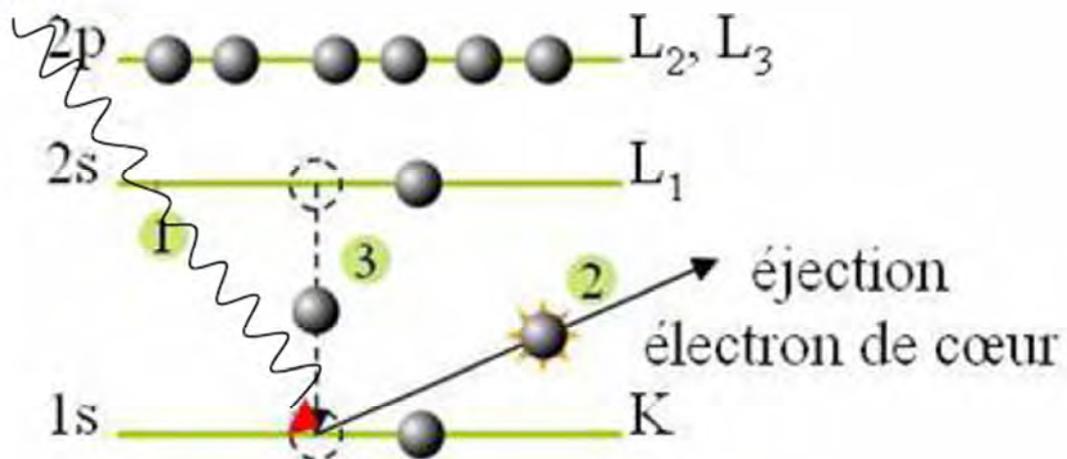


Figure II.13 Schéma de principe de la photoémission pour la spectroscopie XPS, évolution du signal en fonction de la profondeur d'échantillon.

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

---

La mesure de l'énergie cinétique va permettre de déduire l'énergie de liaison. Celle-ci permet la reconnaissance élémentaire. Les énergies de liaison des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome, ce phénomène est appelé "déplacement chimique". Il se traduit par des variations d'énergie de liaison qui peuvent alors être interprétées en termes de changements d'état électronique, de nature des liaisons chimiques et de variation de degrés d'oxydation.

### *Appareillage*

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD équipé d'un monochromateur de source de rayons X Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) fonctionnant sous 150 W, une plaque à canaux multiples et un détecteur sous vide  $1,0 \times 10^{-9}$  Torr. Les spectres à haute résolution ont été recueillis à des énergies fixes de l'analyseur compris entre 160 et 20 eV selon la nature de l'élément.

### VI. Spectroscopie Uv-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), du visible (400–750 nm) ou du proche infrarouge (750 -1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité<sup>1</sup>.

### *Appareillage*

Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est du type Jasco V-670 en mode transmission et absorption.

VII. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectroscopies Infrarouge et Raman sont des spectroscopies de vibrations basées sur l'analyse des modes de vibration des molécules: les modes d'élongation et de déformation (Figure II.14). Les modes d'élongation symétrique ou antisymétrique font intervenir des variations de longueur de liaison alors que les modes de déformation modifient, à longueurs égales, l'angle entre ces liaisons. Les fréquences de vibration dépendent des atomes mis en jeu et du type de liaison considérée. Les modes de vibration et leur fréquence associée permettent ainsi l'identification des différentes liaisons chimiques.

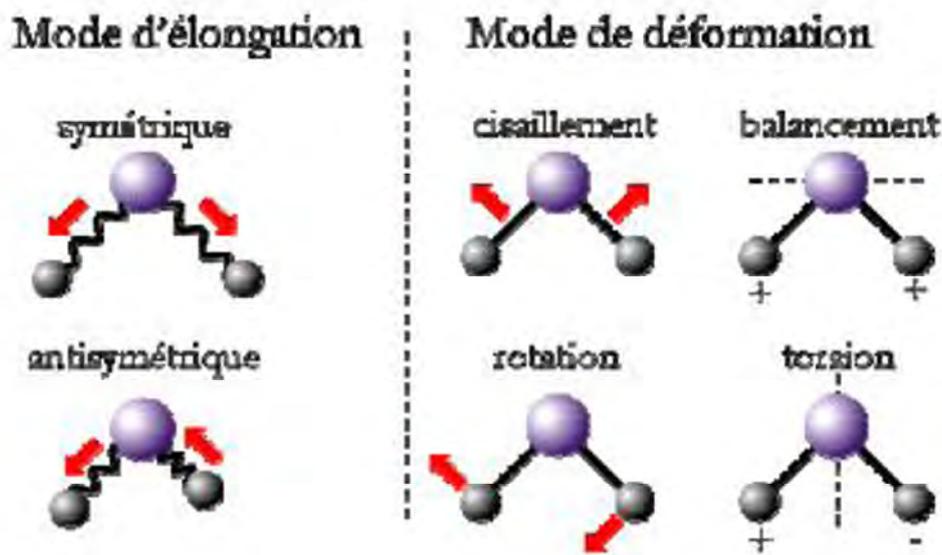


Figure II.14 Mode de vibration d'une molécule CH<sub>2</sub>.

*Principe*

Le rayonnement Infrarouge se situe dans la gamme 4000-400 cm<sup>-1</sup> ce qui correspond à la même gamme de fréquence que les vibrations des molécules. Ainsi, l'absorption IR a lieu lorsque l'énergie du photon incident correspond à la différence d'énergie entre les deux états de la molécule: c'est l'effet de résonance (Figure II.15). La molécule absorbe ainsi le rayonnement de même fréquence que ses fréquences de vibration harmoniques et la lumière non absorbée est transmise au détecteur. D'autre part, seuls les modes de vibration induisant une variation du moment dipolaire de la molécule sont visibles en Infrarouge.

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence  $\nu$  qui dépend du type de liaison (plus la liaison est forte, plus la fréquence est élevée) et du type d'atome impliqués dans la liaison (plus les atomes sont lourds, plus la fréquence de vibration est faible).

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

D'autre part, l'intensité des bandes de vibration augmente avec le nombre de groupes du même type présents dans l'échantillon, la valeur du moment dipolaire du groupement fonctionnel et la variation du moment dipolaire lors de la vibration. Les bandes correspondant aux modes d'élongation se situent dans la région  $4000-2000\text{ cm}^{-1}$  alors que les modes de déformation se retrouvent principalement dans la région  $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ .

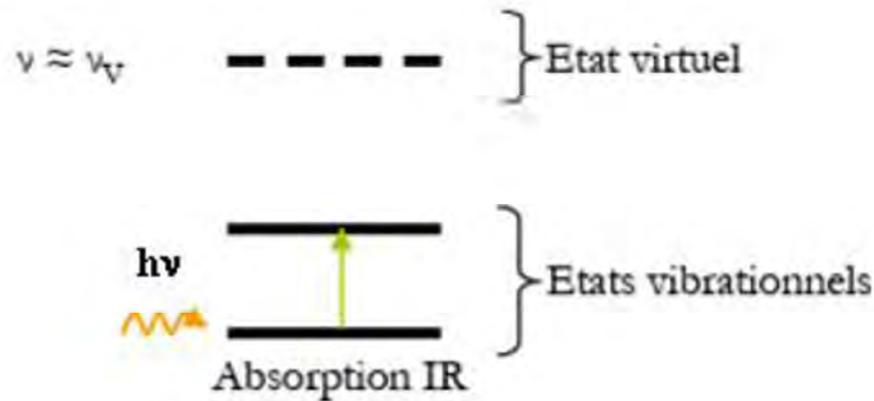


Figure II.15 Interaction photon-matière dans le cas de l'Infrarouge.

### Appareillage

Le spectromètre IR utilisé dans cette étude est de type Jasco FT/IR-6300.

### VIII. Spectroscopie Raman

#### Principe

La spectroscopie Raman quant à elle met en jeu un phénomène de diffusion. Le photon incident n'est plus en résonance avec la molécule et l'interaction a lieu en passant par un niveau d'excitation virtuelle (Figure II.16). Lorsque la diffusion a lieu sans modification de l'état énergétique de la molécule, le photon est diffusé élastiquement, c'est-à-dire que la molécule revient dans son état initial. Le rayonnement diffus présente la même énergie et donc la même fréquence que le photon incident : c'est la diffusion Rayleigh. Cependant, dans certains cas (environ 1 sur 107), le photon est diffusé inélastiquement et un mouvement de vibration a lieu. Un transfert d'énergie se produit entre le photon incident et la molécule : c'est l'effet Raman. Dans le cas où la molécule passe dans un niveau d'énergie supérieur, le photon diffus possède une énergie inférieure au photon incident : c'est la diffusion Raman-Stokes. A l'inverse, lorsque la molécule passe dans un état d'énergie inférieur, le photon diffus possède une énergie supérieure au photon incident : c'est la diffusion Raman Anti-Stokes. Ces diffusions induisent une variation de la polarisabilité de la molécule.

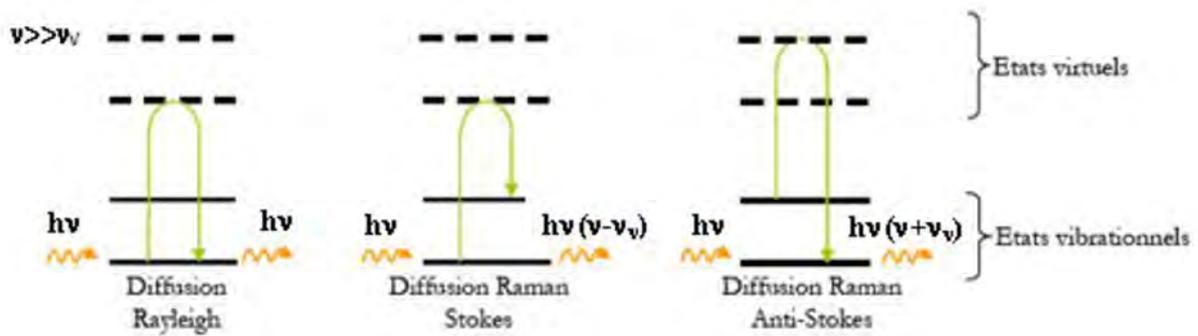


Figure II.16 Interaction photon-matière dans le cas  $\nu \gg \nu_{\text{virtuelle}}$ .

Le spectre Raman rapporte l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la variation de fréquence entre le photon incident et le photon diffuse : c'est le déplacement Raman (Figure II.17). Ainsi, le déplacement Raman est indépendant de la fréquence du rayonnement incident. Le cas de la diffusion Stokes, le passage par un état virtuel de plus basse énergie, est beaucoup plus fréquent que la diffusion Anti-Stokes, les raies Raman-Stokes seront donc beaucoup plus intenses que les raies Raman Anti-Stokes.

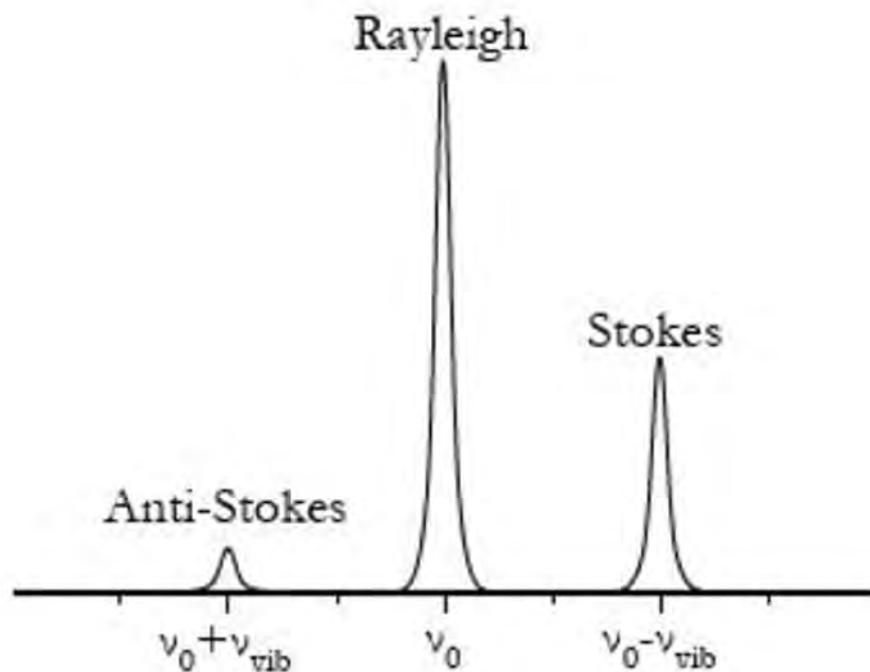


Figure II.17 Diffusion Raman et Rayleigh a une fréquence d'excitation de  $\nu_0$  et une fréquence de vibration de la molécule de  $\nu_{\text{vib}}$ .

*Appareillage*

Les spectres Raman présentes dans ce manuscrit ont été réalisés avec un micro spectromètre SENTERRA R200L. La source lumineuse est un laser Ar (532 nm).

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

### IX. Etude de la résistance à la corrosion (Electrochimie)

#### Principe

La voltamétrie cyclique est une technique d'électro analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent a la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques (Figure II.18). La *voltamétrie cyclique* repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction du compose. Cette technique permet de calculer le *potentiel de corrosion* ( $E_{corr}$ ), le *courant de corrosion* ( $I_{corr}$ ) et la *résistance à la polarisation* ( $R_p$ ). Ces trois grandeurs sont déterminées en utilisant la méthode de polarisation linéaire a partir des courbes de voltamètre cyclique (courbes densité de courant – potentiel) à l'aide d'un montage potentiodynamique à trois électrodes.  $E_{corr}$  correspond au potentiel à partir duquel le film de passivation s'altère et de ce fait, la corrosion du biomatériau permet de déterminer l'intensité de courant critique ( $I_c$ ) ou la densité de courant critique ( $I_c$ ) qui sont les valeurs à atteindre pour passiver le matériau.

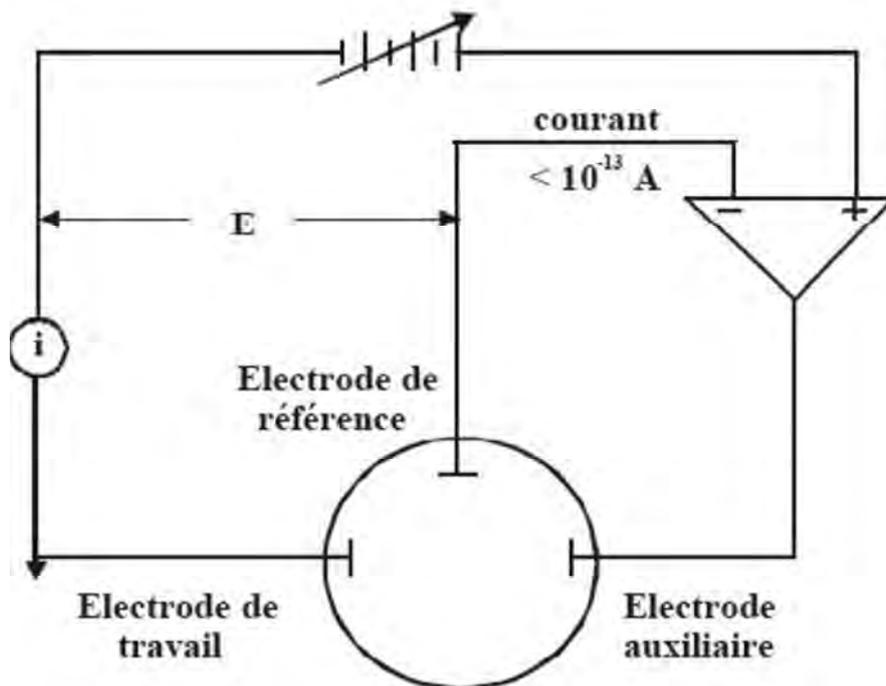


Figure II.18 Schéma du circuit électronique du potentiostat utilisé en voltamètre cyclique.

#### Appareillage

Les courbes densités de courant en fonction du potentiel ont été enregistrées avec un voltamètre (PGP 201 Potentiostat/Galvanostat). Le montage du potentiostat est représenté sur la Figure II.18. Les courbes densités de courant en fonction du potentiel étaient enregistrées après 10 minutes d'immersion de l'électrode à étudier dans la solution. La vitesse de balayage

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

du potentiel était de 2 mV/s. Une fois arrive a 3000 mV, la direction de balayage a été inversée vers la valeur de départ : - 800mV.

Trois électrodes ont été utilisées pour les mesures de voltametrie cyclique : Les trois électrodes sont les suivantes (Figure II.19):

- Une électrode de travail : le substrat de Ti recouvert des dépôts de TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2).
- Une électrode auxiliaire en graphite.
- Une électrode de référence Ag/AgCl avec comme électrolyte d'une solution saturée en KCl.

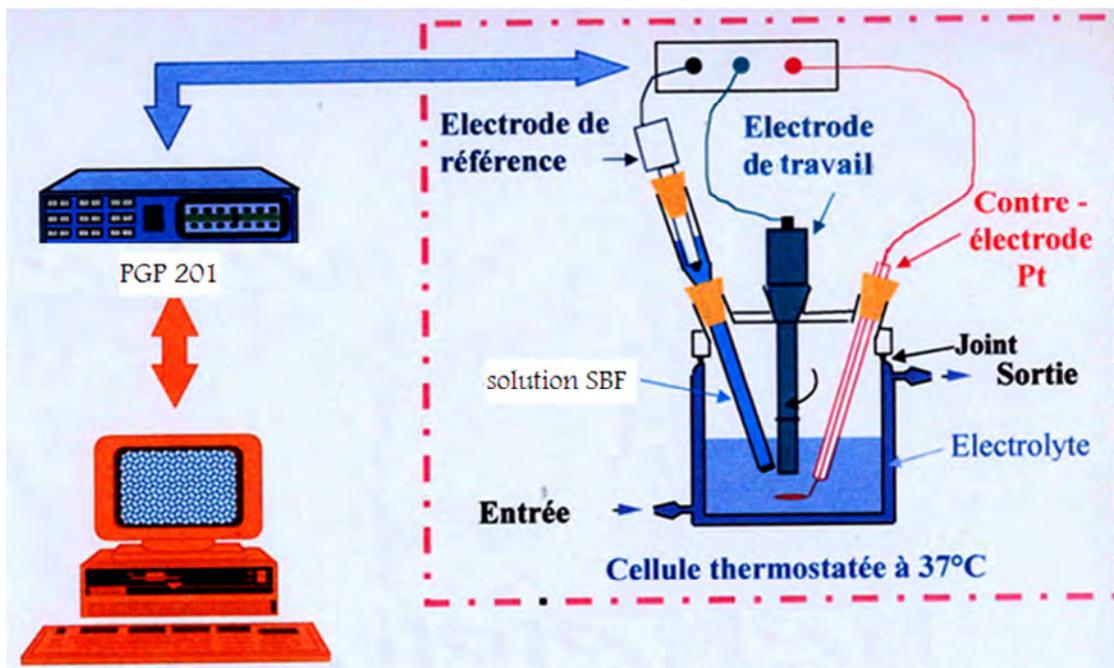


Figure II.19 La cellule électrochimique à double paroi contenant les électrodes classiques.

### X. Etude des propriétés antibactériennes (Agar diffusion method)

La sensibilité d'une bactérie est mesurée par la concentration minimale inhibitrice (CMI) de l'antibiotique considéré: la plus petite quantité d'antibiotique capable d'inhiber une croissance visible à l'œil nu.

La CMI d'un germe donné peut être mesurée par différents procédés de laboratoire :

- Méthodes de dilution en milieu liquide ou en milieu solide
- Méthodes de diffusion en milieu gélosé:

Antibiogramme standard

Méthode E-test

- Méthodes semi-automatisées ou automatisées

## CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN

La méthode d'antibiogramme standard (Agar diffusion method) est une méthode de diffusion en milieu gélosé avec des disques imprégnés d'antibiotique et la mesure des diamètres, (méthode Kirby Bauer) recommandé par l'OMS. Cette méthode permet de mesurer la capacité d'un antibiotique à inhiber la croissance bactérienne in vitro.

### Principe

Des disques de papier buvard, imprégnés des antibiotiques à tester, sont déposés à la surface d'un milieu gélosé, préalablementensemencé avec une culture pure de la souche à étudier.

Dès l'application des disques, les antibiotiques diffusent de manière uniforme si bien que leurs concentrations sont inversement proportionnelles à la distance du disque. Après incubation, les disques s'entourent de zones d'inhibition circulaires correspondant à une absence de culture.

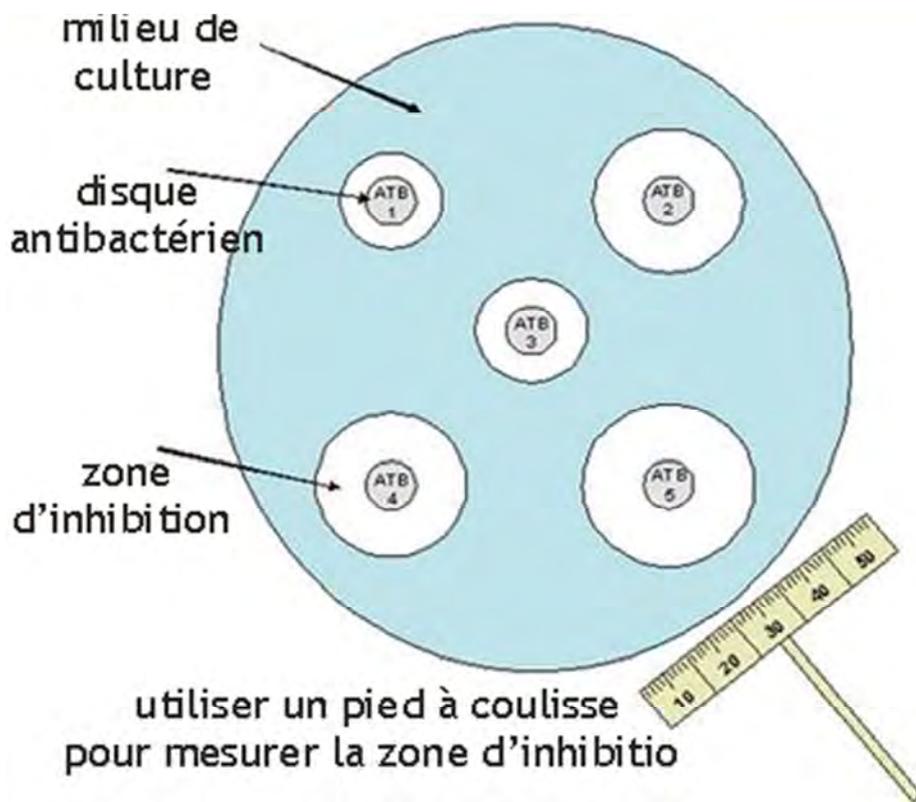


Figure II.20 Principe de la méthode de Kirby Bauer

## **CHAPITRE 2 : Elaboration et techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent et de ZnO et couches minces de type TiN, TiC et C-TiN**

---

Dans ce chapitre, nous avons étudié les méthodes de synthèse permettant de préparer des nanoparticules d'Ag et de ZnO et les couches minces TiN, TiC et C-TiN. Les études que nous avons menées nous ont permis de montrer l'influence déterminante d'un certain nombre de paramètres expérimentaux sur les nanostructures obtenues.

Grâce aux différents résultats que nous avons obtenus, nous pouvons conclure que la préparation des nanoparticules d'Ag et de ZnO par réduction chimique semble facile à mettre en œuvre à condition de bien contrôler les différents paramètres de synthèse tels que la température et le temps de réaction. La biosynthèse des Ag NPs par l'huile de Pistacia Lentiscus en vue d'applications ciblées à la médecine est ainsi présentée. Dans le cas des couches minces de type TiN, TiC et C-TiN, et par la pulvérisation cathodique RF en faisant varier les pressions partielles des gazes réactifs, on arrive à jouer facilement sur la composition chimique et la concentration des phases constituantes des films déposés.

La description des diverses techniques de caractérisation utilisées dans le présent travail est détaillée dans ce chapitre.

### CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre présente les caractéristiques physico-chimiques des dépôts élaborés par pulvérisation cathodique magnétron RF (TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2)), ainsi que les nanoparticules d'argent et de ZnO.

Dans une première partie, nous présentons une caractérisation de la microstructure et du comportement électrochimique des films de TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2) déposés à la température ambiante en fonction des pressions partielles des gazes réactifs et de pulvérisation. La corrélation des résultats permet la détermination des meilleures conditions opératoires pour l'élaboration d'un dépôt pour la protection d'un implant métallique.

La deuxième partie de ce chapitre aborde la caractérisation physico-chimique des nanoparticules d'argent et de ZnO par diverses techniques. Nous présentons ensuite une évaluation des activités antibactériennes des nanoparticules élaborées ainsi que les mécanismes d'action contre les bactéries.

#### **PARTIE I : Caractérisation physico-chimique des dépôts TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2)**

##### I. Etude de la structure cristalline et la composition chimique des dépôts par diffraction des rayons X

La figure III.1 montre les diffractogrammes des dépôts de TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2) pris dans la gamme spectrale  $2\theta = 30-90^\circ$ . Le spectre de diffraction de TiN montre la présence de deux pics à  $2\theta = 36.66^\circ, 77.81^\circ$  qui correspondent aux réflexions (111), (222), respectivement. Une orientation préférentielle est observée selon  $\langle 111 \rangle$ . L'analyse de la structure cristalline a montré la présence de la structure cubique à faces centrées (cfc) de TiN, (JCPDS 38-1420) avec un paramètre de maille très proche du paramètre théorique. La phase cristalline obtenue n'est pas TiN stœchiométrique. Ces résultats ont été confirmés avec les analyses chimiques obtenues par spectroscopie Raman. La présence des pics à  $2\theta = 35.97^\circ, 41.78^\circ, 60.49^\circ, 72.61^\circ, 76.28^\circ$  sur le spectre de diffraction de TiC, sont correspondants aux réflexions (111), (200), (220), (311) et (222) de la phase cfc du carbure de titane (JCPDS 32-1383). D'après les spectres DRX des films C-TiN(1) et C-TiN(2) qui présentent des pics à  $2\theta = 41.78^\circ, 42.67^\circ$  et  $77.81^\circ$  et  $2\theta = 35.97^\circ, 41.78^\circ, 42.67^\circ$  et  $77.81^\circ$ , respectivement, où la présence de deux phases (carbure et nitrure de titane) dans les deux dépôts est observée. Le taux de la phase du carbure de titane est plus élevé dans le dépôt C-TiN(2) par rapport au C-TiN(1) et ça due à la pression partielle du méthane qui est plus élevée au 1<sup>ier</sup> cas par rapport au 2<sup>ème</sup>.

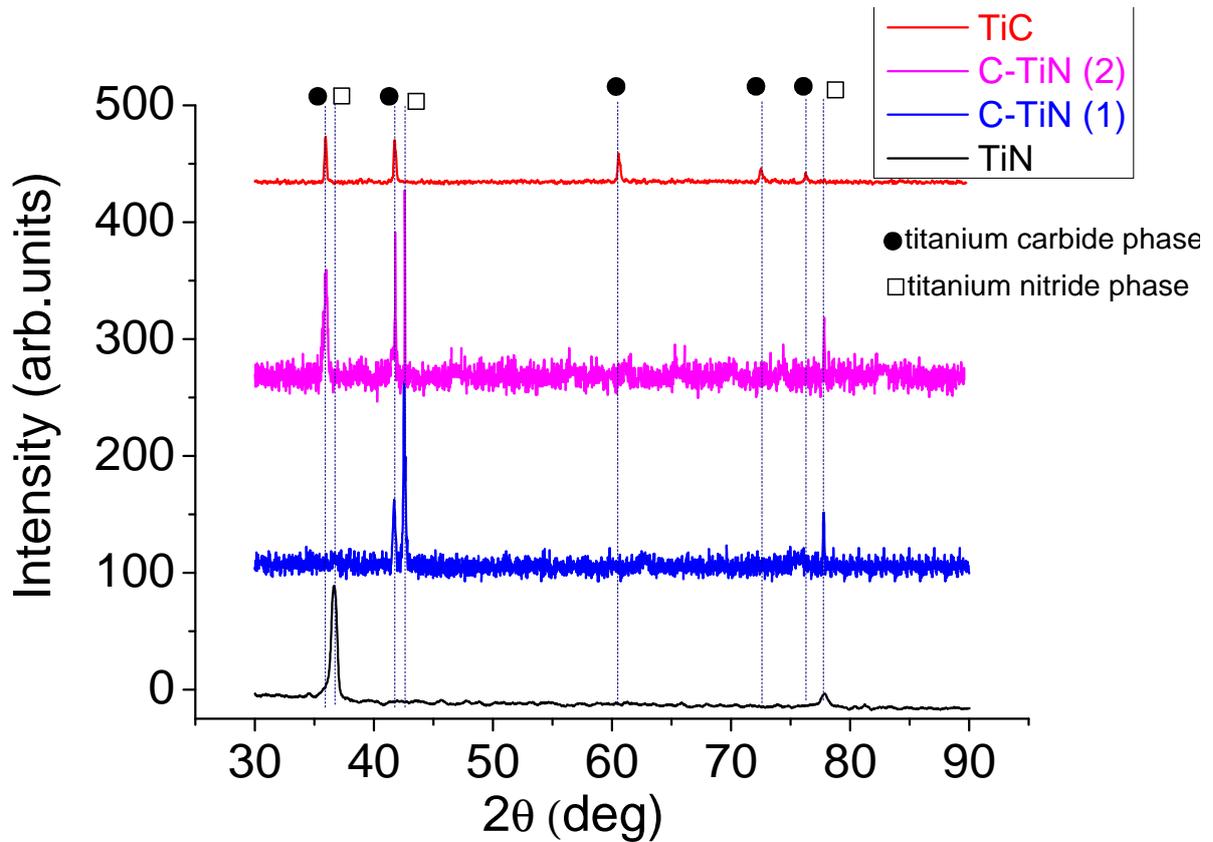


Figure III.1 Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2)

## II. Caractérisation par spectroscopie Raman

La présence, simultanée ou non, des deux phases TiN et TiC dans les échantillons, en fonction des pressions partielles des gazes réactifs d'élaboration des films TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2), a également été étudiée par spectroscopie Raman.

Les spectres Raman ont été obtenus avec un dispositif micro-Raman en configuration de rétrodiffusion. L'appareil utilisé est un Senterra R200L équipé avec un détecteur CCD refroidi à  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'excitation a été réalisée avec la raie à  $532\text{ nm}$  d'un laser argon. La puissance du faisceau laser focalisé sur l'échantillon a été dans tous les cas égale à  $5\text{ mW}$  pour éviter les effets d'échauffement de l'échantillon. Le temps d'intégration dans toutes les mesures est  $2 \times 10\text{ s}$ .

Pour les quatre dépôts, tous les spectres présentent des pics situés aux alentours de  $152, 266, 410, 606\text{ cm}^{-1}$  dans la gamme spectrale  $0\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ . Il a été mis en évidence que le pic à  $152\text{ cm}^{-1}$  est principalement due aux vibrations des ions lourds de titane dans la gamme acoustique

[142, 143], tandis que les pics à 266, 410, 606  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des phases carbure, nitrure et carbonitrure de titane [144]. Pas de bandes Raman ont été trouvés dans la gamme 2000-2400  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations  $\text{C}\equiv\text{N}$  [145]. Les pics de  $\text{TiO}_2$  anatase ( $\sim 144, 197, 399, 519, \text{ et } 639 \text{ cm}^{-1}$ ) [146-148] sont aussi absents. La même chose pour  $\text{TiN}$  stoechiométrique ( $\sim 235, 320, 440, \text{ et } 570 \text{ cm}^{-1}$ ) [145, 149] ne sont pas clairement visibles dans le spectre. Cependant, la gamme spectrale 1300-1650  $\text{cm}^{-1}$  révèle deux faibles bandes situées à environ 1350 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être dues à la présence de carbone amorphe ou le graphite [144]. Ces deux bandes qui sont apparues seulement dans les spectres de  $\text{TiC}$  et  $\text{C-TiN}(2)$  où le taux de carbone est plus élevé par rapport aux autres dépôts présentent la seule différence entre les quatre spectres.

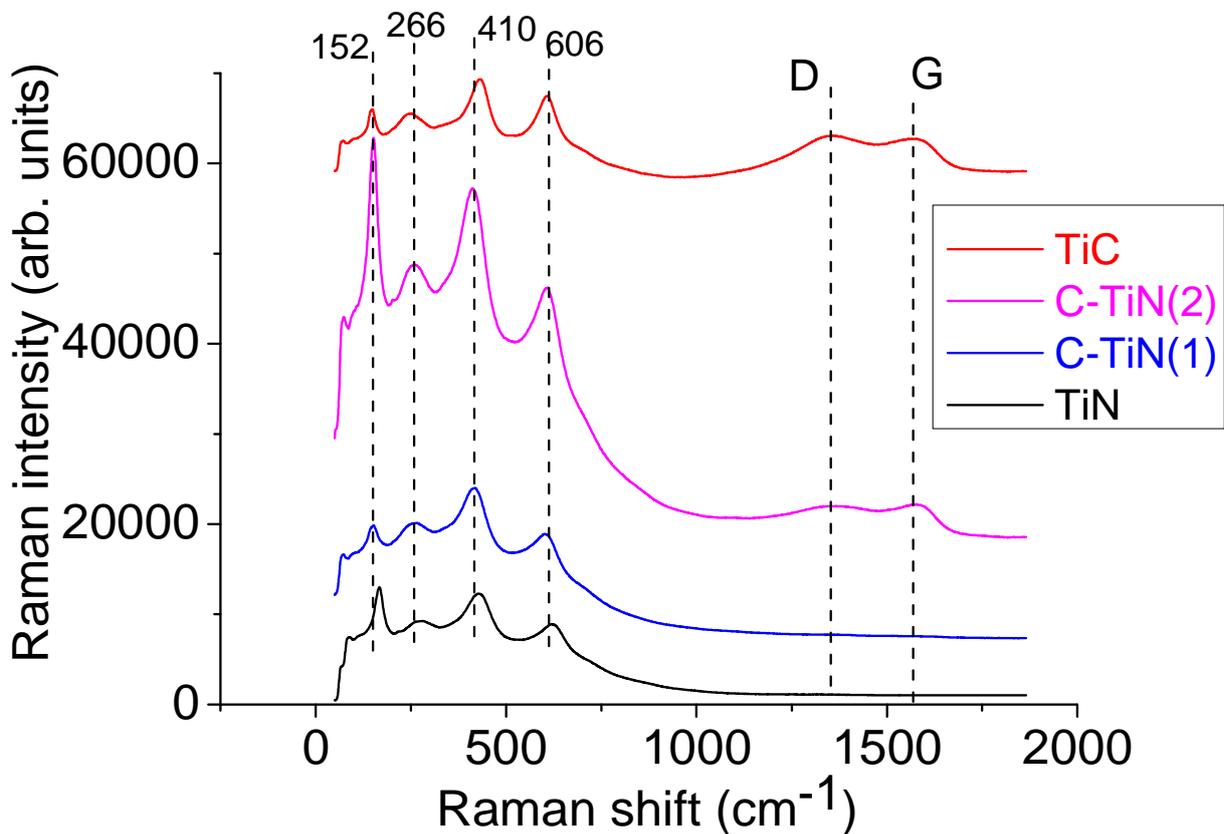


Figure III.2 Spectres Raman des films minces de  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{C-TiN}(1)$  et  $\text{C-TiN}(2)$

### III. Caractérisation par spectroscopie FTIR

Les spectres de transmission infrarouge des quatre films minces déposés sur des substrats de silicium monocristallin intrinsèque (transparent aux radiations infrarouges) sont présentés

### CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

dans la figure III.3. Le pic dont le nombre d'onde est égal à  $600\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration TiC ou TiN est présent sur les quatre spectres [150]. Le tableau III.1 récapitule toutes les bandes observées sur les quatre spectres et leurs attributions à différentes espèces constituant nos dépôts.

Table III.1 Positions des bandes IR en  $\text{cm}^{-1}$  des principaux groupements rencontrés dans les 4 dépôts.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	bandes
740	Si-O symmetric stretching [151-153]
884	Si-C symmetric stretching [151-153]
1110	Si-O asymmetric stretching [154]
1445	C-O stretch [155]
1630	C=C, N=N and C=N double bonds [156]

La présence des bandes Si-O et Si-C peut être due à la couche d'interface entre le film et le substrat (Si dans ce cas). L'oxygène et le carbone peuvent provenir de l'oxydation du silicium et le gaz réactif  $\text{CH}_4$ .

La bande située à  $2050\text{ cm}^{-1}$  attribuée à  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$  (asymmetric stretching) [157] n'apparue que sur les spectres de C-TiN(1) et C-TiN(2) où l'ensemble des gazes réactifs  $\text{N}_2$  et  $\text{CH}_4$  sont introduits au cours de la déposition de ces films. Cette bande est plus intense dans les cas de C-TiN(2) par rapport à C-TiN(1) et ça peut être à la quantité de gaz  $\text{CH}_4$  introduite ( $P_{\text{CH}_4} \text{ C-TiN(2)} > P_{\text{CH}_4} \text{ C-TiN(1)}$ ).

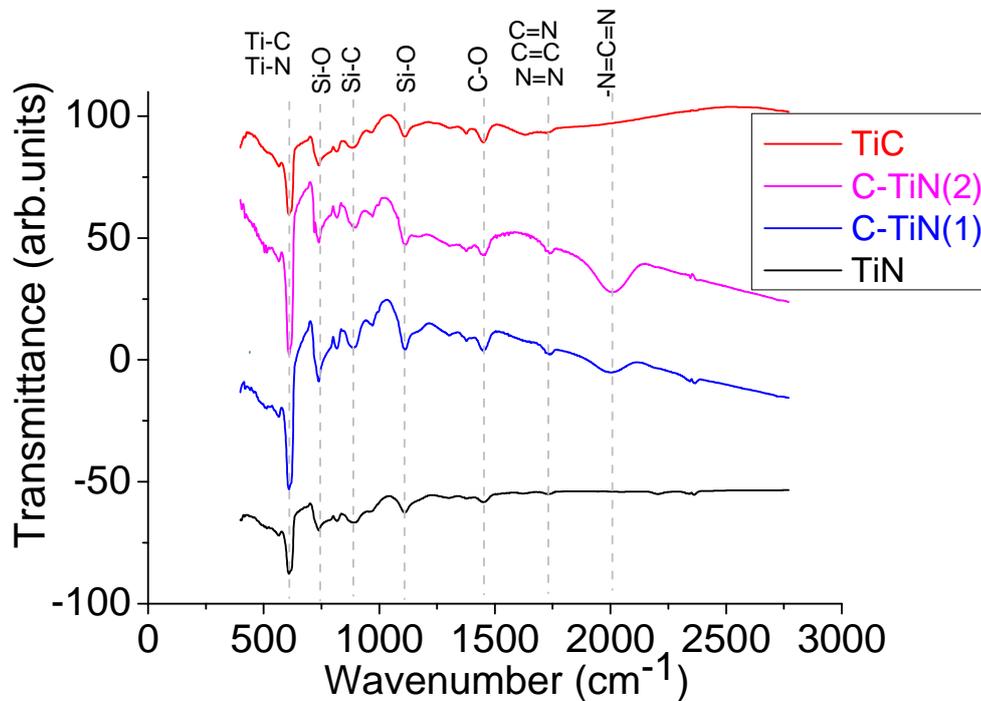


Figure III.3 spectres FTIR des films minces de TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2)

IV. Étude par spectroscopie Uv-vis (estimation de l'épaisseur par la méthode de Swanepoel)

Nous avons utilisé cette technique pour déterminer les épaisseurs des films déposés selon le procédé de l'enveloppe qui est une manière d'interpréter les spectres de transmission optique par l'extraction de l'indice de réfraction, le gap et l'épaisseur introduit par Manifacier et al en 1976 [158]. Les spectres de transmission des couches minces TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2) ont été analysées dans la gamme spectrale 300-830 nm. La transmission optique de l'incidence normale est donnée par les équations suivantes [159], telle que développée par Swanepoel [160]. La figure III.4 montre les spectres Uv-vis de la transmission des couches minces en fonction de la longueur d'onde adaptée à l'équation de transmission. (1) qui a été obtenu en modifiant les valeurs d'épaisseur des films (d) et l'indice de réfraction (n) jusqu'à ce que l'équation théorique s'adapte à la courbe expérimentale. A partir de cette figure, le spectre de transmission estimé à partir de l'équation (1) s'ajuste bien avec les données de la transmission obtenues expérimentalement. Les épaisseurs obtenues :

$$d_{\text{TiN}} = 313 \text{ nm}$$

$$d_{\text{TiC}} = 284 \text{ nm}$$

$$d_{\text{C-TiN(1)}} = 309 \text{ nm}$$

$$d_{\text{C-TiN(2)}} = 274 \text{ nm}$$

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (1)$$

Where:

$$A = 16ns (n^2 + k^2)$$

$$B = [(n + 1)^2 + k^2][(n + 1)(n + n_s^2) + k^2]$$

$$C = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)]2 \cos \varphi$$

$$-k[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2 \sin \varphi$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - n_s^2) + k^2]$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$$

$$x = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

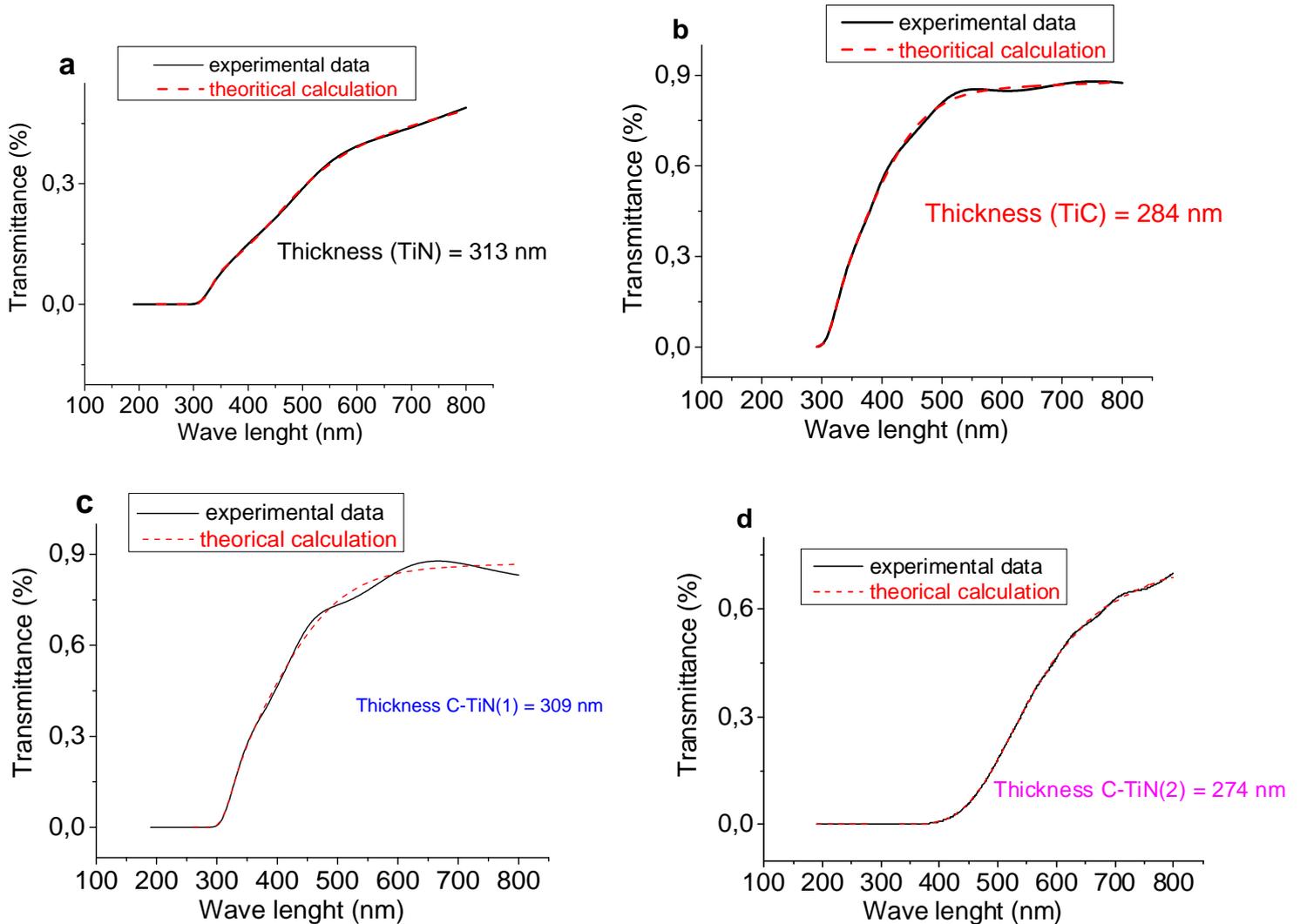


Figure III.4 Calcul théorique et expérimental de données de transmission optique pour (a) TiN, (b) TiC, (c) C-TiN(1), (d) C-TiN(2)

### V. Etude de la résistance à la corrosion

En général, l'essai de polarisation est une méthode standard pour évaluer la résistance à la corrosion des matériaux dans certains environnements [161]. Les courbes de polarisation potentiodynamique des revêtements TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2) immergé dans une solution SBF (simulated biologic fluid) sont montrés dans la figure III.5. Cette solution (composition chimique donnée dans le tableau III.2) possède presque les mêmes caractéristiques physicochimiques d'un milieu tissulaire (composition chimique, pH = 7,4). Pour éliminer l'oxygène, la solution a été purgée par l'azote pendant une heure avant l'immersion des échantillons. L'appareil de la voltamétrie cyclique (PGP 201 potentiostat /galvanostat) équipé d'une cellule thermostatée contenant trois électrodes (électrode de référence Ag/AgCl, contre électrode et une électrode de travail) a été utilisé. Des échantillons de 1 cm<sup>2</sup> ont été utilisés comme électrodes de travail (titane pur revêtu d'une couche mince de

nos quatre dépôts). Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont été tracées dans la gamme -2000-1500 mV à une vitesse de balayage de 20 mV/min.

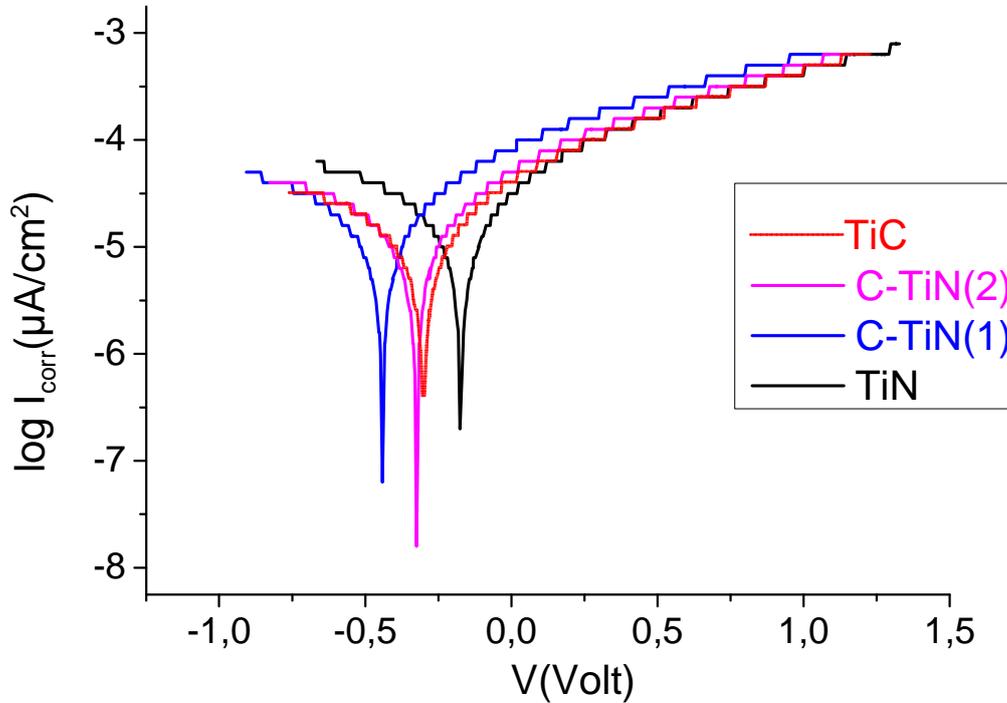


Figure III.5 Courbe de polarisation potentiodynamique des dépôts dans l'SBF (simulated biologic fluid) à 37°C

Les courbes de polarisation de Tafel ont été utilisées pour calculer la densité de courant de corrosion ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). D'après la figure III.6, la valeur mesurée de la densité de courant de corrosion pour chaque dépôt : ( $I_{\text{corr, C-TiN}(2)} = 0.175 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $I_{\text{corr, C-TiN}(1)} = 0.283 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , ( $I_{\text{corr, TiN}} = 0.620 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $I_{\text{corr, TiC}} = 0.761 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Ce résultat montre que les dépôts TiNC(2) et C-TiN(1) sont les revêtements les plus résistants à la corrosion par rapport aux films TiN et TiC [(TiNC(2) > TiNC(1) > TiN > TiC)]. Donc, la présence simultanée des deux phases TiC et TiN dans le même dépôt améliore bien la résistance à la corrosion.

Table III. 2. Composition de la solution SBF pour un litre de l'eau distillée et 1 ml de l'HCl.

Composants	Concentration (g)
NaCl	7.996
NaHCO <sub>3</sub>	0.350
KCl	0.224
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.228
MgCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.305
CaCl <sub>2</sub>	0.278
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.071
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6.057

#### VI. Investigation par MEB couplée à l'EDX

Pour mieux caractériser le dépôt C-TiN(2) qui a présenté la densité de courant de corrosion la plus faible, c'est-à-dire, la bonne résistance à la corrosion dans les milieux tissulaires par rapport aux autres films minces, une étude par microscopie électronique à balayage couplée à la Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie MEB-EDX a été effectuée. La distribution élémentaire représentée dans la Figure III.6. Cette figure montre que l'analyse en différents points de surface, révéla que Ti et N sont répartis uniformément partout. Cependant, la distribution de C et O, qui sont difficiles à analyser par l'EDX, semble plutôt hétérogène. Les mesures par la technique EDX de la surface de C-TiN(2) présentent deux pics d'intensités importantes à 1,75 et 4,6 keV, qui sont caractéristiques de Ti. Trois pics d'intensité faible situés à 0,25, 0,40 et 0,6 keV sont associés à C, N et O, respectivement. Le pourcentage de chaque élément du film C-TiN(2) est résumé dans le tableau III.3, où on peut constater que la concentration atomique de Ti est supérieure à la concentration d'azote alors que la concentration en carbone est inhabituellement élevée indiquant que le carbone substitue l'azote pour former du carbure de titane.

### CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

Pourcentage de chacun des éléments chimiques du revêtement C-TiN(2)

Element	Wt%	At%	Error %
Ti	75,51	47,04	1.9
N	20,01	42,61	2.2
C	3,23	8,01	0.5
O	1,26	2,34	0.7
Total	100,00	100,00	

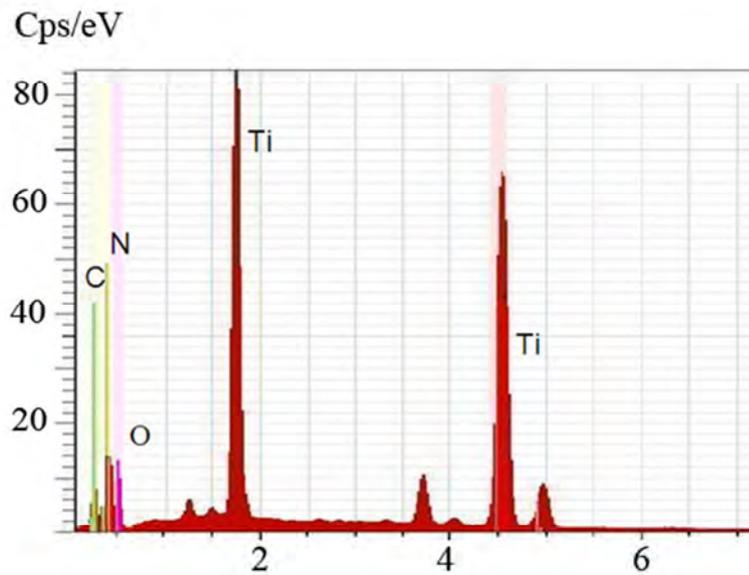


Figure III.6 (a) MEB-EDX carte élémentaire prise sur la surface du film C-TiN(2)

(b) Spectre EDX et l'analyse chimique sur le film C-TiN(2)

### VII. Etude de la couche C-TiN(2) par la spectroscopie XPS

Des mesures par XPS sur la surface de la couche mince C-TiN(2) est présentée sur la figure III.7. Les spectres XPS des niveaux de cœur Ti (2p), C (1s) et N (1s) pour cet échantillons ont été enregistrés.

#### - Niveau de cœur Ti (2p)

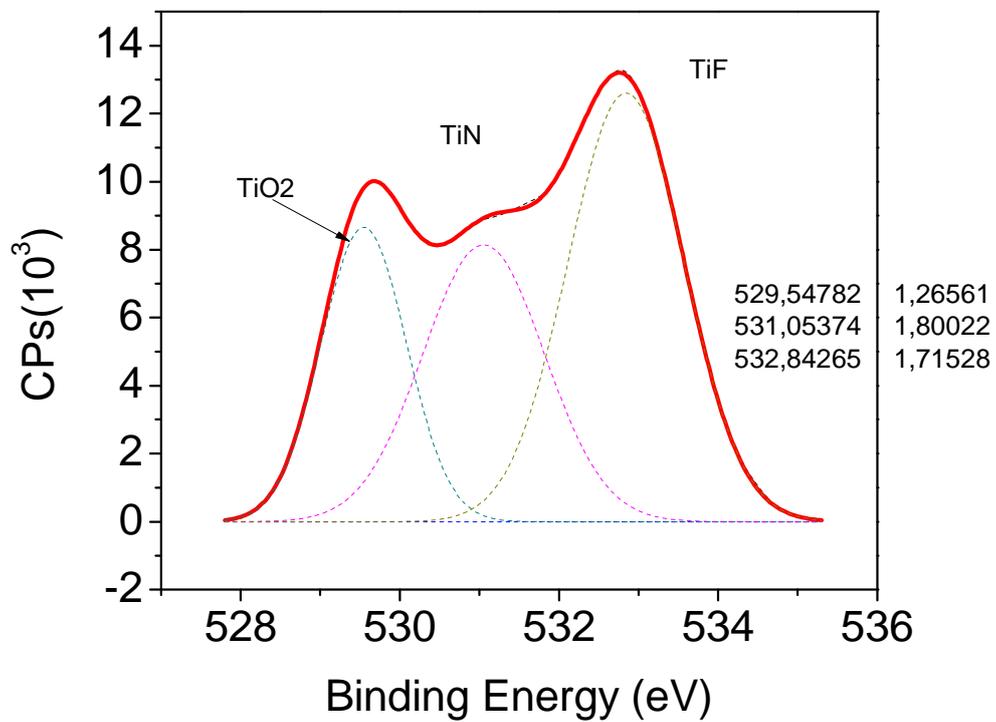
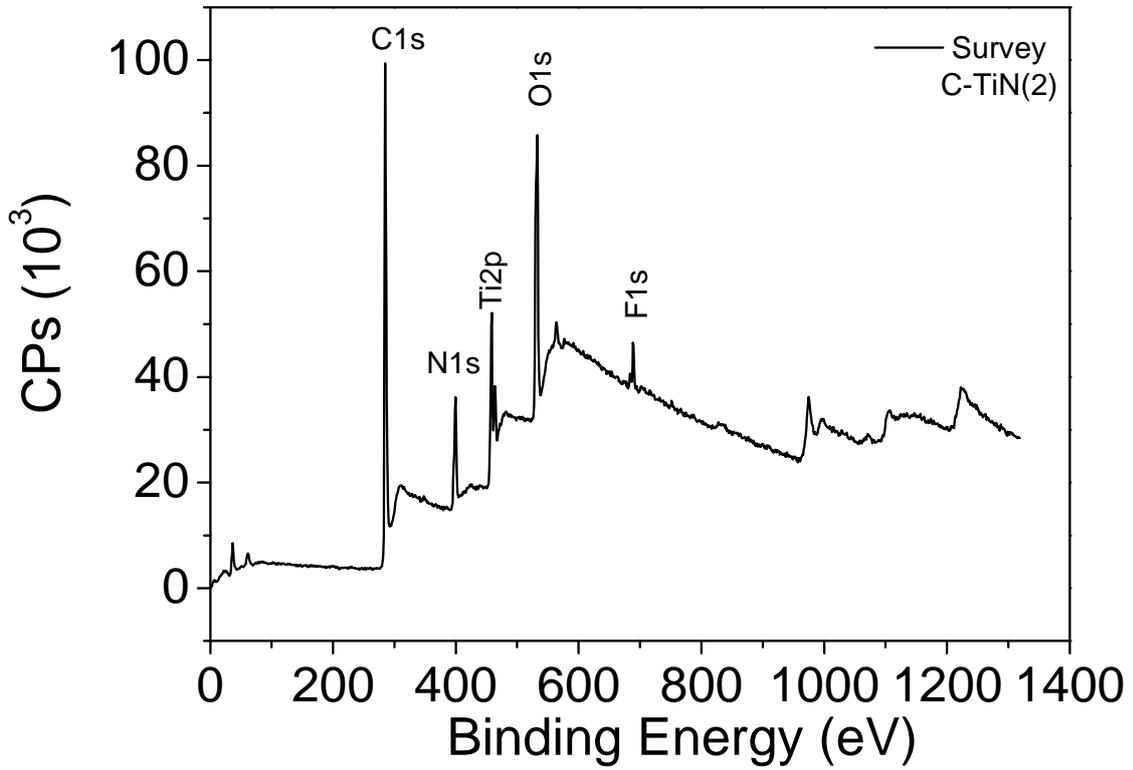
Le spectre XPS au niveau de cœur Ti (2p) se décompose en deux sous niveaux ( $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ ). On peut noter que la différence d'énergie entre les deux sous niveaux est égale à 6.8 eV ne correspond pas bien à la différence des deux sous niveaux du nitrure de titane (6.3 eV). Le shift de 0.5 eV observé dans l'énergie de liaison du niveau de cœur de Ti (2p) après dopage par le  $\text{CH}_4$  peut être dû à la formation des liaisons entre le titane et le carbone en formant les molécules Ti-C. De façon générale, les électrons de valence sont échangés lorsque les atomes établissent des liaisons entre eux. Les niveaux des électrons de cœur sont perturbés. La variation de l'énergie de liaison des niveaux de cœur en fonction de l'environnement chimique est mise en évidence par un déplacement du pic XPS.

#### Niveau de cœur C (1s)

Le spectre XPS du niveau C (1s) peut être décomposé en trois pics. L'énergie de liaison du pic situé à 284.57 eV correspond à celle du graphène (C-C/C=C bandes). Les énergies des deux autres pics situés à 286.22 eV et 287.97 eV correspondent à des liaisons C-O et C=O, respectivement [162].

#### Niveau de cœur N (1s)

Le spectre à photoélectrons X de N (1s) montre un seul pic qui correspond à la présence de l'azote. L'intensité de ce pic est faible par rapport à celle du carbone et ça peut être dû à la quantité plus élevée du  $\text{CH}_4$  introduite lors du dépôt de ce film (tableau II.1).



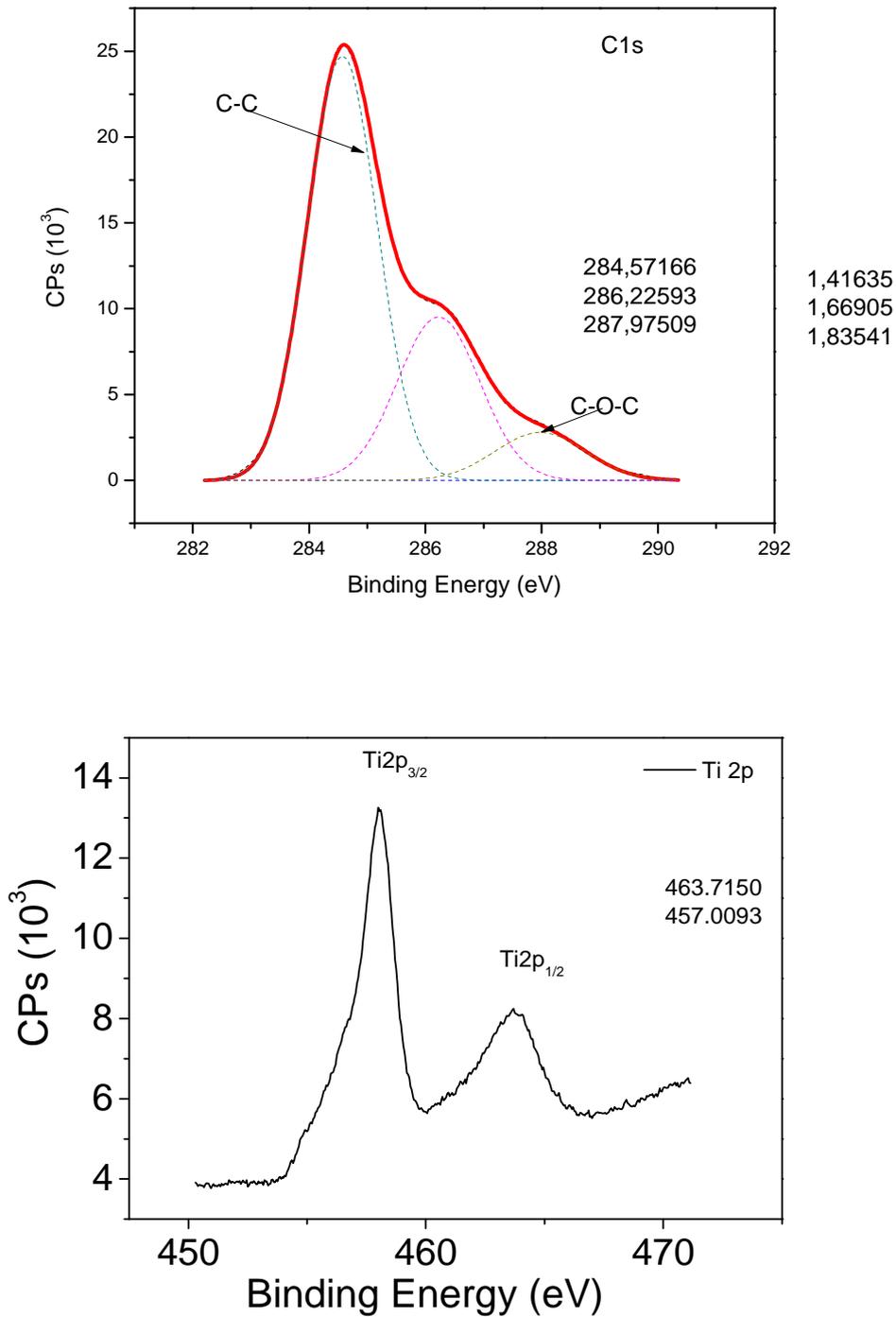


Figure III.7 Spectre XPS de la couche C-TiN(2) et les agrandissements sur les pics de Ti (2p), C (1s) et les liaisons TiN, TiF et TiO<sub>2</sub>.

En conclusion, les revêtements TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2) sont déposés avec succès par pulvérisation magnétron RF. Les investigations combinées par FTIR, XRD, Raman, SEM et EDX effectuées sur les dépôts C-TiN(1) et C-TiN(2) ont révélé la présence simultanée de

deux phases TiC et TiN. Les densités de courant de corrosion des revêtements immergés dans l'SBF déterminées par les courbes de polarisation potentiodynamiques ont montré que C-TiN(2) est le revêtement le plus résistant à la corrosion par un taux de dégradation annuel de 0.0021 mm/an. Le revêtement C-TiN(2) possède une meilleure tenue à la corrosion, étant plus approprié pour être utilisé en tant que revêtements protecteurs sur les implants orthopédiques.

### **PARTIE II: Caractérisation physico-chimique des nanoparticules et ses propriétés antibactériennes**

#### I. Etude par diffraction des RX

##### I.1 Ag NPs

La figure III.8 montre le diffractogramme de nanoparticules d'argent (Ag NPs) déposé sur des substrats de titane en utilisant la méthode de revêtement par centrifugation (spin coating) accompagné par un séchage à 430°C (pour décomposer le PVP).

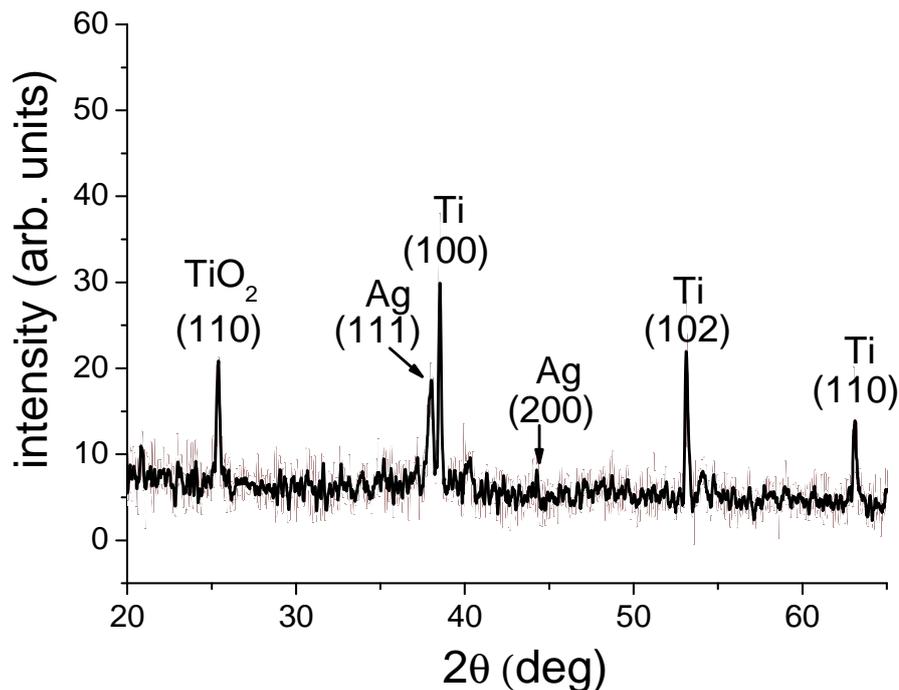


Figure III.8 spectre de diffraction DRX des nanoparticules d'argent déposées sur le titane par spin coating à 430°C.

Les pics à  $2\theta = 38,48$ ,  $53,00$  et  $63,07$  degrés sont attribués aux plans (100), (102) et (110), respectivement, de substrat de titane. La présence de la structure cristalline cubique à face centrée (cfc) des Ag NPs est confirmée par les pic de diffraction à  $2\theta = 38,11$  et  $44,27^\circ$  attribué aux plans (111) et (200) respectivement. La largeur des pics caractéristiques d'Ag

NPs indique la formation de particules de taille nanométrique. Le pic de diffraction observé à  $25.43^\circ$  est attribué plans (110) de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  qui peut être formée au cours de la préparation des films (chauffage à  $430^\circ\text{C}$ ).

#### I.2 ZnO NPs

Pour la caractérisation par DRX, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) ont été déposées sur des substrats en verre en utilisant le revêtement par centrifugation (spin coating 100 t/min) avec un séchage à  $160^\circ\text{C}$  afin d'éliminer le DMF (point d'ébullition :  $153^\circ\text{C}$ ). Ces films ont été ensuite recuits à  $400^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Les spectres de diffraction des rayons x des ZnO NPs (séchées à  $160^\circ\text{C}$  et recuits à  $400^\circ\text{C}$ ) enregistrés dans la gamme  $2\theta = 10-75^\circ$  sont représentés sur la figure III.9. Le spectre des films recuits présente sept pics à  $2\theta = 31.86, 34.59, 36.36, 47.78, 56.60, 62.98, 68.28^\circ$  affectés aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) de la phase hexagonale d'oxyde de zinc. Aucuns pics caractéristiques des impuretés n'ont été détectés; ce que confirme la haute qualité de ZnO NPs préparées. Cependant, l'intensité des pics de ZnO apparaît plus faible dans le cas des échantillons séchés sans recuits et ça peut être dû à la présence de la matière organique qui apparaît comme une phase amorphe dans la gamme  $10-30^\circ$ . Toutefois, au vu de la largeur des pics caractéristiques (dans les échantillons séchés sans recuits) indique que la technique hydrothermale mène à la formation de particules de taille nanométrique.

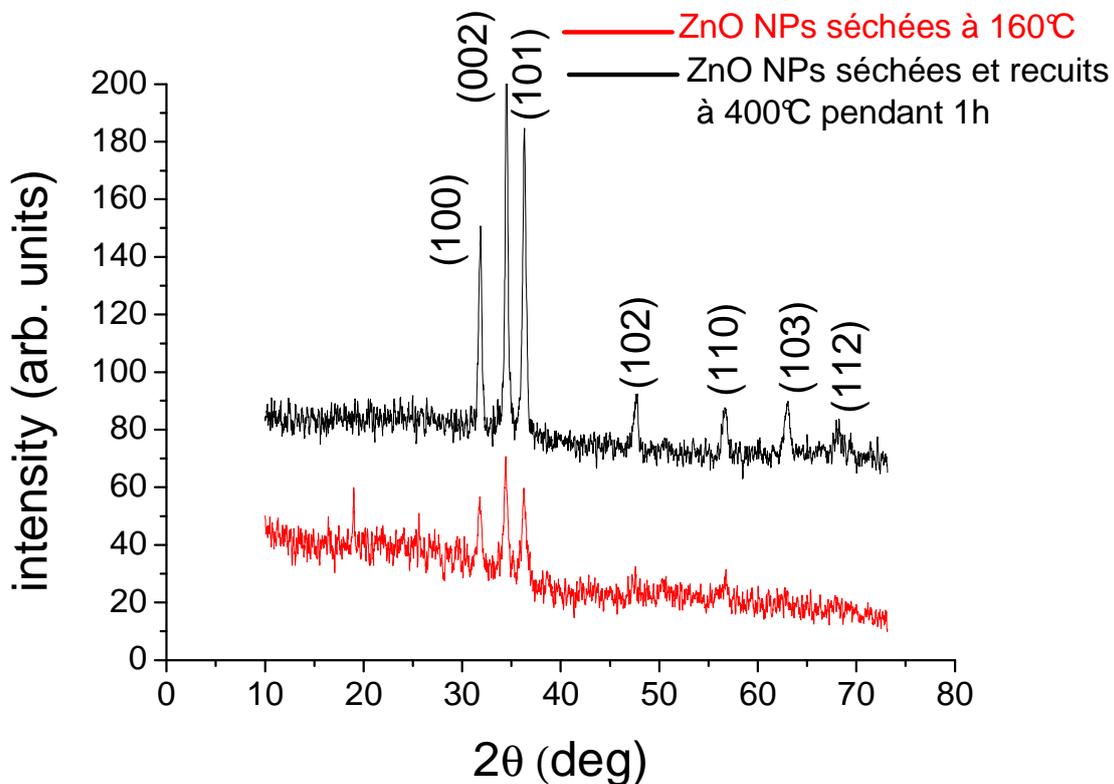


Figure III.9 spectres DRX des échantillons de ZnO NPs séchées et séchées avec recuits.

### II. Etude de la taille et la morphologie des nanoparticules d'argent par microscopie électronique à transmission (MET) et par microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR)

Pour obtenir des informations sur la taille et la forme des nanoparticules d'argent, des mesures de microscopie électronique à transmission (MET) ont été effectuées. Comme on peut le voir à partir de l'image de MET montrée la figure III.10.a, les Ag NPs préparées sont presque de forme sphérique et bien réparties de façon homogène. La taille moyenne des particules observée varie entre 75 et 80 nm. La mesure par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR) a également été utilisée afin d'étudier plus exactement la structure cristalline d'Ag NPs. La haute résolution permet d'imager les plans cristallins des monocristaux d'Ag NPs. Cette technique est souvent utilisée pour démontrer le caractère cristallin des nanoparticules. Lorsqu'on réalise une image haute résolution d'une particule d'argent, il est possible de remarquer la présence de plusieurs plans réticulaires (figure III.10.b). La distance interréticulaire  $d = 0,24$  nm correspond à la diffraction par les plans (1 1 1) d'argent métallique. La diffraction électronique de la zone sélectionnée (DEZS) a révélé quatre anneaux de Debye-Scherrer attribués aux plans réticulaires (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) et (3 1 1), respectivement, de l'argent cubique à face centrée.

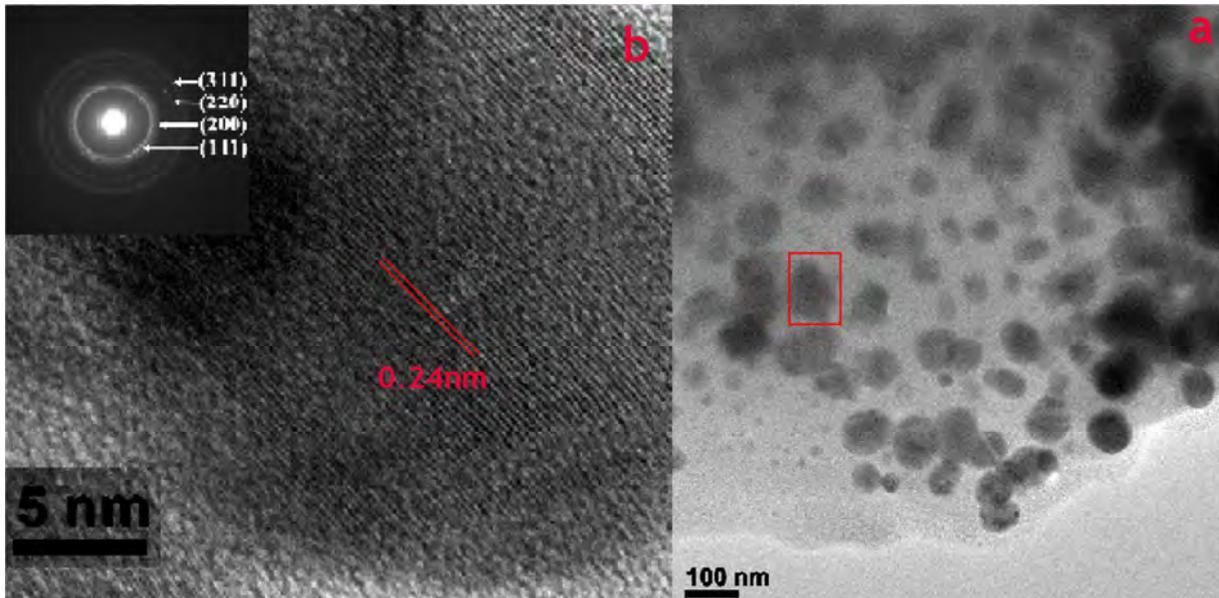


Figure III.10. Images MET (a) et METHR (b) des Ag NPs.

Les images TEM indiquent que la méthode polyol, en utilisant du nitrate d'argent en tant que précurseur, l'éthanol comme réducteur et le PVP comme surfactant, est un moyen approprié pour obtenir des particules nanométriques et bien stabilisées.

#### III. Etude de la taille et la morphologie des nanoparticules de ZnO par microscopie à force atomique (AFM)

La figure III.11 montre l'image AFM acquise dans une zone de  $5 \times 5 \mu\text{m}$  d'un film de ZnO NPs déposé sur un substrat de verre avec séchage à  $160^\circ\text{C}$ . On peut déduire de cette figure que les points quantiques de ZnO ont été plus ou moins agglomérée pour former des nanoparticules à la suite d'un chauffage à  $160^\circ\text{C}$  et la décomposition subséquente de DMF, qui agit comme un inhibiteur contre l'agglomération des points quantiques de ZnO. Toutefois, une taille moyenne d'environ 30 nm de particules peut être estimée à partir de cette figure.

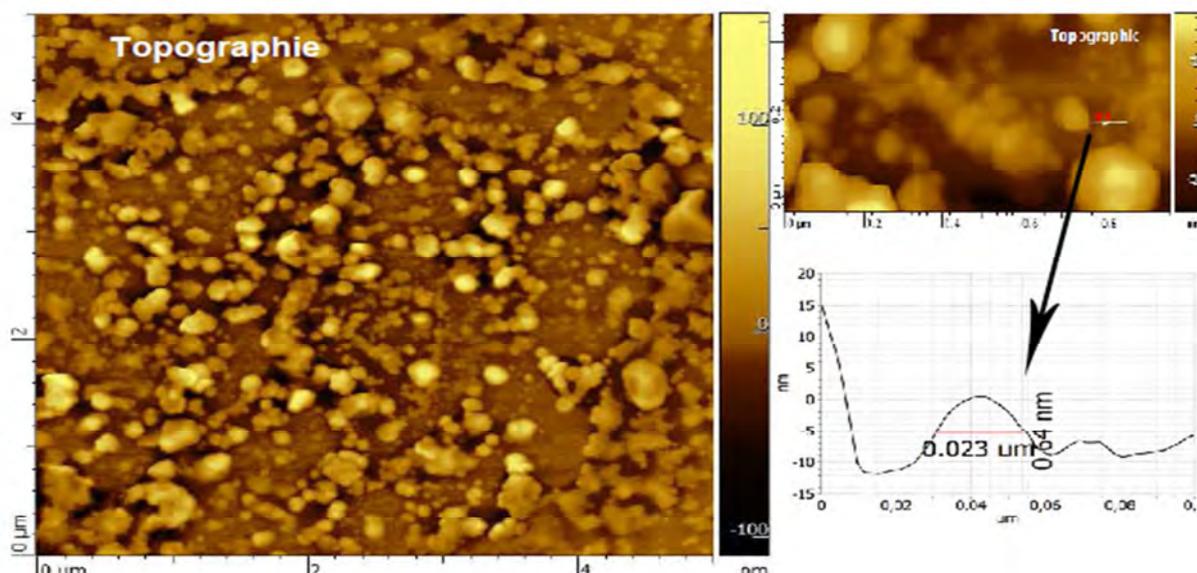


Figure III.1 Image AFM de film de ZnO NPs déposé sur le verre à  $160^\circ\text{C}$  avec la hauteur de la zone sélectionnée.

#### IV. Etude par spectroscopie Raman

##### IV.1. Caractérisation des Ag NPs

Les échantillons que nous avons étudiés par spectroscopie Raman sont préparés par la méthode de revêtement par centrifugation (spin coating) sur un substrat de verre utilisant la solution de nanoparticules d'argent dispersées dans l'éthanol. La température de dépôt est fixée à  $430^\circ\text{C}$ . Toutes les mesures Raman ont été réalisées à température ambiante. La lumière excitatrice monochromatique employée est la raie verte (532nm) d'un laser d'argon. Afin d'éviter au maximum les risques de détérioration des échantillons qui pourraient survenir suite au long temps d'irradiation, ainsi que les shifts des pics dû aux échauffements au cours

de la mesure, la puissance du laser a été volontairement limitée à 5 mW. Le temps d'acquisition nécessaire à l'obtention d'un spectre avec un assez bon rapport signal sur bruit est de  $2 \times 10$  s.

La figure III.12.a montre les spectres Raman de colloïdes d'Ag NPs avec différentes additions d'acide acétique (5 ml d'Ag NPs + 5 ml d'acide acétique et 5 ml d'Ag NPs + 3 ml d'acide acétique) dans la gamme  $50-500 \text{ cm}^{-1}$ .

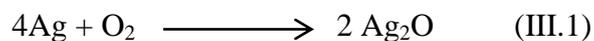
#### *Pourquoi l'addition de l'acide acétique ?*

La toxicité de nanoparticules d'argent peut être s'expliquer par :

(i) la dégradation de la membrane cellulaire provoquée par la génération d'espèces réactives de l'oxygène [163-165].

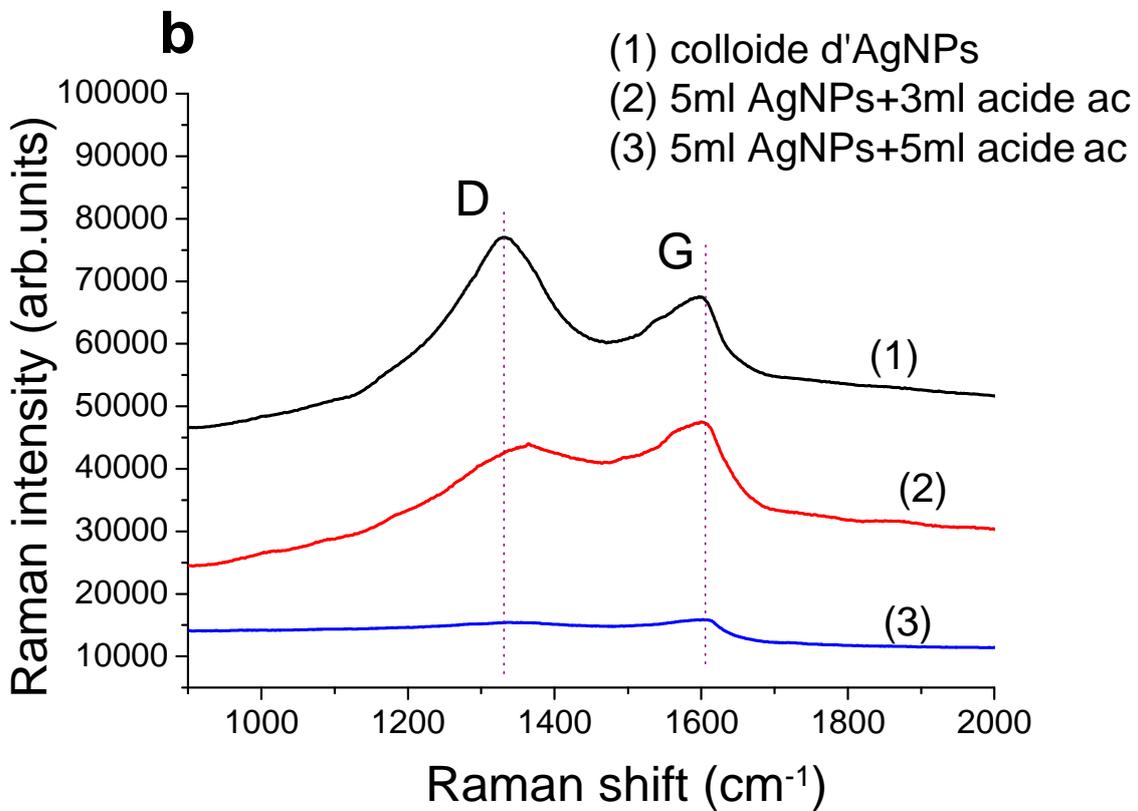
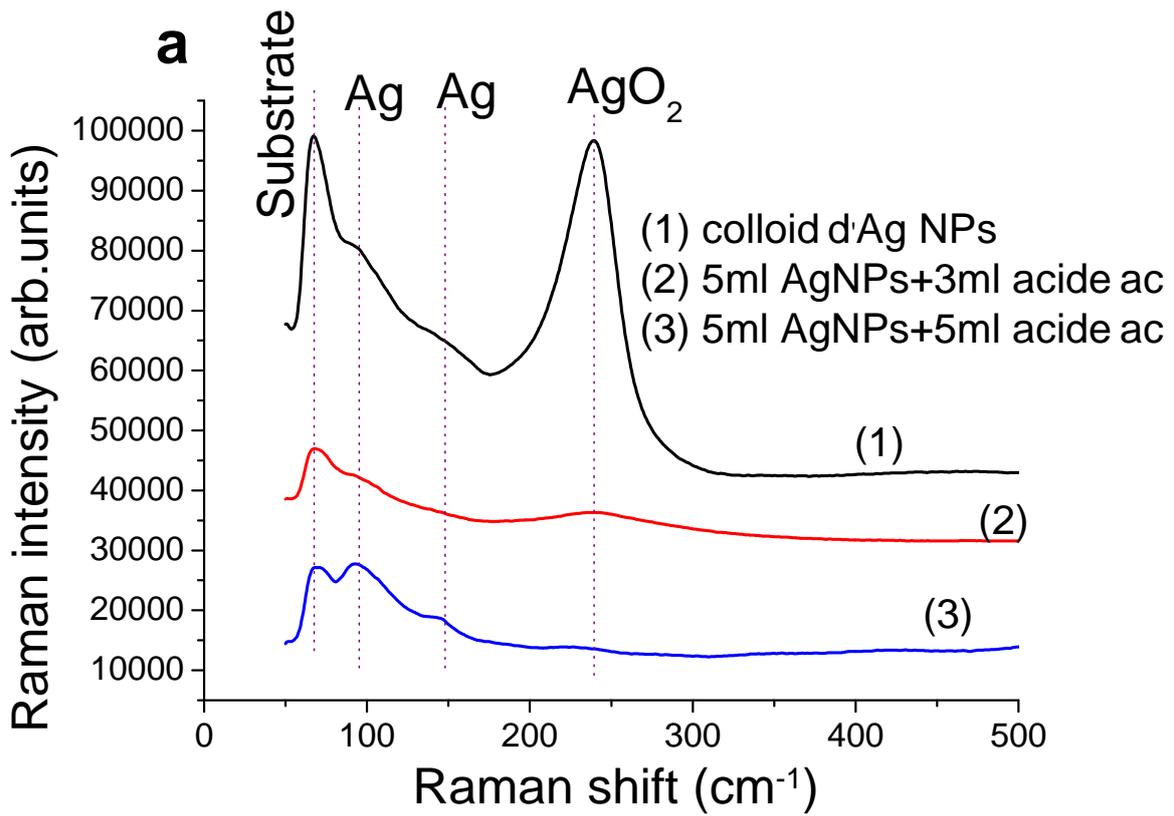
(ii) la libération d'ions argent à partir de la base cristalline de nanoparticules d'argent peut contribuer à l toxicité provoquant une diminution du pH du cytoplasme de la cellule [166, 167]. Ce mécanisme d'action contre les bactéries est récemment confirmé par une étude rigoureuse consacrée à savoir le responsable pour tuer les bactéries et les auteurs ont déduit que les ions d'argent ( $\text{Ag}^+$ ) sont les agents toxiques [168].

L'équation III.1 montre que les Ag NPs sont facilement oxydées dans les solutions aqueuses [168]. Cet oxyde va rapidement être ionisé en présence de  $\text{H}^+$  pour donner  $\text{Ag}^+$  (équation III.2) [168].



Dans ce travail, nous avons ajouté l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) au colloïde d'Ag NPs en raison d'augmenter le nombre d' $\text{H}^+$  selon l'équation III.3 ce que donne lieu à l'augmentation d' $\text{Ag}^+$  en fonction de l'équation III.2.





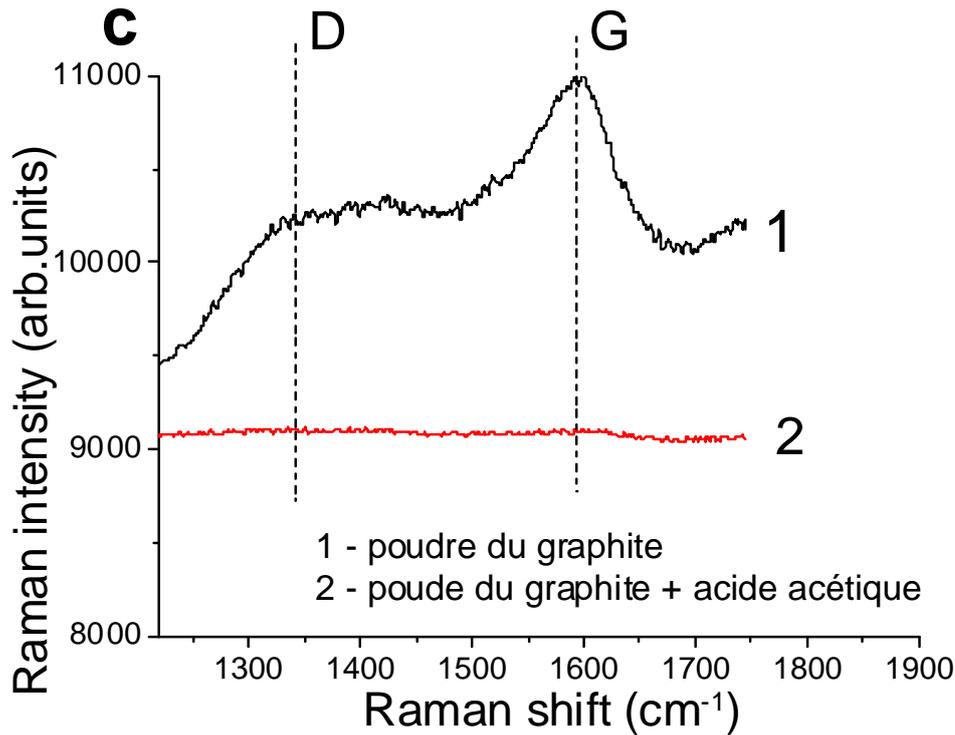


Figure III.12 Les spectres Raman d'Ag NPs avec l'acide acétique dans la gamme spectrale (a) 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$  (b) 50-500  $\text{cm}^{-1}$  et (c) réaction poudre du graphite-acide acétique.

Le spectre d'Ag NPs sans aucune addition d'acide acétique présente deux épaulements aux alentours de 94 et 147  $\text{cm}^{-1}$  liés aux vibrations du réseau d'argent [169]. Le pic à 240  $\text{cm}^{-1}$  qui est caractéristique de l'oxyde d'argent ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) [169], son intensité diminue considérablement après l'addition de 3 ml d'acide acétique et il est complètement disparaît après l'addition de 5 ml. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation en intensité des pics à 93 et 147  $\text{cm}^{-1}$  (attribués à Ag) en accord avec les réactions indiquées par les équations III.2 et III.3. Dans la gamme 900-2000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure.III.12.b), les spectres Raman montrent la présence de deux bandes situées à environ 1332 et 1602  $\text{cm}^{-1}$ , sont marqués D et G, respectivement. La bande D est attribuée aux défauts locaux ou au désordre, alors que la bande G provient des domaines  $\text{sp}^2$  hybrides du graphène [170, 171]. Ce carbone peut être formé lors de la synthèse des Ag NPs. La diminution observée dans D et G à la suite de l'addition de l'acide acétique peut être expliquée par la réaction du carbone formé. Ceci peut être vu dans la figure III.12.c qui montre les spectres Raman de la poudre de graphite et la poudre de graphite +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  où les deux bandes de graphite G et D disparaissent après l'addition d'acide acétique.

IV.2. Caractérisation des ZnO NPs

La figure III.13 présente les spectres Raman de ZnO NPs déposées sur un premier échantillon où deux gouttes de la solution d'Ag NPs ont été déposées par spin coating et un second échantillon où une seule goutte d'Ag NPs a été déposée toujours par la méthode spin coating (100 t/min). Dans le troisième échantillon, seules les ZnO NPs ont été déposées sur le verre.

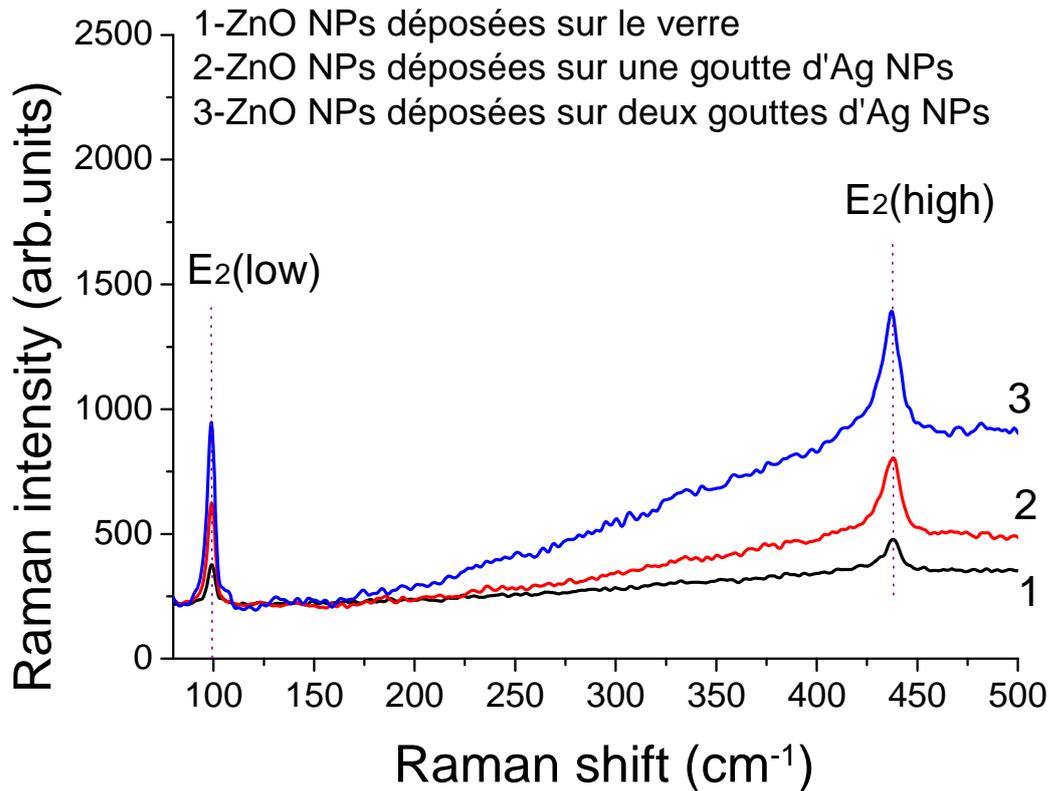


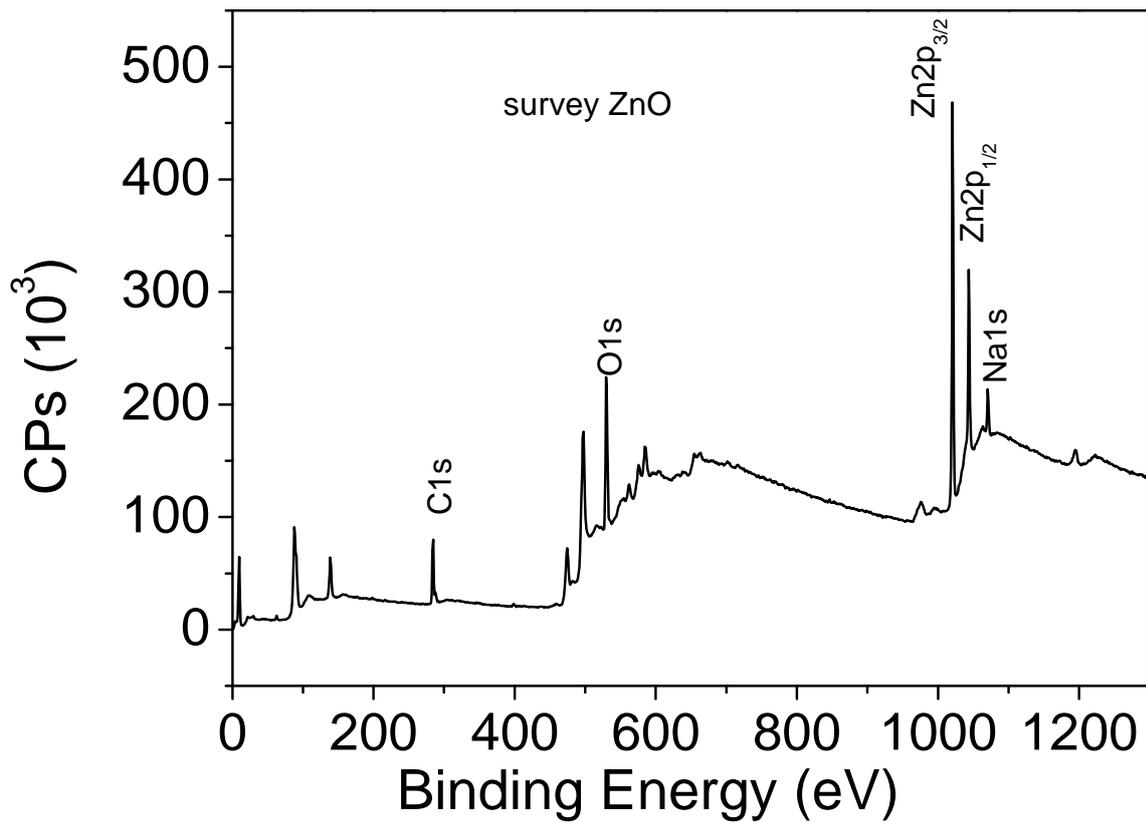
Figure III.13 Spectres Raman de (1) ZnO NPs sur verre, (2) ZnO NPs sur une goutte d'Ag NPs et (3) ZnO NPs sur deux gouttes d'Ag NPs.

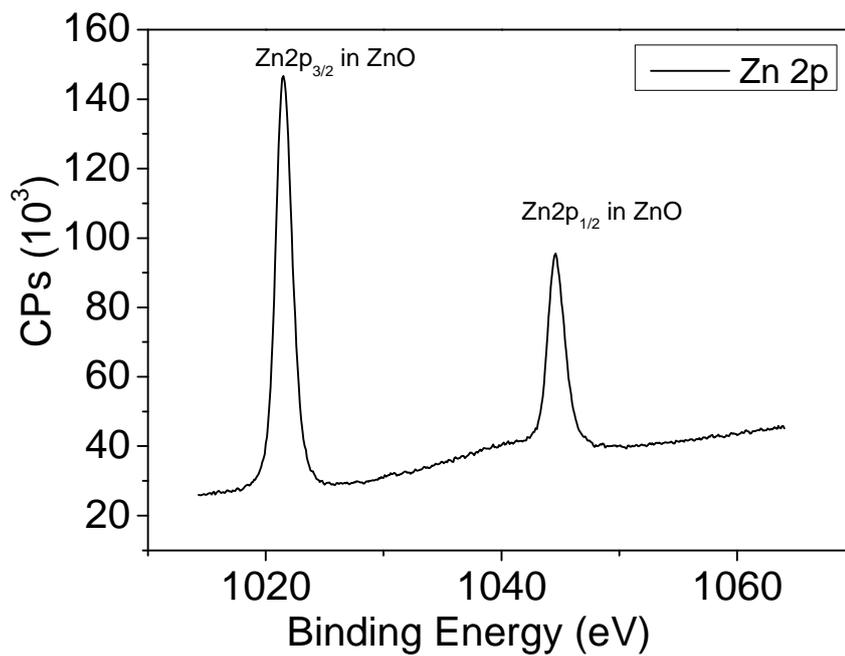
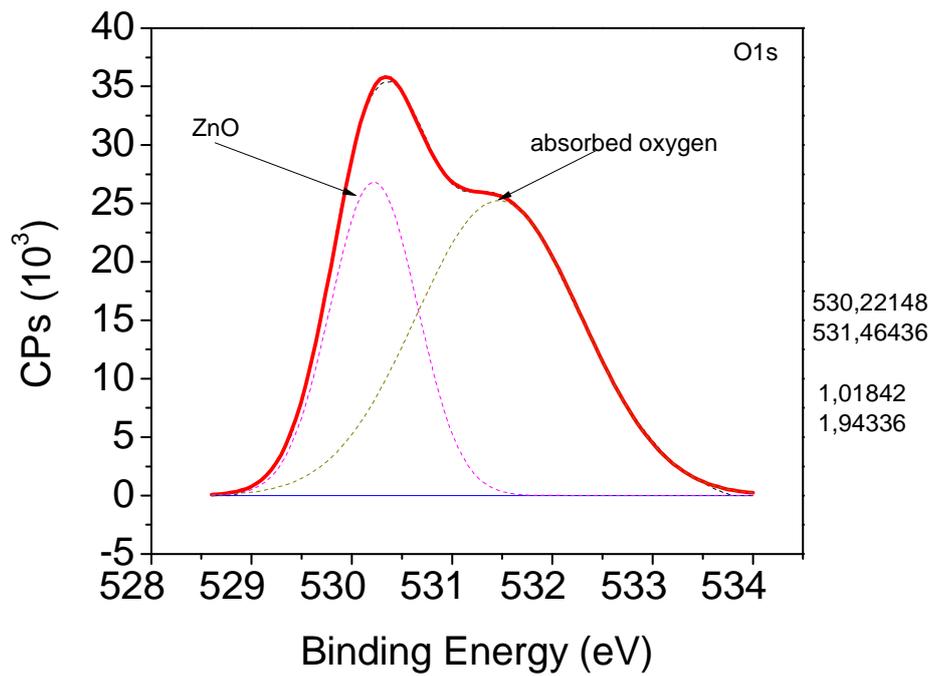
Tous les spectres présentent deux pics, l'un à environ  $97.3 \text{ cm}^{-1}$  marqué ( $E_2 \text{ low}$ ) et le second à environ  $437.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_2 \text{ high}$ ), qui sont le mode optique actif du Raman de la phase ZnO hexagonale [172]. Cette amélioration de l'intensité Raman peut être expliquée par le phénomène de la diffusion Raman exaltée de surface [the surface-enhanced Raman scattering (SERS)], à la suite de l'introduction d'Ag NPs.

V. Etude des ZnO NPs par la spectroscopie XPS

La Spectroscopie de Photoélectron X permet de réaliser une analyse fine de surface de NPs, sur une profondeur maximale de 10 nm. Les pics observés sur les spectres obtenus (Figure III.14) révèlent la composition de cette surface.

Nous avons ainsi pu remarquer en réalisant des zooms sur le spectre au niveau d'énergie du pic d'oxyde de zinc (à 531 eV) la présence d'un épaulement sur la droite correspond au pic de l'oxygène absorbé. La raie XPS de l'orbitale Zn  $2p_{3/2}$  centrée autour de 1022 eV. Cette bande est symétrique et reflète le même état de valence de l'ion  $Zn^{2+}$ . La position du pic O 1s est située à  $530.5 \pm 0.1$  eV et correspond à l'énergie de liaison de l'ion  $O^{-2}$  au sein de la structure de Wurzite de ZnO [173].





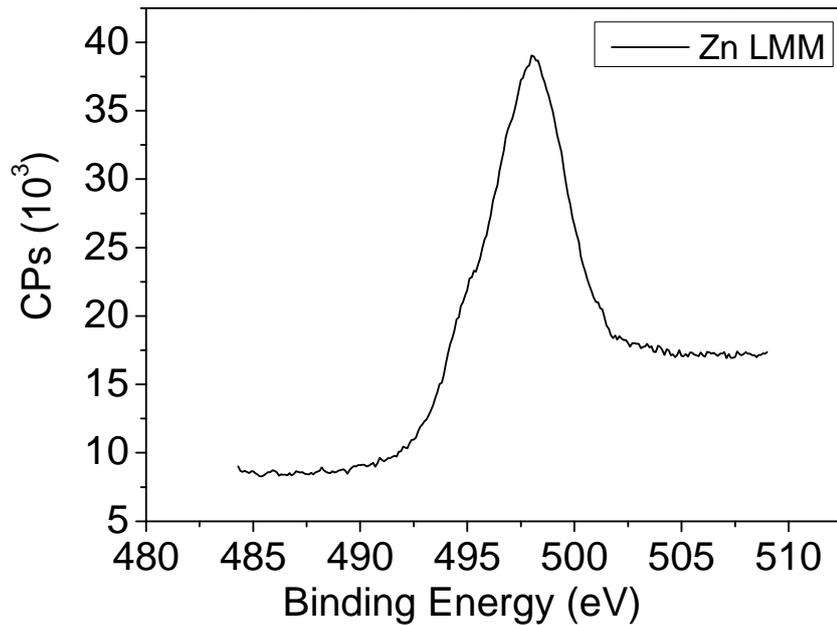


Figure III.14 Spectre XPS des ZnO NPs et agrandissements sur les pics de Zn2p, Zn LMM et O1s.

#### VI. Etude des colloïdes par spectroscopie Uv-vis

La formation d'Ag NPs et ZnO NPs a été confirmée par les spectres UV-Vis. La figure III.15 présente les spectres d'absorption des colloïdes de ZnO Qds, Ag PNs et leur mélange. Le colloïde d'Ag NPs présente un pic autour de 438 nm qui correspond à la résonance de plasmons de d'Ag NPs [174]. Il est bien connu que la transformation de la couleur du colloïde du transparent au marron jaunâtre au cours de l'élaboration est l'indication de la formation des Ag NPs [175]. Le bord d'absorption à environ 366 nm correspond à la transition à travers le gap de ZnO NPs. L'image insérée représente les photos de flacons de colloïdes (ZnO NPs, Ag PNs et le mélange d'entre eux).

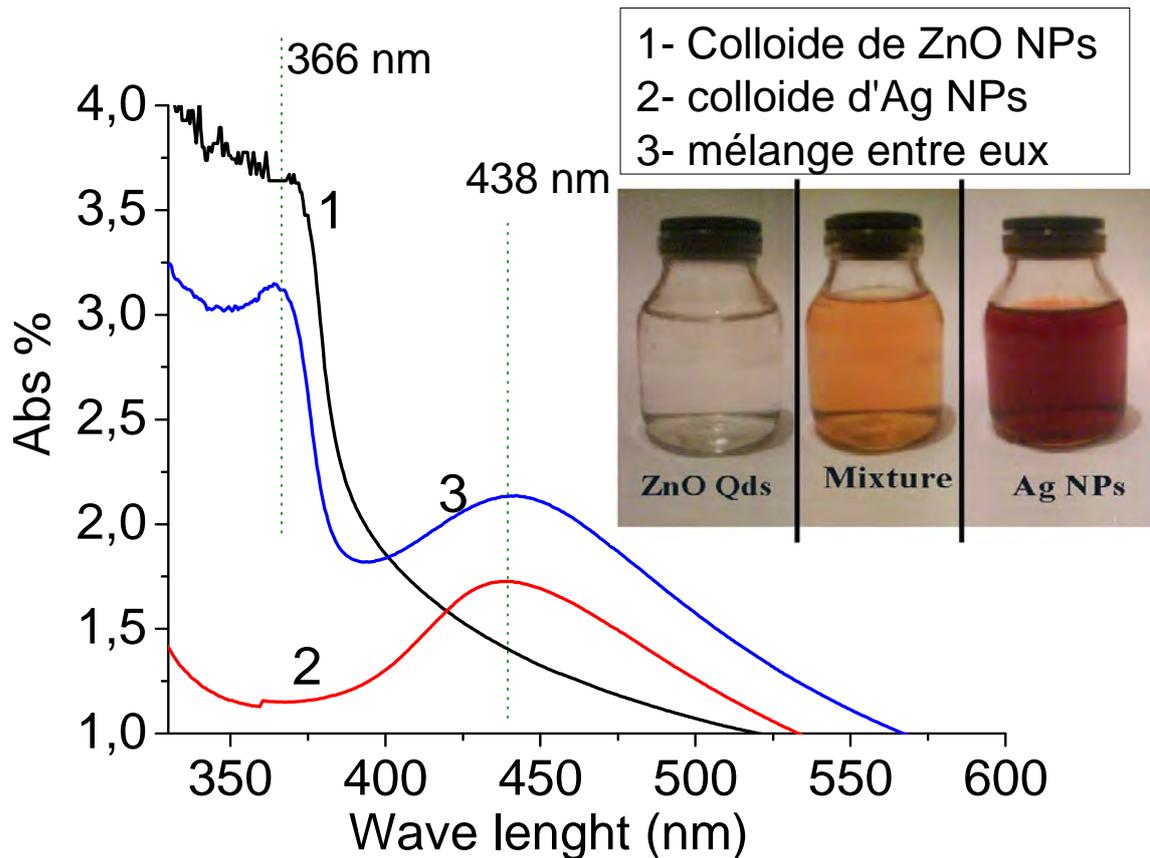


Figure III.15 Spectres d'absorption UV-vis d'Ag NPs, ZnO NPs et leur mélange prises en états colloïdes.

Aucune précipitation a été observée dans le mélange, mais la couleur devient marron clair qui indique l'absence de toute réaction indésirable après le mélange. En outre, le spectre du mélange UV-vis a montré deux bandes d'absorption à 366 nm attribuée à la présence de ZnO NPs et l'autre à 438 nm liée aux Ag NPs sans aucun déplacement dans les longueurs d'onde des pics. Cela signifie qu'il n'y a pas une formation d'Ag/ZnO nanocomposite dans le mélange [176]. Les analyses par la spectroscopie UV-visible n'a montré aucune formation de complexes organiques dans le mélange qui peuvent détruire les tests des activités antibactériennes.

## VII. Étude des propriétés antibactériennes des dispersions de nanoparticules d'argent et de ZnO

### VII.1. Choix des bactéries et description de la méthode antibactérienne

La méthode de diffusion en gélose (Kirby-Bauer) est un test semi-quantitatif relativement rapide et facile à exécuter pour déterminer l'activité antibactérienne des agents antimicrobiens diffusibles dans la matière textile [177, 178]. Les essais d'inactivation de bactéries ont été

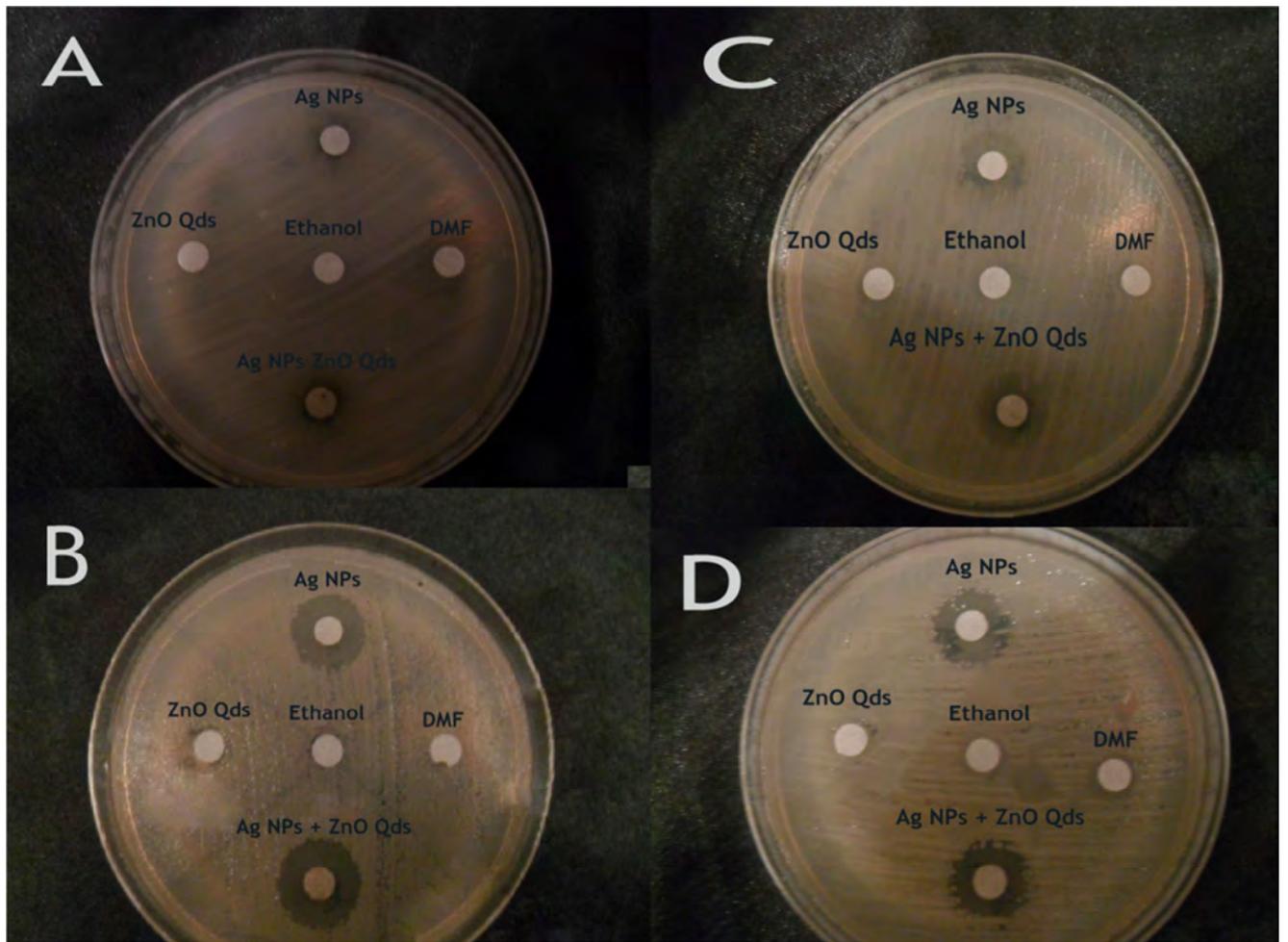
réalisées à l'aide de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC: 27853), *Escherichia coli* (ATCC: 25922), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC: 70603) et *Staphylococcus aureus* (ATCC: 25923) comme organismes d'essai. Un spectrophotomètre (JENWAY 7305) a été utilisé pour assurer une concentration bactérienne identique dans chaque essai en mesurant la densité optique ( $10^8$  cellules /  $\text{cm}^3$ ). Une colonie de chaque bactérie a été prise dans une boîte de Pétri et ont été cultivées dans un milieu de bouillon nutritif (Müller-Hinton: infusion de boeuf 300,0 ml, l'hydrolysate de caséine 17,5 g, 1,5 g de l'amidon, l'agar: 17,0 g, pH ajusté à la neutralité, à 25 ° C). Des disques de 10 mm de diamètre (3M pertifilm) immergés dans de l'éthanol 96% et d'acide acétique ont été utilisés en tant que tissus témoins. En tant que tissus tests, des disques immergés en Ag NPs ( $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) avec différentes additions de l'acide acétique et de ZnO NPs ont été utilisés. Ces disques ont été pressés en douceur sur la surface des boîtes de Pétri et être incubés dans l'obscurité à 37 °C pendant 18-24 heures (incubateur INB 200 Memmert). L'activité antibactérienne des tissus a été démontrée par le diamètre de la zone d'inhibition par rapport au tissu témoin.

#### VII.2. Etude des combinaisons Ag NPs/acide acétique et AgNPs/ZnO NPs

Récemment, il a été démontré que les Ag NPs exercent ses activités antibactériennes principalement par les  $\text{Ag}^+$  libérés [168]. Dans ce contexte, on a ajouté de l'acide acétique en quantités différentes afin d'augmenter la libération d' $\text{Ag}^+$  en fonction des réactions en (III.1), (III.2) et (III.3). En plus, plusieurs études ont montré que l'effet bactéricide des Ag NPs sera amélioré par l'addition de nanoparticules de ZnO [179]. Une étude comparative entre les activités antibactériennes de Ag NPs combinées avec ZnO NPs et Ag NPs avec l'acide acétique testées sur *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* et *Staphylococcus aureus* en utilisant la méthode de diffusion en gélose (Kirby-Bauer), est présentée sur les figures III.16 et III.17. On a constaté que les Ag NPs sont capables d'inhiber la croissance bactérienne. En outre, l'activité antibactérienne est améliorée de façon moins efficace par l'addition de ZnO NPs. Les zones d'inhibition formées dans les boîtes de culture après les tests antibactériens sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse et donnés dans le tableau III.4. On peut voir que l'éthanol, le DMF et l'acide acétique seuls n'ont pas d'activité sur les bactéries. Les plus petites zones d'inhibition ont été obtenues pour ZnO NPs. En outre, la zone d'inhibition est augmentée de manière significative lorsqu'on a ajouté de l'acide acétique. Cela donné pour l'échantillon contenant 5 ml d'acide acétique + 5 ml Ag NPs, où une amélioration notable de l'inhibition est obtenue (des zones de 35,4 mm pour *E. coli* et 36,2 mm de *P. aeruginosa*). En outre, on a observé que *E. coli* et *P. aeruginosa* sont plus sensibles aux nanoparticules que *K. pneumoniae* et *S. aureus*. On peut conclure que les

### CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

échantillons contenant Ag NPs et l'acide acétique ont montré l'activité antibactérienne la plus importante vers E coli et P aeruginosa.



Figures III.16 activités antibactériennes d'Ag NPs combinées avec ZnO NPs testées sur A: *Klebsiella pneumoniae*, B: *Escherichia coli*, C: *Staphylococcus aureus*, D: *Pseudomonas aeruginosa*.

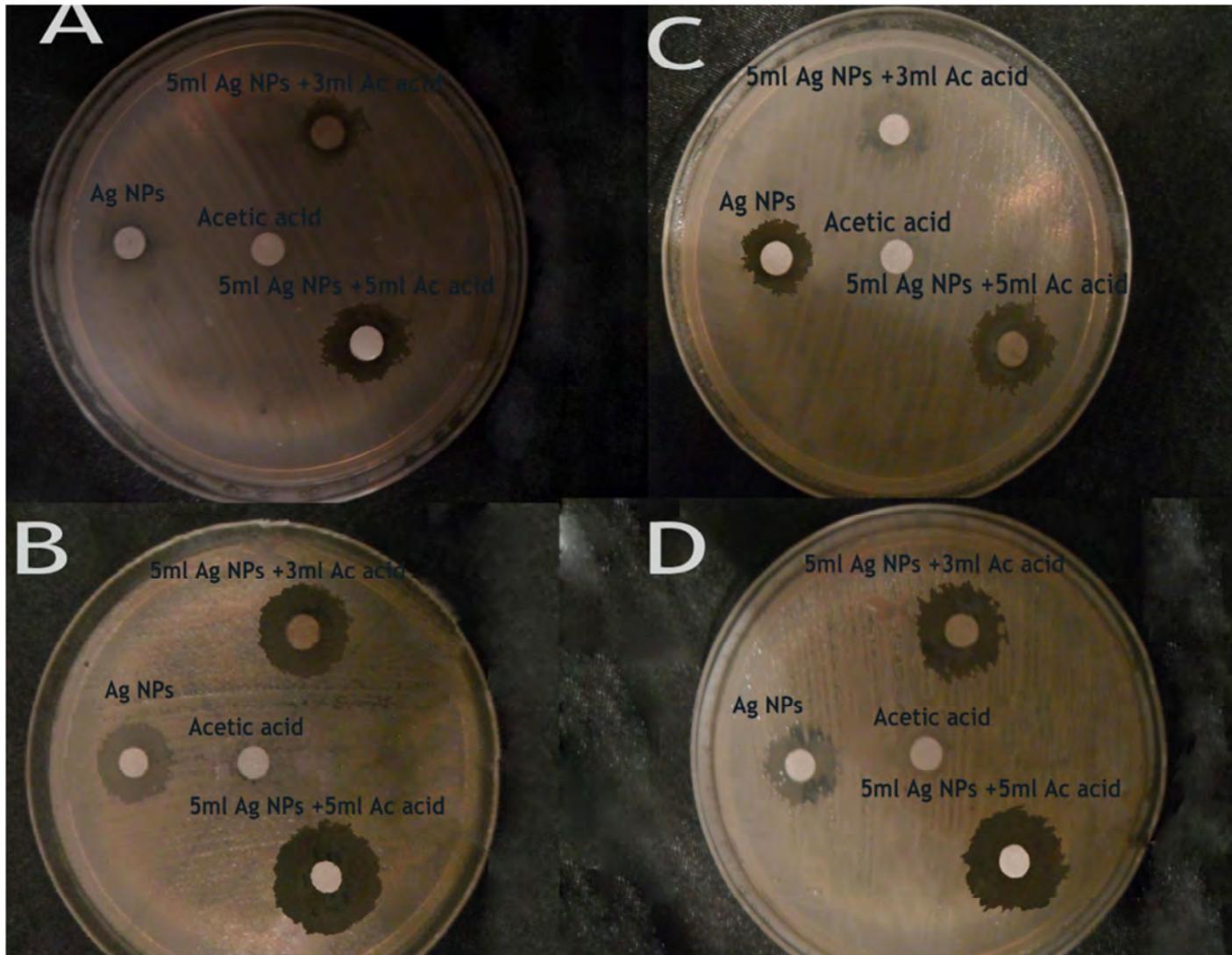


Figure III.17 activités antibactériennes d'Ag NPs combinées avec l'acide acétique testées sur A: *Klebsiella pneumoniae*, B: *Escherichia coli*, C: *Staphylococcus aureus*, D: *Pseudomonas aeruginosa*.

L'action de l'acide acétique peut être expliquée comme suit: il fournit  $H^+$  qui réagit avec  $Ag_2O$  pour donner des ions  $Ag^+$ . Ensuite, l' $Ag^+$  réagit avec le cytoplasme de bactéries (en augmentant les  $H^+$  dans le cytoplasme) et cela entraîne une diminution du pH local de la cellule qui devient plus acide (figure III.18).

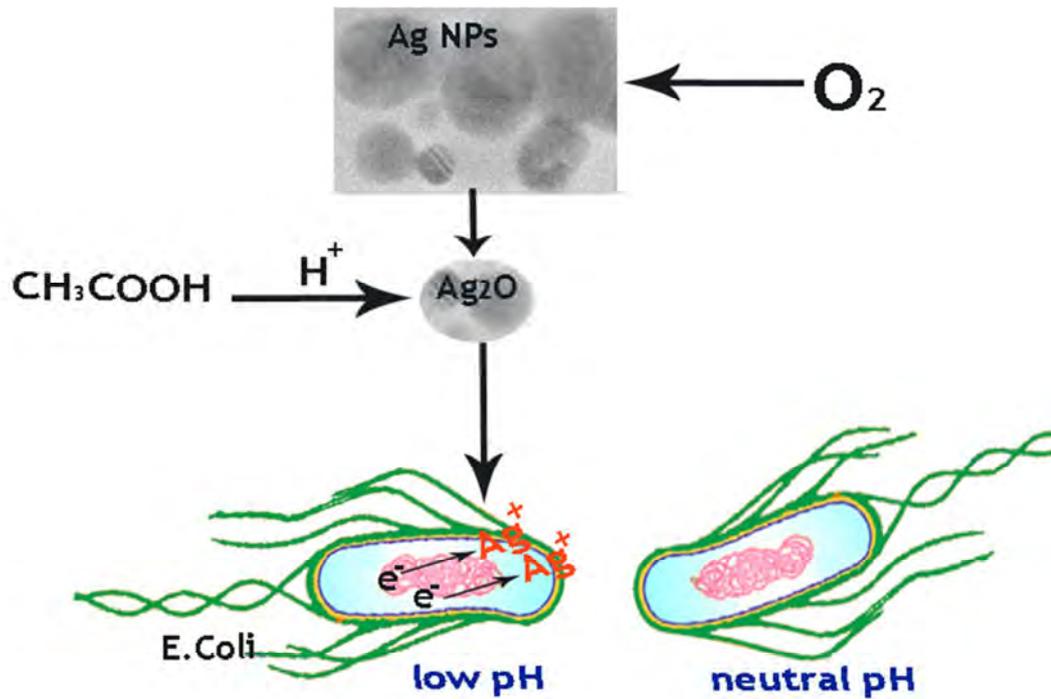


Figure III.18 Schéma montre le mécanisme d'action de la combinaison Ag NPs/d'acide acétique contre les bactéries.

Tableau III.4. La variation des diamètres (mm) des zones d'inhibition.

Combinaisons	La variation des diametres (mm)			
	E. coli	S. aureus	K. pneumoniae	P. aeruginosa
DMF	0	0	0	0
AgNPs/ZnO Qds				
Ethanol	0	0	0	0
Ag NPs	28.8	27.2	13.0	29.8
ZnO Qds	15.2	0	0	11.0
AgNPs +ZnO Qds	29.4	27.6	14.0	30.1
Ac acid	0	0	0	0
Ag NPs/ acid Ac				
Ag NPs	28.7	27.2	13.0	29.6
5ml Ag+ 3ml Ac acid	30.1	29.4	17.2	31.3
5ml Ag+ 5ml Ac acid	35.4	30.2	23.2	36.2

#### VIII. Caractérisation des nanoparticules d'argent élaborées par la méthode biologique et leurs effets bactéricides

Une variété de procédés chimiques et physiques pourrait être utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'argent. Cependant, ces méthodes sont confrontées à de nombreux problèmes, y compris l'utilisation de solvants toxiques. Nous proposons une méthode verte pour la synthèse de nanoparticules d'argent en utilisant l'huile de Pistacia Lentiscus. Cette plante est disponible en abondance dans les pays côtiers méditerranéens peut remplacer le polyvinylpyrrolidone (PVP) conventionnellement utilisé dans la synthèse de nanoparticules d'argent. La figure III.19 montre spectre de diffraction des rayons x des nanoparticules d'argent synthétisées à 160°C. Le diffractogramme présente quatre pics à  $2\theta = 38,11, 44,27, 64,42$  et  $77,47^\circ$  correspondant aux plans (111), (200), (220) et (311) de la phase cubique à face centrée de l'argent [PCPDF: 04-0783]. L'élargissement des raies des pics de diffraction est essentiellement dû à la petite taille des particules.

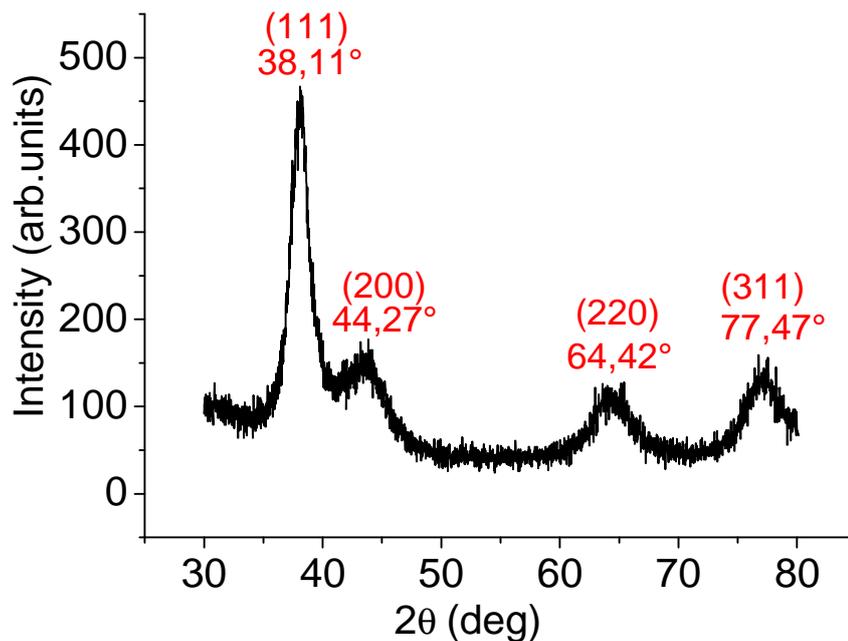


Figure III.19 spectre DRX des Ag NPs synthétisées à 160°C par Pistacia Lentiscus.

La figure III.20 montre les spectres UV-vis des colloïdes d'Ag NPs (la réduction biologique de la solution aqueuse de 0,1 g d'AgNO<sub>3</sub> par l'huile de Pistacia Lentiscus) en fonction de la température de réaction (110, 120 et 160 ° C). La réduction d'AgNO<sub>3</sub> était visuellement évidente du changement de la couleur (verte à rouge). L'image insérée montre les photos des flacons des colloïdes. Les nanoparticules d'argent sont connues à présenter une couleur

jaunâtre ou rougeâtre dans des solutions aqueuses à cause de l'absorption des plasmons qui ont une absorption optique caractéristique dans le visible [180]. La disparition totale des pics caractéristiques du Pistacia Lentiscus (504, 535, 608 et 665 nm) dans la réaction à 160 ° C peut être due à une réaction totale des agents réducteurs. La formation d'Ag NPs est confirmée par un pic d'absorption à 406 nm. Autrement, on observe une diminution de l'intensité des pics de Pistacia Lentiscus dans les cas des réactions à 110 et 120 ° C, accompagnée d'une apparition d'un épaulement à 406 nm qui pourrait être le résultat d'une réaction partielle des agents réducteurs. En conclusion, la température idéale pour une réaction complète des agents réducteurs est celle de 160 °C.

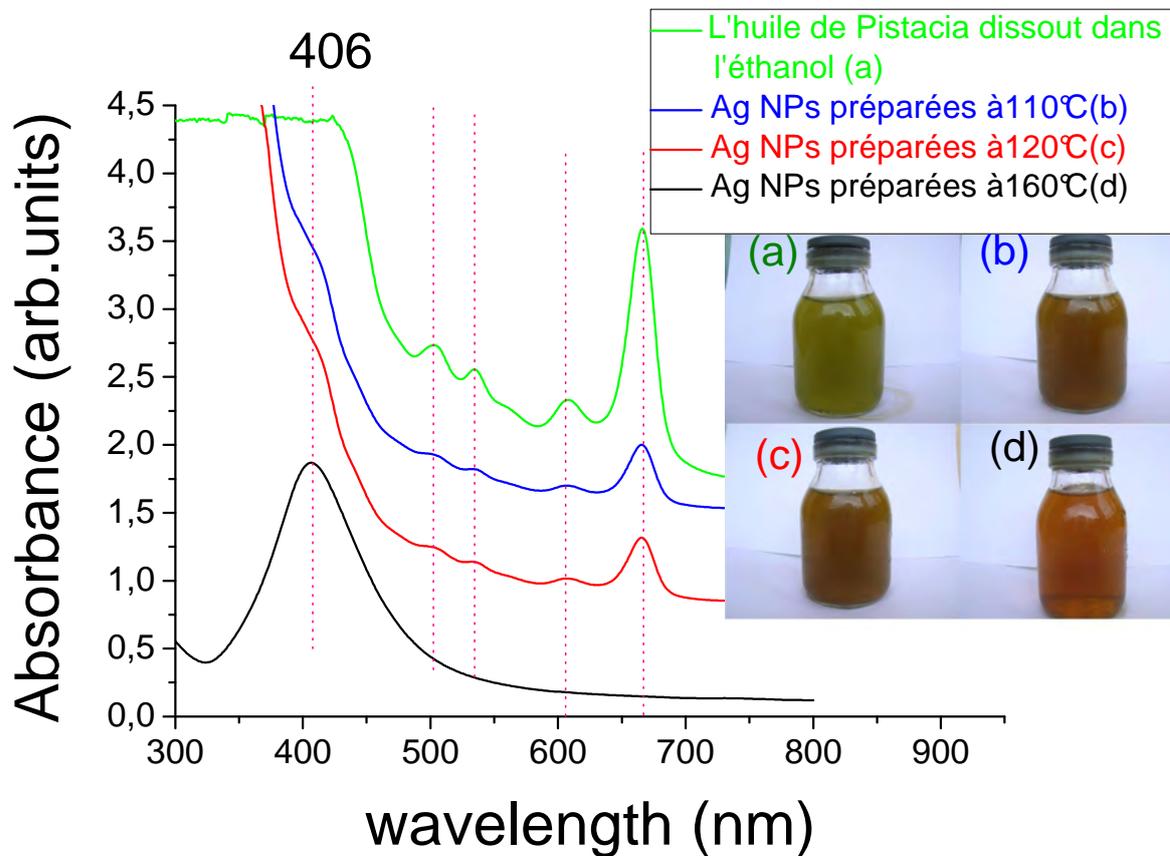


Figure III.20 Les spectres d'absorption enregistrés en fonction de la température de réaction.

Les spectres Raman ont été pris avec un rayonnement de 532 nm d'un laser à ions d'argon en tant que lumière d'excitation. La figure III.21 montre les spectres Raman d'Ag NPs en fonction de la température de réaction. Deux pics seulement sont observés à environ 100 et 140  $\text{cm}^{-1}$  liée aux vibrations du réseau d'argent [169]. Le spectre d'Ag NPs préparées à 160 ° C présente les intensités les plus élevées. La variation de l'intensité en fonction de la température de réaction donne une idée sur le taux de synthèse de nanoparticules dans la solution. Pour obtenir des informations sur la taille et la forme des Ag NPs, des mesures par

MET ont été effectuées. Comme on peut le voir à partir de l'image de MET montrée dans la figure III.22.a, les Ag NPs préparées par l'huile de Pistacia Lentiscus sont presque sphérique et les diamètres varient entre 5 et 25 nm. La mesure par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR) a également été utilisée afin d'examiner plus la structure cristalline de l'Ag NPs qui donne une distance interréticulaire de 0,24 nm, correspondant aux plans réticulaires (1 1 1) de l'argent métallique (figure III.22.b).

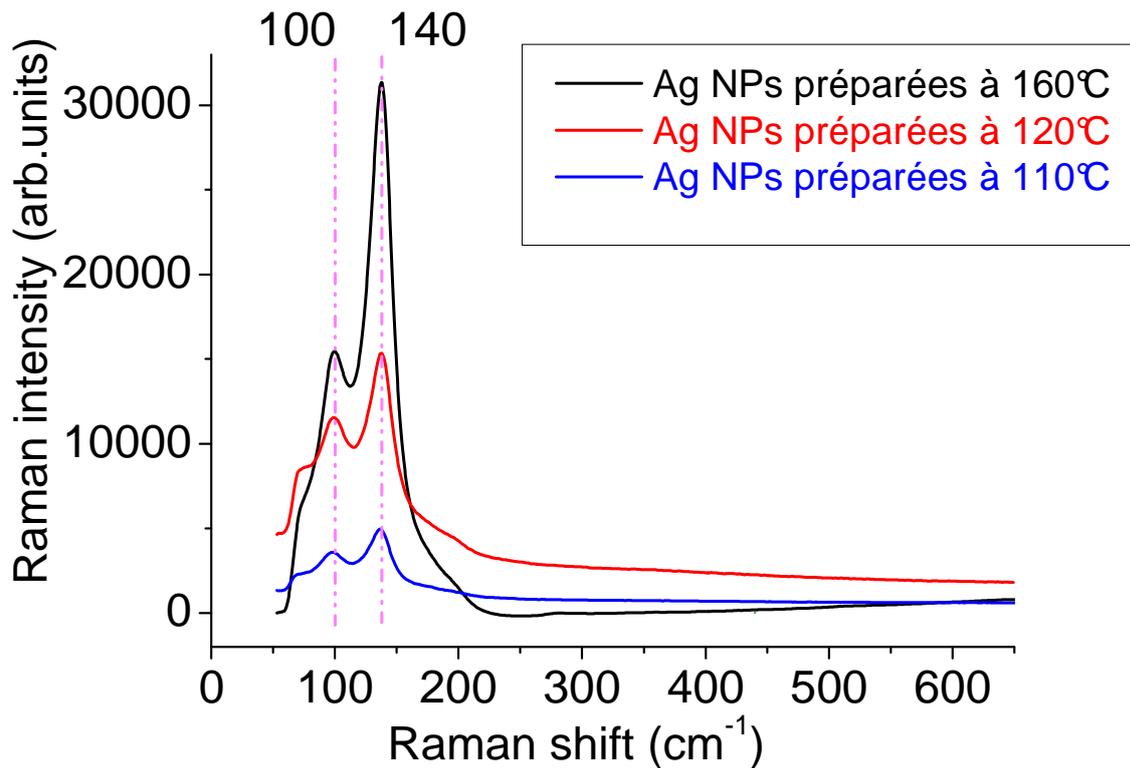


Figure III.21 Spectres Raman d'Ag NPs synthétisés par l'huile de Pistacia Lentiscus à 110, 120 et 160 ° C dans la gamme spectrale 50-650 cm<sup>-1</sup>.

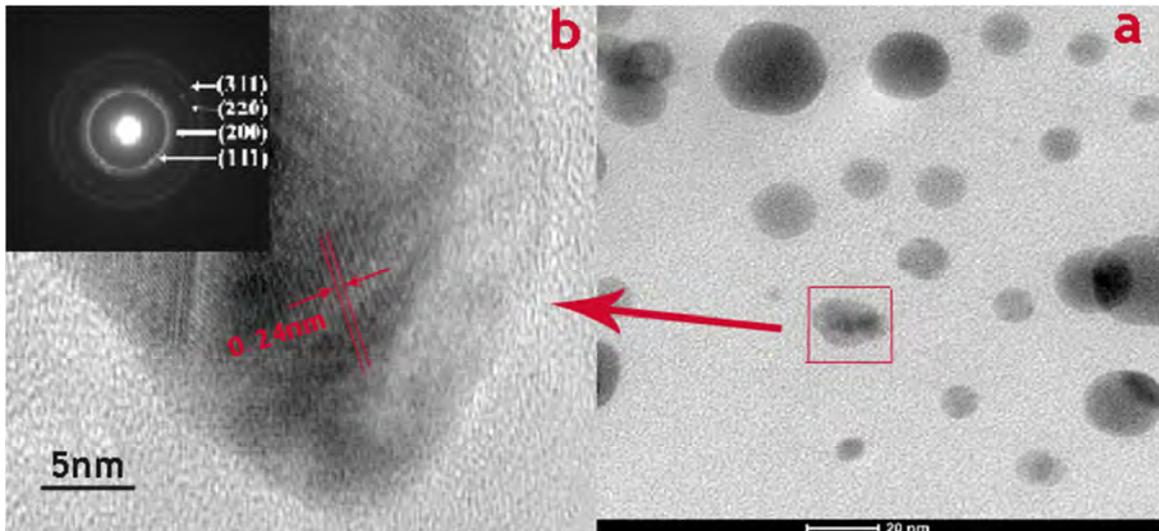


Figure III.22 les images de MET (a) et METHR (b) de l'Ag NPs synthétisées à 160 °C.

Une étude comparative entre l'activité antibactérienne d'Ag NPs synthétisées par l'huile de Pistacia Lentiscus et Ag NPs préparées par le PVP testées sur *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae* utilisant la méthode de diffusion en gélose (Kirby-Bauer) est présentée sur la figure III.23. Nous avons constaté que Ag NPs en Pistacia Lentiscus capable d'inhiber la croissance bactérienne d'une manière plus efficace que Ag NPs en PVP. Les zones d'inhibition formées après les tests antibactériens sur les plaques de culture ont été mesurées et données dans le tableau III.5.

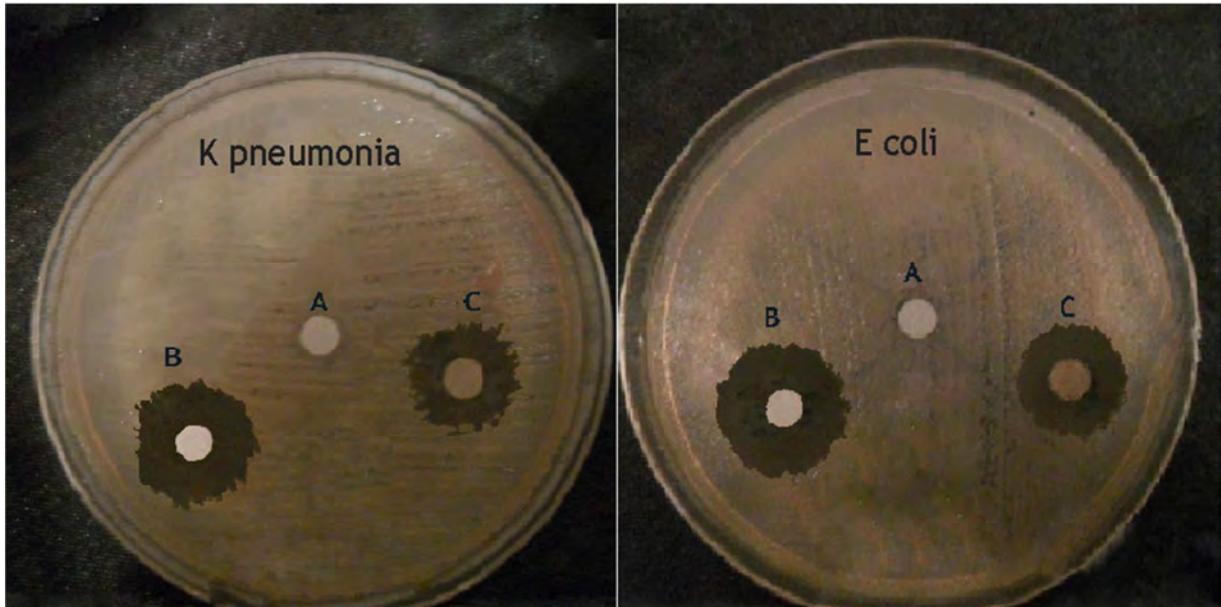


Figure III.24 L'activité antibactérienne d'Ag NPs synthétisées par l'huile de Pistacia (B) par rapport aux Ag NPs synthétisées par le PVP (C), testés sur K pneumonie et E. coli.

(A): l'huile de Pistacia n'agit pas sur les bactéries.

Tableau III.5 La variation des diamètres (mm) des zones d'inhibition.

	E. coli	K. pneumonia
Ag NPs dans Pistacia Lentiscus	37 mm	34 mm
Ag NPs dans le PVP	31 mm	29 mm

En conclusion, nous avons proposé une méthode écobioologique pour la synthèse des Ag NPs utilisant l'huile de Pistacia Lentiscus. Cette méthode nécessite seulement 30 minutes pour la bioréduction et en augmentant la température de réaction jusqu'à 160 ° C; dans ce cas-là, le taux de réaction est plus élevé que les réactions ont eu lieu à 110 et 120 °C. Les tailles de particules allant de 5 à 20 nm et prenant des structures sphériques. La méthode de diffusion en gélose a montrée que l'activité antibactérienne d'Ag NPs en Pistacia Lentiscus contre E. coli et K pneumonie est plus efficace qu'Ag NPs préparées par le PVP. Cette méthode environnementale de la synthèse biologique d'Ag NPs peut potentiellement être appliquée dans le domaine biomédical. C'est un autre avantage des nanoparticules synthétisées par les extraits de plantes par rapport à ceux synthétisées par les procédés chimiques.

### Conclusion générale et perspectives

L'objectif premier du présent travail était d'élaborer des biomatériaux à taille ultrafine et les fonctionnaliser dans les domaines biomédicaux et environnementaux. En raison de leurs effets bactéricides fatals, les nanoparticules d'argent et de ZnO en état colloïdal et la combinaison entre eux ont été choisies pour être une partie de l'objet de cette thèse. La deuxième partie avait pour but de concevoir un matériau susceptible de protéger un implant métallique vis-à-vis d'un liquide agressif tel que le sang. Pour cela, on a choisi de déposer des revêtements de type TiN, TiC et C-TiN à cause de leurs bonne résistance à la corrosion dans les milieux tissulaires.

Dans ce manuscrit, un premier chapitre consacré à l'étude bibliographique nous montre que les nanoparticules d'Ag et de ZnO ainsi que les couches minces de carbure et nitrure de titane trouvent des applications dans un large domaine d'applications.

En fonction des applications visées, les nanoparticules peuvent être obtenues par diverses méthodes. Il ressort également de cette étude que l'élaboration des nanoparticules d'Ag et de ZnO par voie chimique en solution permet d'obtenir par des conditions réactionnelles et des stratégies très variables, des particules ayant presque la même morphologie. Il est important de noter que les méthodes de chimie en solution sont très spécifiques quant au choix des agents de stabilisation. Bien que les revêtements de TiC et de TiN soient produits par de nombreuses techniques de dépôt, l'étude bibliographique nous a conduit à retenir deux techniques d'élaboration, la pulvérisation cathodique magnétron DC et la pulvérisation cathodique magnétron RF à température ambiante. Dans ce travail, nous avons essayé de mettre en valeur les avantages de la dernière technique et de maîtriser les inconvénients.

L'étude bibliographique de l'élaboration et de la caractérisation des films de TiC et de TiN obtenus par pulvérisation cathodique nous a également permis de remarquer que les propriétés dépendent d'une part de la nature des matériaux et d'autre part des paramètres opératoires pour l'obtention du revêtement. Ainsi, il nous a semblé envisageable de contrôler la composition chimique et les phases constituantes des revêtements, en faisant varier les pressions partielles des gazes réactifs durant la déposition.

Dans le chapitre II, nous avons présenté deux méthodes de synthèses des nanoparticules d'Ag basées sur la réduction chimique d'AgNO<sub>3</sub> par des agents réducteurs tels que le PVP et l'huile des fruits de Pistacia Lentiscus la (biosynthèse). La description de la méthode hydrothermale pour la synthèse des nanoparticules de ZnO est ainsi présentée. Les films minces de type TiN et TiC synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron RF en

## Conclusion générale et perspectives

---

introduisant seulement l'azote ( $N_2$ ) et le méthane ( $CH_4$ ), respectivement, en tant que gazes réactifs, sont apparemment constitués d'une phase cristallisée unique (nitrure ou carbure de titane). Tandis que l'introduction de  $N_2$  et  $CH_4$  simultanément mène à l'obtention des films constitués d'un mélange des deux phases.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous avons également voulu montré l'intérêt de la fonctionnalisation des nanoparticules d'Ag et de ZnO pour des applications biologique (activité antibactérienne) d'une part, et le comportement électrochimique de nos 4 dépôts [TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2)] dans un milieu biologique agressif d'autre part.

On peut déduire d'après l'étude comparative entre l'effet bactéricide des nanoparticules d'Ag et de ZnO effectuée sur des bactéries de type: *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* et *Staphylococcus aureus* en utilisant la méthode de diffusion en gélose (Kirby-Bauer) que:

- 1- Les Ag NPs sont capables d'inhiber la croissance bactérienne mieux que ZnO NPs.
- 2- L'éthanol 96% et le DMF où les Ag NPs et ZnO NPs sont dispersées, respectivement, n'ont pas d'activité sur les bactéries. Cela veut dire que les zones d'inhibition mesurées sont dues seulement aux nanoparticules.
- 3- La zone d'inhibition est augmentée d'une manière significative lorsqu'on a ajouté de l'acide acétique. Ce dernier fournit les  $H^+$  qui réagissent avec  $Ag_2O$  pour donner des ions  $Ag^+$ . Ensuite, les  $Ag^+$  réagissent avec le cytoplasme des bactéries (en augmentant les  $H^+$  dans le cytoplasme) et cela entraîne une diminution du pH local de la cellule qui devient plus acide.
- 4- *E coli* et *P aeruginosa* sont plus sensibles aux nanoparticules par rapport aux *K. pneumoniae* et *S. aureus*.
- 5- On peut conclure que les échantillons contenant Ag NPs et l'acide acétique ont montré l'activité antibactérienne la plus importante vers *E coli* et *P aeruginosa*.

La méthode écobiologique proposée pour la synthèse des Ag NPs utilisant l'huile de *Pistacia Lentiscus* nécessite seulement 30 minutes pour la bioréduction et une température de réaction allant jusqu'à 160 °C. Les tailles de particules varient de 5 à 20 nm et prennent des structures sphériques. Les tests antibactériens ont montré que l'activité d'Ag NPs synthétisées par l'huile de *Pistacia Lentiscus* contre *E. coli* et *K pneumoniae* est plus efficace qu'Ag NPs préparées par le PVP. Cette méthode environnementale de la synthèse biologique d'Ag NPs peut potentiellement être appliquée dans le domaine biomédical.

En tant que revêtements pour les implants orthopédiques, le comportement électrochimique dans la solution SBF des films minces TiN, TiC, C-TiN(1) et C-TiN(2) vari d'un cas à un autre. La résistance à la corrosion estimée à partir de la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ,

## Conclusion générale et perspectives

---

$I_{\text{C-TiN}(2)} = 0.175 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $I_{\text{corr,C-TiN}(1)} = 0.283 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , ( $I_{\text{corr, TiN}} = 0.620 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $I_{\text{corr, TiC}} = 0.761 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) montre que les dépôts TiNC(2) et C-TiN(1) sont les revêtements les plus résistants à la corrosion par rapport aux films TiN et TiC. Cela veut dire que la présence simultanée des deux phases TiC et TiN dans le même dépôt améliore bien la résistance à la corrosion.

Ces études pourraient être approfondies à l'avenir à plusieurs niveaux. Dans un premier temps, l'étude du comportement électrochimique des couches obtenues pourrait être complétée. En effet, il serait intéressant de réaliser des essais de l'évolution des surfaces en contact lors des premiers instants du frottement. Dans un deuxième temps, de nouveaux traitements de surface pourraient être réalisés de manière à jouer sur la texturation des couches. Les paramètres de traitement comme la puissance du plasma, le temps de dépôt et les pressions partielles des gazes réactifs, permettent par exemple de modifier la composition chimique. La comparaison entre les comportements électrochimiques de couches obtenues permettrait alors de d'optimiser les conditions de traitement, dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion.

Il serait aussi intéressant de compléter la présente étude par de nouvelles méthodes de synthèse des nanoparticules d'un aspect biologique et écologique afin de minimiser les dégâts provoqués par l'utilisation des produits chimiques.

### Références

- [1] B. Grosgeat, J. Brugirard, *Matériaux et techniques*, 5-6 (2001) 15-28.
- [2] D.G. Castner, B.D. Ratner, *Surface Science* 500 (2002) 28–60.
- [3] I. Gotman, *Journal of Endourology*, 11 (6) (1997) 9-383.
- [4] B.D. Ratner, A.S.Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons: *An introduction to Materials in Medicine*. Academic Press, San Diego, *Biomaterials Science* (1996) 2.
- [5] P.M. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in medicine*, Heidelberg, Berlin (2001) 172-230.
- [6] T. Eliades, *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants* 12 (1997) 621-627.
- [7] C. Pighini, *Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée*, Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, Ecole Doctorale Carnot, France. novembre 2006.
- [8] A. Michiardi, C. Aparicio, J.A. Planell, F.J. Gil, *Surface coating and technology* 243 (2007) 6484-6488.
- [9] C. Kuphasuk, Y. Oshida, C.J. Andres, S.T. Hovijitra, M.T. Barco, D.T. Brown. *Journal of Prosthetic Dentistry* 85 (2001) 195-202.
- [10] F. El Feninat, M. Fiset, G. Laroche, D. Mantovani, *Advanced Engineering Materials* 4 (2002) 1-14.
- [11] D. Mantovani, *Journal of Operations Management*, 52 (2000) 36-44.
- [12] P. Boffetta, *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 19 (1993) 67-70.
- [13] A. Michiardi, C. Aparicio, J.A. Planell, F.J. Gil, *Surface and coating technology* 243 (2007) 6484-6488.
- [14] C. Kuphasuk, Y. Oshida, C.J. Andres, S.T. Hovijitra, M.T. Barco, D.T. Brown, *Journal of Prosthetic Dentistry* 85 (2001) 195-202.
- [15] H.J. Breme, V. Biehl, J.A. Hielsen, *Metals and Implants. Metals as Biomaterials*, ed. Wiley and Sons, (1998) 36-71.
- [16] S. Ge, *Wear* 255 (2003) 1069-1075.
- [17] D.E. MacDonald, *Biomaterials* 25(2004) 3135-3146.
- [18] H.T. Spijker, *Thrombosis Research* 108 (2003) 57-62.
- [19] S.A. Jacota Popescu, *These de doctorat, Films minces de dioxyde de Titane deposees sur Titane par MOCV, microstructure et biocompatibilite*, Universite de toulouse, 2008.
- [20] C. Piconi, G. Maccauro, *Journal of Biomaterials* 20 (1999) 1-25.
- [21] P. Ducheyne, Q. Qui, *Journal of Biomaterials* 20 (1999) 2287-2303.
- [22] J. Wang, P. Layrolle, M. Stigter, K. Groot, *Journal of Biomaterials* 25 (2004) 583-592.
- [23] L.G. Griffith, *Acta materialia* 48 (2000) 263-277.
- [24] W.C. Callister, *Fundamentals of Mater. Sci and Eng.* second edition. Wiley & Sons, New York, 2005.
- [25] E. Chabault, *Nanofriction of UHMWPE on Gold and Cobalt- Chromium Alloys*. Rapport de PFE INSA Clemson University, (2000).
- [26] D. F. Williams, *Proc of a Consensus Conf. of the Eur. Soc. for Biomaterials*. Elsevier, New York (1986) 4.
- [27] D. F. Williams, J. Black, P. J. Doherty, *Biomater.-Tissue Interfaces. Advances in Biomaterials*. Elsevier, Amsterdam (1992) 10.
- [28] E. Conforto, D. Caillard, L. Muller, F.A. Muller, *Journal of Acta biomaterials* 4 (2008) 1934-1943.
- [29] B. Zhang, *Journal of Material Science* 22 (2011) 2249-2259.
- [30] R.N. Borşa, *Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicates à usage de biomatériaux*, Institut National Polytechnique de Toulouse, Novembre 2008.

## Références

---

- [31] M.I. Kay, R.A. Young, A.S. Posner, *Journal of Nature* 204 (1964) 1050-1052.
- [32] K.D. Jandt, *Evolutions, Revolutions and Trends in Biomaterials Science – A Perspective*. *Advanced Engineering Materials* (2007) 9-12.
- [33] F.Z. Cui, Z.S. Luo *Surface and Coatings Technology* 112 (1999) 278-285.
- [34] A.P. Valagão Amadeu do Serro, *Colloids and Surfaces* 10 (1997) 95-104.
- [35] F. Rupp, *Biomaterials* 25 (2004) 1429-1438.
- [36] G. Harkes, *Biomaterials* 12 (1991) 853-860.
- [37] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, *Biomaterials Science*, Academic Press, San Diego, (1996) 2.
- [38] S. Ge, Q. Wang, D. Zhang, H. Zhu, D. Xiong, C. Huang, X. Huang, *Wear* 255 (2003) 1069-1075.
- [39] D.E. MacDonald, M. Stranick, P. Somasundaran, A.L. Boskey, *Biomaterials* 25( 2004) 3135-3146.
- [40] H.T. Spijker, H.J. Busscher, W. van Oeveren, *Thrombosis Research* 108 (2003) 57-62.
- [41] F.Z. Cui, Z.S. Luo, *Surface and Coatings Technology* 112 (1999) 278-285.
- [42] A.P. Valagão Amadeu do Serro, A.C. Fernandes, B. de Jesus, V. Saramago, *Colloids and Surfaces* 10 (1997) 95-104.
- [43] F. Rupp, L. Scheideler, D. Rehbein, D. Axmann, J. Geis-Gerstorfer, *Biomaterials* 25 (2004) 1429-1438.
- [44] G. Harkes, J. Dankert, J. Feijen, *Biomaterials* 12 (1991) 853-860.
- [45] T. Isotalo, M. Talja, T.L. Tammela, P. Tormala, S. Paasimaa, L. Andersson, *Urology Research* 27 (1999) 149-52.
- [46] T. Isotalo, M. Talja, T. Valimaa, P. Tormala, T.L. Tammela, *Journal of Endourology* 16 (2002) 759-62.
- [47] T. Isotalo, T.L. Tammela, M. Talja, T. Valimaa, P. Tormala, *Journal of Urology* 6 (1998) 2033-2036.
- [48] F.J. Juan Garcia, S. Salvador, A. Montoto, S. Lion, B. Balvis, A. Rodriguez, M. Fernandez, J. Sanchez, *Spinal Cord* 37 (1999) 54-57.
- [49] A. Kastrati, A. Schomig, J. Dirschinger, J. Mehilli, N. Von Welser, J. Pache, H. Schuhlen, T. Schilling, C. Schmitt, F.J. Neumann, *Circulation* 101 (2000) 2478-2483.
- [50] G. Katz, A. Shapiro, D. Pode, *J Endourology* 8 (1994) 73-74.
- [51] E. Kempainen, M. Talja, M. Riihela, T. Pohjonen, P. Tormala, O. Alfthan, *Urology Research* 2 (1993) 235-238.
- [52] V. Keppenne, R. Andrienne, H. Alzin, R. De Bruyne, J. De Leval, A. Demelenne, P. Denollin, F. Keuppens, C. Marievoet, H. Nicolas, *Acta Urologica Belgica* 65 (1997) 19-25.
- [53] T. Knutson, S. Pettersson, C. Dahlstrand, *European Urology* 42 (2002) 262-267.
- [54] G.Y. Ko, G.C. Kim, T.S. Seo, T.H. Kim, J.O. Lim, J.H. Lee, H.Y. Song, *Radiology*, 223 (2002) 83-90.
- [55] R.K. Kulkarni, K.C. Pani, C. Neuman, F. Leonard, *Archives of Surgery* 93 (1966) 839-843.
- [56] D.F. Williams, *Progress in Biomedical Engineering* 4 (1987) 3-5.
- [57] H.J. Johnson, S.J. Northup, P.A. Seagraves, M. Atallah, P.J. Garvin, L. Lin, T.D. Darby *Journal of Biomedical Materials Research* 19 (1985) 489-508.
- [58] P.G. Laing, A.B. Ferguso, E.S. Hodge, *Journal of Biomedical Materials Research* 1(1967) 135-149.
- [59] I.J. Levinson. *Statics and strength of materials*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1971).
- [60] V.B. John, *Introduction to Engineering Materials*, 2nd Ed. MacMillan Co. Simon& Schuster, New York

## Références

---

- (1983).
- [61] M. Spector, C. Cease, T.L. Xia, *CRC Critical Reviews in Biocompatibility* 5 (1989) 269-295.
- [62] I.A. Silver, T.K. Hunt, *Wound Healing and Wound Infection*, ed Appleton-century-Crofts, New York. (1984) 11.
- [63] N. Passuti, J. Delecrin, F. Gouin, D. Heymann, *Substituts osseux. Encycl. Méd. Chir.*, (Elsevier, Paris), Appareil locomoteur, 10 (1999) 1-6.
- [64] H.O. Pierson « Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications », Noyes Publications, New Jersey, USA., (1996).
- [65] H. Okamoto: « Desk handbook Phase Diagrams for binary alloys », ASM International, (2000).
- [66] M. Kawamura, Y. Abe, H. Yanagisawa, K. Sasaki, *Thin Solid Films* 287(1996) 115-119.
- [67] R. Bahl, A. Kumar, M. Vedawyas, D. Patel, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69 (1999) 643-646.
- [68] A.R. Phani, J.E. Krzanowski, J.J. Nainaparampil, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19 (2001) 2252-2258.
- [69] K. Nakamura, Y. Fukube, K. Inagawa, *Proc. of the 3rd Intern. Conf. on Titanium* 3 (1982) 2245-2253.
- [70] A.K. Dua, R.P. Agarwala, *Materials Science Forum* 246 (1997) 225-238.
- [71] K. Vandierendonck, M. Van Stappen, *Surface and Coating Technology* 97 (1997) 218-223.
- [72] S. Chatterjee, S. Chandrashekhar, *Key Engineering Materials* 114 (1996) 67-104.
- [73] H.O. Pierson : «Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications », Noyes Publications, New Jersey, USA., (1996).
- [74] M. Rahman, K.H.W.Seah, T.N. Goh, C.H. Lee, Effectiveness of various coatings on cermet cutting tools, *Proc.3rd Intern. Conf., Computer Integrated Manuf., XXV+1537*, 1100-1106 (1995).
- [75] R. Porat, Y. Cassuto, *Journal de Physique IV C5* (1989) 803-810.
- [76] I. Yoshizawa, M. Fukutomi, K. Kamada, *Journal of Nuclear Materials* 122-123 (1984) 1320-1324.
- [77] T. Abe, Y. Murakami, K. Obara, S. Hiroki, K. Nakamura, T. Mizoguchi, A. Doi, K. Inagawa, *Journal of Nuclear Materials* 133-134 (1985) 754-759.
- [78] H. Holleck, H. Leiste, E. Nold, H. Schulz, A. Skokan, *Journal of Nuclear Materials* 155-157 (1988) 221-224.
- [79] R. Ahlroth, *High Temperature Technology* 2 (1984) 43-47.
- [80] S. Zhang, W. Zhu, *Journal of Materials Processing Technology* 39 (1993) 165-177.
- [81] T.Kodas, M.Hampden-Smith: « The chemistry of metal CVD ». VCH, Weinheim, NY, Basel, Cambridge, Tokyo, (1994).
- [82] J. Kohlscheen, H.-R. Stock, P. Mayr, *Surface and Coating Technology* 120-121 (1999) 740-745.
- [83] S.A. Blaser, M. Scheringer, M. MacLeod, K. Hungerbuhler, *Science Total Environment* 390 (2008) 396-401.
- [84] N.C. Mueller, B. Nowack, *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 4447-4452.
- [85] M. Ip, S.L. Lui, V. Poon, I. Lung, A. Burd, *Journal of Medical Microbiology* 55 (2006) 59-66.
- [86] H.Q. Yin, R. Langford, R.E. Burrell, *Journal of Burn Care and Rehabilitation* 20 (1999) 195-202.
- [87] A.B.G. Lansdown, *Journal of Wound Care*, 11 (2002) 125-134.
- [88] S. Silver, L.T. Phung, G. Silver, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 33 (2006) 627-636.

## Références

---

- [89] I.A. Holder, P. Durkee, A.P. Supp, S.T. Boyce, Burns, 29 (2003) 445-452.
- [90] A.B.G. Lansdown, Journal of Wound Care, 11 (2002) 173-179.
- [91] J.B. Wright, K. Lam, A.G. Buret, P.E. Olson, R.E. Burrell, Wound Repair and Regenerations 10 (2002) 141-148.
- [92] R.H. Demling, M.D.L. DeSanti, Burns 28 (2002) 264-271.
- [93] S. Silver, FEMS Microbiology Reviews 27 (2003) 341-346.
- [94] M.E. Rupp, R. Fitzgerald, N. Marion, V. Helget, S. Puumala, J.R. Anderson, P.D. Fey, American Journal of Infection Control 32 (2004) 445-452.
- [95] R.O. Darouiche, Clinical Infectious Diseases 29 (1999) 1371-1378.
- [96] Y. Li, P. Leung, L. Yao, Q.W. Song, E. Newton, Journal of Hospital Infection 62 (2006) 58-77.
- [97] V. Alt, T. Bechert, P. Steinrucke, M. Wagener, P. Seidel, E. Dingeldein, E. Domann, R. Schnettler, Biomaterials 25 (2004) 4383-4391.
- [98] G.D. Smith, E. Zysk. Corrosion of the noble metals. In: "Metals Handbook", 9th ed., 13 (1987) 793.
- [99] H.J. Klasen, Burns, 26 (2000) 117-123.
- [100] S. Lohrer, O.D. Schneider, T. Maienfisch, S. Bokorny, W.J. Stark, Small 4 (2008) 824-830.
- [101] V.K. Sharma, R.A. Yngard, Y. Lin, Advanced in Colloid and Interface Science, 145 (2009) 83-90.
- [102] K. Zodrow, L. Brunet, S. Mahendra, D. Li, A. Zhang, Q. Li, P.J.J. Alvarez, Water Research 43 (2009) 715-721.
- [103] C. Saulou. Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma. Thèse doctorat de l'université de Toulouse (2009).
- [104] Y. Kampmann, E.D. Clerck, S. Kohn, D. Patchala, R. Langerock, J. Kreyenschmidt, Journal of Applied Microbiology 146(6) (2008) 1808–1814.
- [105] M.J. Height. Evaluation of hazard and exposure associated with nanosilver and other nanometal oxide pesticide products. Presented on behalf of the Silver Nanotechnology Working Group (SNWG) at Open consultation meeting at FIFRA (Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act) scientific advisory panel (2009).
- [106] J. Liu, Z. Guo, F.L. Meng, Crystal Growth and Design 9 (2009) 1716–1722.
- [107] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, Ceramics International 37 (2011) 3515–3521.
- [108] P. Joshi, S. Chakraborti, P. Chakrabarti, S.P. Singh, Z.A. Ansari, M. Husain, V. Shanker, Science of Advanced Materials 4 (2012) 173–178.
- [109] G. Singh, E.M. Joyce, J. Beddow, T.J. Mason, Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences 2 (1) (2012) 106-120
- [110] R. Brayner, R. Ferrari-Illiou, N. Briviois, S. Djediat, M.F. Benedetti, F. Fievet, Nano Letter 6 (2006) 866–870.
- [111] Y. Liu, T. Morishima, T. Yatsui, T. Kawazoe, M. Ohtsu, nanotechnology 22 (2011) 215605-215610.
- [112] D. Sharma, J. Rajput, S.B. Kaith, M. Kaur, S. Sharma, thin solid films 519 (2010) 1224-1229.
- [113] S.S. Shankar, A. Rai, B. Ankamwar, A. Ahmad, M. Sastry, nature materials 3 (2004) 482-488.
- [114] S.S. Shankar, A. Rai, A. Ahmad, M. Sastry, Chemistry of Materials 17 (2005) 566-572.

## Références

---

- [115] N. Gupta, H. P. Singh, R.K. Sharma, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 367 (2010) 102-107.
- [116] S.K. Nune, N. Chanda, R. Shukla, K. Katti, R.R. Kulkarni, S. Thilakavathy, S. Mekapothula, R. Kannan, K.V. Katti, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 2912-2920.
- [117] G. Singaravelu, J.S. Arockiamary, V. Kumar, K. Govindaraju, *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* 57 (2009) 97-101.
- [118] T. Klaus, R. Joerger, E. Olsson, C.G. Grangvist, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96 (1999) 13611-13614.
- [119] T. Klaus, R. Joerger, E. Olsson, C.G. Grangvist, *Trends in Biotechnology* 19 (2001) 15-20.
- [120] C. Anshup, J.S. Venkataraman, C. Subramaniam, R.R. Kumar, S. Priya, T.R.S. Kumar, R.V. Omkumar, A. John, T. Pradeep, *Langmuir* 21 (2005) 11562-11567.
- [121] T. Klaus, R. Joerger, E. Olsson, C.G. Grangvist, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96 (1999) 13611-13614.
- [122] J.L. Gardea-Torresdey, J.G. Parsons, E. Gomez, J. Peralta-Videa, H.E. Troiani, P. Santiago, M. Jose-Yacaman, *Nano Letters* 2 (2002) 397-401.
- [123] S.S. Shankar, A. Ahmad, M. Sastry, *Biotechnology Progress* 19 (2003) 1627-1631.
- [124] S.P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, M. Sastry, *Biotechnology Progress* 22 (2006) 577-583.
- [125] Y. Su, Q. Li, C. Yao, Y. Lu, J. Hong, *Chinese Chemical and Industrial Engineering and Progress* 25 (2006) 200-208.
- [126] C. Engelbrekt, K.H. Sorensen, J. Zhang, A.C. Welinder, P.S. Jensen, J.J. Ulstrup, *Journal of Materials and Chemistry* 19 (2009) 7839-7847.
- [127] A. Ahmad, S. Senapati, M.I. Khan, R. Kumar, M. Sastry, *Langmuir* 19 (2003) 3550-3553.
- [128] P. Mukherjee, A. Ahmad, D. Mandal, S. Senapati, S.R. Sainkar, M.I. Khan, R. Ramani, R. Parischa, P.V. Ajayakumar, M. Alam, R. Krumar, M. Sastry, *Nano Letters* 1 (2001) 515-519.
- [129] P. Mukherjee, A. Ahmad, D. Mandal, S. Senapati, S.R. Sainkar, M.I. Khan, R. Ramani, R. Parischa, P.V. Ajayakumar, M. Alam, M. Sastry, R. Krumar, *Angewandte Chemie. International Edition* 40 (2001) 3585-3588.
- [130] P. Mukherjee, S. Senapati, D. Mandal, A. Ahmad, M.I. Khan, R. Kumar, M. Sastry, *ChemBioChem* 5 (2003) 461-463.
- [131] A. Pal, S. Shah, S. Devi, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 530-532.
- [132] S.P. Zhu, S.C. Tang, X.K. Meng, *Chinese Physics Letters*, 26(7) (2009) 078101-078104.
- [133] N. Sahu, D. Soni, B. Chandrashekar, B.K. Sarangi, D. Satpute, R.A. Pandey, *Bioprocess and Biosystems Engineering* 36 (2013) 999-1004.
- [134] J.Y. Song, H.K. Jang, B.S. Kim, *Process Biochemistry* 44 (2009) 1133-1139.
- [135] R.R. Kannan, W.A. Stirk, J. Van Staden, *South African Journal of Botany* 86 (2013) 1-8.
- [136] M. Leprieur, *Journal de médecine, chirurgie et de pharmacie* 3 (1860) 614-615.
- [137] Y. Hmimsa, *Mémoire de troisième cycle. Université Abdelmalek Essaâdi, Faculté des Sciences, Tétouan, Maroc* (2004) 100.
- [138] A. Bensegueni, *Thèse d'Etat en sciences vétérinaires. Université Constantine 1* (2007) 21-22.

## Références

---

- [139] J. Bellakhdar, La pharmacopée marocaine traditionnelle. Editions Le Fennec. Casablanca. (1997) 766.
- [140] M. Yousfi, B. Nedjemi, R. Belal, D. Ben Bertal, *Oléagineux Corp gras lipides* 10 (2003) 425-427.
- [141] R. Sepahvand, M. Adeli, B. Astinchap, R. Kabiri, *journal of nanoparticles research* 10 (2008) 1309–1318.
- [142] C.P. Constable, J. Yarwood, W.D. Munz, *Surface and Coating Technology* 116 (1999) 155-159.
- [143] B. Subramanian, C.V. Muraleedharan, R. Ananthakumar, M. Jayachandran, *Surface and Coating Technology* 205 (2011) 5014–5020 .
- [144] D.T. Dam, K.D. Nam, H. Song, X. Wang, J.M. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 15135-15139.
- [145] W. Spengler, N.A. Christensen, G. Müller-Vogt, *Physical Review B: Condensed Matter* 17 (1978) 1095-1101.
- [146] U. Balachandran, N.G. Eror, *Journal of Solid State Chemistry* 42 (1982) 276-282.
- [147] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chemistry of Materials*. 7 (1995) 663-671.
- [148] X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki, *Journal of American Chemical Society* 127 (2005) 10982-10990.
- [149] Y.H. Cheng, B.K. Tay, S.P. Lau, H. Kupfer, F. Richter, *Journal of Applied Physics* 92 (2002) 1845-1849.
- [150] A.N. Golubenkob, Y.M. Rumyantseva, V.G. Keslerc, E.A. Maksimovskii, F.A. Kuznetsova, *Glass Physics and Chemistry* 37 (2011) 322–329.
- [151] G. He, Q. Fang, J.X. Zhang, L.Q. Zhu, M. Liu, L.D. Zhang, *Nanotechnology* 16 (2005) 1641-1647.
- [152] A.C. Fernandes, P. Carvalho, F. Vaz, S.L. Méndez, A.V. Machado, N.M.G. Parreira, J.F. Pierson, N. Martin, *Thin Solid Films* 515 (2006) 866–871.
- [153] T. Oh, C.K. Choi, *Journal of Korean Chemical Society* 56 (2010) 1150-1155.
- [154] S. Permpoon, M. Houmard, D. Riassetto, L. Rapenne, G. Berthomé, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet, *Thin Solid Films* 516 (2008) 957–966.
- [155] J. García, T. López, M. Álvarez, D.H. Aguilar, P. Quintana, *J. Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 729-732.
- [156] J.A. Avila, H.E. Jaramillo, N.A. de Sanchez, H.S. Sthepa, *Journal of Scientific & Industrial Research* 69 (2010) 773-776.
- [157] N. Hering, K. Schreiber, R. Riedel, O. Lichtenberg, J. Woltersdorf, *Applied Organometallic Chemistry* 15 (2001) 879–886.
- [158] J.C. Manificier, J. Gasiot, J.P. Fillard, *Journal of Physica E* 9 (1976) 1002–1004.
- [159] D. Poelman, F. Smet, *Journal of Applied Physics* 36 (2003) 1850–1857.
- [160] R. Swanepoel, *Journal of Physica E* 16 (1983) 1214–1222.
- [161] C.L. Liu, G.Q. Lin, D.Z. Yang, M. Qi, *Surface and Coating Technology* 200 (2006) 4011-4016.
- [162] L. Chetibi, A. Achour, J. Peszke, D. H. S. Achour, *Journal of Materials Sciences* (2013) DOI :10.1007/s10853-013-7742-6.
- [163] J. Sawai, *Journal of Microbiological Methods* 54 (2003) 177-182.
- [164] J. Sawai, S. Shoji, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu, *Journal of Fermentation and Bioengineering* 86 (1998) 521–522.
- [165] J. Sawai, T. Yoshikawa, *Journal of Applied Microbiology* 96 (2004) 803-809.
- [166] Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, J.O. Kim, *Journal of Biomedical Materials Research* 52(4) (2000) 662-668.

## Références

---

- [167] I. Sondi, B. Salopek-Sondi, *Journal of Colloid and Interface Science* 275(1) (2004) 177-182.
- [168] Z. Xiu, Q. Zhang, H.L. Puppala, V.L. Colvin, P.J.J. Alvarez, *Nano Letter* 12 (2012) 4271–4275.
- [169] I. Martina, R. Wiesinger, D.J. Simburger, M. Schreiner, *Micro-Raman Spectroscopy of Silver Corrosion Products* 9 (2012) 1-8.
- [170] D.T. Dam, K.D. Nam, H. Song, X. Wang, J.M. Lee, *international journal of hydrogen Energy* 37 (2012) 15135-15139.
- [171] J. Ding, W. Yan, W. Xie, S. Sun, J. Bao, C. Gao, *nanoscale*, DOI: 10.1039/c3nr05984g.
- [172] A. Khan, *Journal of the Pakistan materials society* 4(1) (2010) 5-9.
- [173] X. Li, W. Miao, Q. Zhang, L. Huang, Z. Zhang and Z. Hua, *Semiconductor Science and Technology* 20, 823, (2005).
- [174] P. Mulvaney, *Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles*, *Langmuir* 12 (1996) 788–800.
- [175] M. Sastry, V. Patil, S. Sainkar, *the journal of physical chemistry B* 102 (1998) 1404–1410.
- [176] Z. Hana, L. Rena, Z. Cuia, C. Chena, H. Pana, J. Chena, *Applied Catalysis B:Environmental* 126 (2012) 298– 305.
- [177] H.R. Pant, B. Pant, R.K. Sharma, A. Amarjargal, H.J. Kim, C.H. Park, L.D. Tijing, C.S. Kim, *Ceramics International* 39 (2013) 1503–1510.
- [178] M. Saravanan, A.K. Vemu, S.K. Barik, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 88 (2011) 325– 331.
- [179] P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, S. Sangkanu, A. Sukhoom, N. Muensit, J. Baltrusaitis, *Powder Technology* 219 (2012) 158–164
- [180] G. Wang, Ch. Shi, N. Zhao, X. Du *Materials Letters* 61 (2007) 3795-3797.

## Résumé

Cette thèse comporte deux parties principales: la première concerne la synthèse et la fonctionnalisation des nanoparticules (NPs) d'argent et de ZnO, tandis que la deuxième avait pour but de concevoir un revêtement de type nitrure de titane (TiN), carbure de titane (TiC) ou nitrure de titane dopé par le carbone (C-TiN) susceptible de protéger un implant métallique vis-à-vis d'un liquide agressif tel que le sang. En raison de leurs propriétés antibactériennes remarquables, les Ag NPs et les ZnO NPs ont été largement utilisées dans le domaine antimicrobien. Dans ce travail, les Ag NPs et les ZnO NPs ont été synthétisés en utilisant la méthode polyol et hydrothermale, respectivement. Les colloïdes obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie UV-visible, la spectrométrie Raman, DRX, MET, METHR, l'XPS et l'AFM. Les Ag NPs exercent leurs activités antibactériennes principalement par les ions  $Ag^+$ . La présence des Ag NPs en une solution aqueuse facilite l'oxydation et l'ajout de l'acide acétique peut augmenter la libération des ions  $Ag^+$  qui permet d'améliorer l'activité antibactérienne des Ag NPs. Une étude comparative entre les effets bactéricides des combinaisons Ag NPs/acide acétique et Ag NPs/ZnO NPs testées sur *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia* et *Staphylococcus aureus* en utilisant la méthode de diffusion en gélose (Kirby-Bauer) a été effectuée.

Dans une seconde partie, le carbure et le nitrure de titane ainsi que le nitrure de titane dopé par le carbone ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron RF. Ce procédé a permis l'obtention des revêtements en vue de la protection d'un implant orthopédique vis-à-vis d'un milieu agressif tel que le milieu tissulaire. L'influence des différents paramètres expérimentaux et en particulier les pressions partielles des gazes réactifs a été étudiée sur la composition chimique, les phases constituantes et le comportement électrochimique des revêtements.

## Mots clés

Nanoparticules d'Ag et de ZnO, effets bactéricides, revêtements TiN, TiC et C-TiN, comportement électrochimique.

# **Nanostructures study and synthesis for biomedical and environmental applications: cases of Ag and ZnO nanoparticles and C-TiN thin films**

## **Abstract**

This thesis has two main parts: the first part relates to the synthesis and the functionalization of silver nanoparticles (NPs) and zinc oxide NPs, while the second was devoted for depositing titanium nitride (TiN), titanium carbide (TiC) and carbon doped titanium nitride C-TiN coatings able to protect a metallic implant against aggressive liquids such as blood. Due to their remarkable Antibacterial properties, silver nanoparticles (Ag NPs) and zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) have been widely used in the antimicrobial field. In this work, Ag NPs and ZnO QDs were synthesized using polyol and hydrothermal method, respectively. The obtained colloids were characterized using UV–visible spectroscopy, Raman spectrometry, XRD, TEM, HRTEM, AFM and XPS. The Ag NPs exert their antibacterial activities mainly by the released  $\text{Ag}^+$ . It was demonstrated that Ag NPs can be oxidized easily in aqueous solution and the addition of acetic acid can increase the  $\text{Ag}^+$  release which improves the antibacterial activity of Ag NPs. A comparative study between Ag NPs/acetic acid and Ag NPs/ZnO QDs bactericidal effect on *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* and *Staphylococcus aureus* was undertaken using agar diffusion method (Kirby-Bauer).

In the second part of this work, titanium carbide and titanium nitride as well as carbon doped titanium nitride were obtained by RF magnetron sputtering. This process allowed the elaboration of coatings for protecting an orthopedic implant against an aggressive medium such as tissue environment. The influence of several experimental parameters and in particular the partial pressures of the reactive gases has been studied on the chemical composition, the constituent phases and the electrochemical behavior of coatings.

## **Key words**

Ag and ZnO nanoparticles, bactericidal effects, TiN, TiC and C-TiN coatings, electrochemical behavior.

## دراسة و تحضير جسيمات نانومترية من أجل تطبيقات طبية و بينية : حالة جسيمات الفضة و أكسيد الزنك النانومترية والطبقات الرقيقة من نوع نيتريد التيتانيوم مطعمة بالكربون

### ملخص

تتكون هذه الأطروحة من جزأين رئيسيين: الجزء الأول يتعلق بتحضير وتشغيل جسيمات الفضة و أكسيد الزنك النانومترية بينما يتعلق الجزء الثاني بتحضير طبقات رقيقة من نوع نيتريد التيتانيوم وكربيد التيتانيوم و نيتريد التيتانيوم مطعمة بالكربون قادرة على حماية قطعة معدنية من السوائل العدوانية كالدّم. بفضل خصائصها المضادة للبكتيريا يكثر استعمال جسيمات الفضة و أكسيد الزنك النانومترية في مجال قتل البكتيريا. قمنا بتحضير جسيمات الفضة النانومترية بطريقة بوليمر بينما حضرنا جسيمات أكسيد الزنك النانومترية بطريقة هيدروترمال. فحص الغرويات المحضرة تم بفضل تقنيات Uv-vis, Raman, DRX, MET, METHR, AFM, XPS. العنصر المسؤول عن قتل البكتيريا في جسيمات الفضة النانومترية هي أيونات  $Ag^+$ . وجود جسيمات الفضة النانومترية في المحلول المائي يزيد من فرضية تأكسدها، هذا الأكسيد وبحضور حمض الخل يقوم بتحرير عدد كبير من أيونات  $Ag^+$  ما يحسن من خاصية قتل البكتيريا لجسيمات الفضة النانومترية. تمت دراسة مقارنة لخاصية قتل البكتيريا لكلا من الترايب: جسيمات الفضة النانومترية/حمض الخل. جسيمات الفضة النانومترية/ جسيمات أكسيد الزنك النانومترية على أربع أنواع من البكتيريا:

اشيريشيا كولي, ستافيلوكوكوس أوريس, كلابسيلا بنومونيا و بسودوموناس أيروجينوزا وذلك بطريقة كيربي بوير.

في الجزء الثاني من هذا العمل: قمنا بتحضير طبقات رقيقة من نوع نيتريد التيتانيوم وكربيد التيتانيوم و نيتريد التيتانيوم مطعم بالكربون بطريقة التحطيم RF. هذه الطريقة تسمح بتحضير جيد للطبقات الحامية للمعادن المزروعة في الأوساط العدوانية كالنسيج العضلي. تأثير شروط التحضير و بالأخص الضغوط الجزئية للغازات المتفاعلة على التركيب الكيميائي و السلوك الكهروكيميائي للطبقات المحضرة حضي كذلك بدراسة معمقة.

### الكلمات المفتاحية :

جسيمات الفضة و أكسيد الزنك النانومترية، خاصية قتل البكتيريا، نيتريد التيتانيوم وكربيد التيتانيوم و نيتريد التيتانيوم مطعم بالكربون، السلوك الكهروكيميائي.