

Elaboration de couches minces verres métalliques de type Zr-Cu(-Ag) ayant des propriétés antibactériennes

G.I. Nkou Bouala¹, A. Etiemble ², C. Der Loughian ¹, C. Langlois ¹,
S. Cardinal ¹, J.M. Pelletier ¹, J.F. Pierson², P. Steyer¹

¹ *MATEIS (UMR CNRS 5510), INSA-Lyon, Université de Lyon, Lyon, France*

² *Institut Jean Lamour (UMR CNRS 7198), Université de Lorraine, Nancy, France*

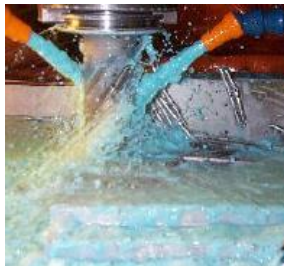
Films minces verres métalliques

Verres métalliques

- Amorphe - Pas de périodicité structurale à longue distance
- Pas de défauts cristallins - type dislocation

→ Bonne combinaison de propriétés physiques et chimiques

(Dureté, résistance à la corrosion et bonne durabilité thermique)



Corrosion

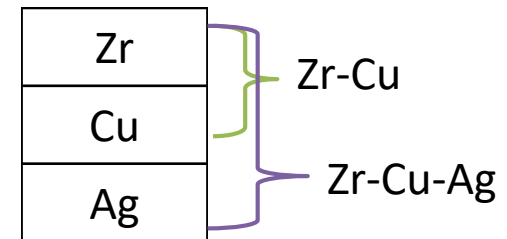


Dureté

Verres métalliques – films minces (TFMG)

Dépôt par PVD

→ Une large gamme de composition de TFMGs (bi- ou multi- composants)



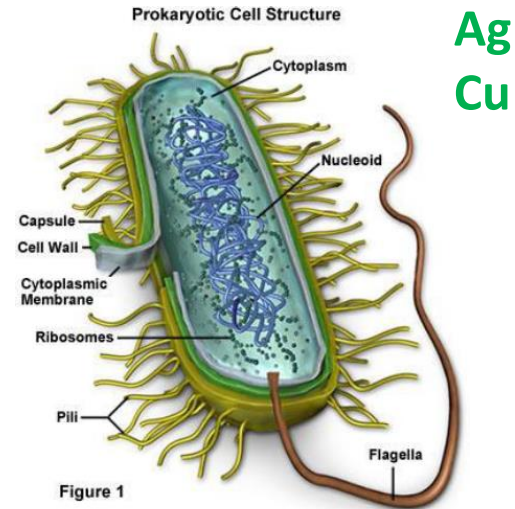
→ Zr-Cu TFMGs: 15-85 at. % de Cu

Elaboration de verres métalliques
Zr-Cu-Ag en films minces:
Influence de l'ajout d'Ag

Zr-Cu(-Ag) TFMGs

Nouvelle fonctionnalité?

Interaction entre les ions métalliques et la membrane des cellules bactériennes:



Films minces verres métalliques Zr-Cu et Zr-Cu-Ag:

→ Activité antibactérienne?

Objectif

Surface lisse



Bonnes propriétés mécaniques

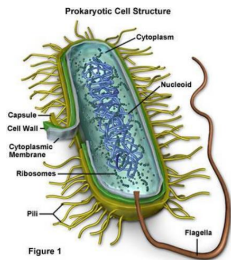


→ Optimisation des propriétés des TFMG Zr-Cu(-Ag)



- Lutte contre les infections nosocomiales

Activité antibactérienne



Bonne durabilité

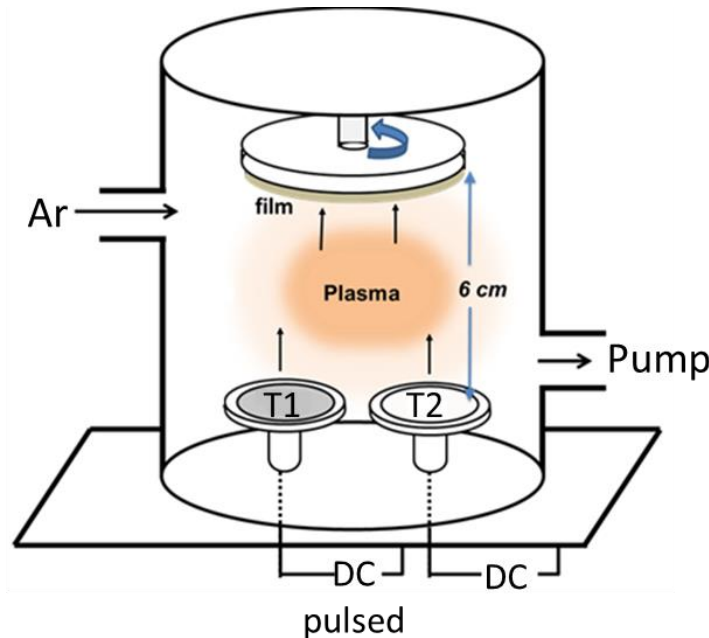
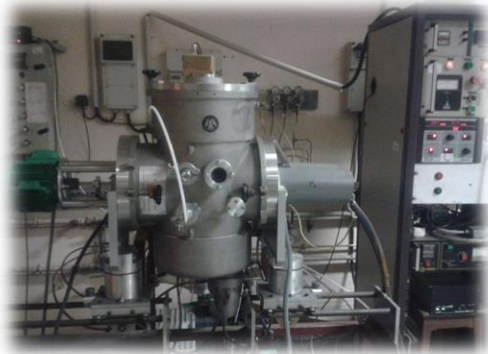


Films minces Zr-Cu(-Ag)

Elaboration



Co-pulvérisation magnétron - PVD



2 systèmes



2 cibles

Zr-Cu

Zr-(Ag₅₀Cu₅₀)

Paramètres:

Vide < $1,5 \cdot 10^{-5}$ mbar

Distance cible-substrat = 60mm

Duré du dépôt = 60min

Atmosphère: Argon (30 sccm), 1Pa

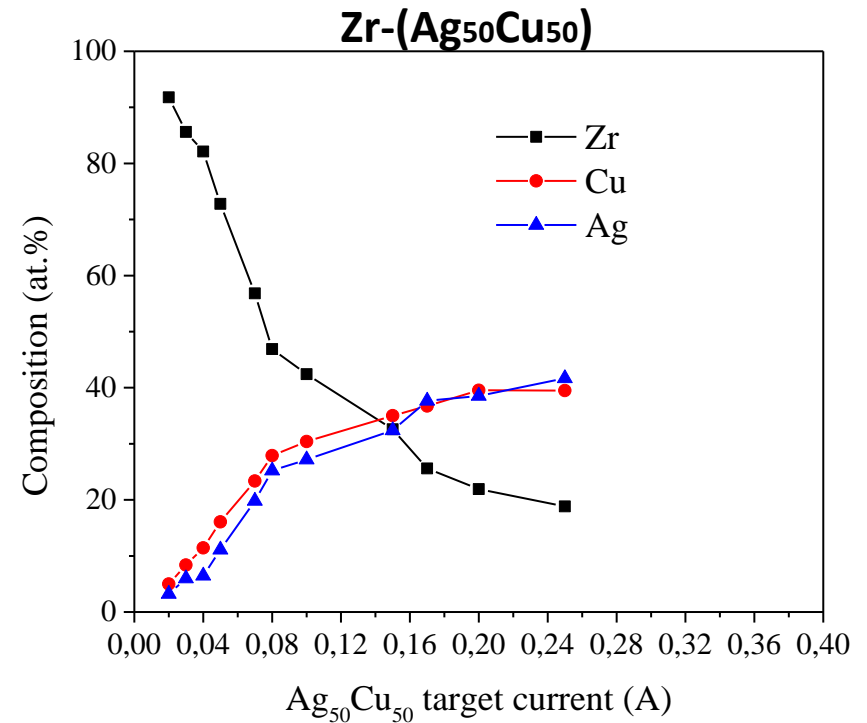
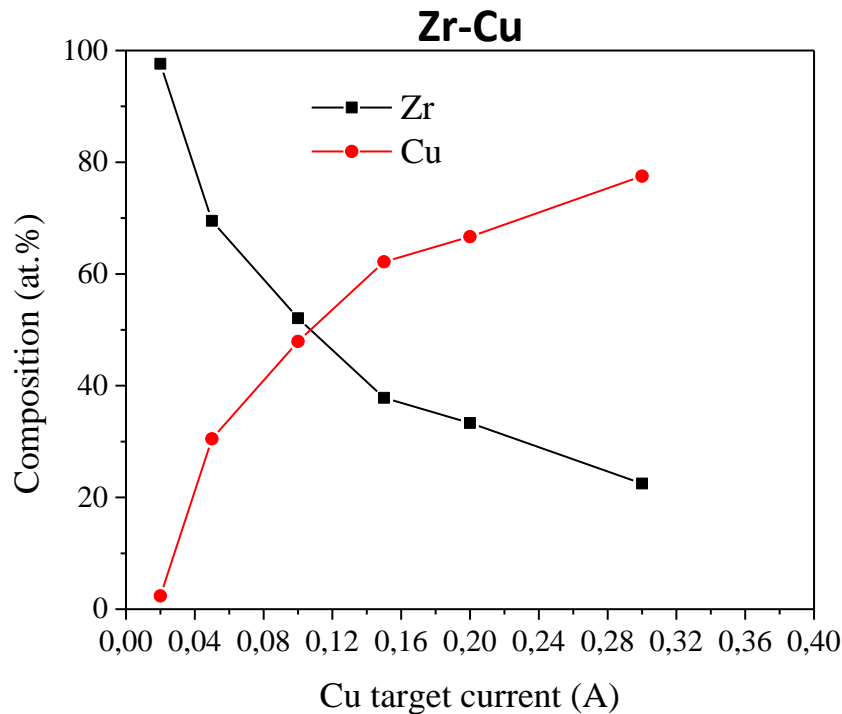
Cible 1: Zr (0,5A)

Cible 2: Cu ou Ag₅₀Cu₅₀ (courant variable)

Films minces Zr-Cu(-Ag)

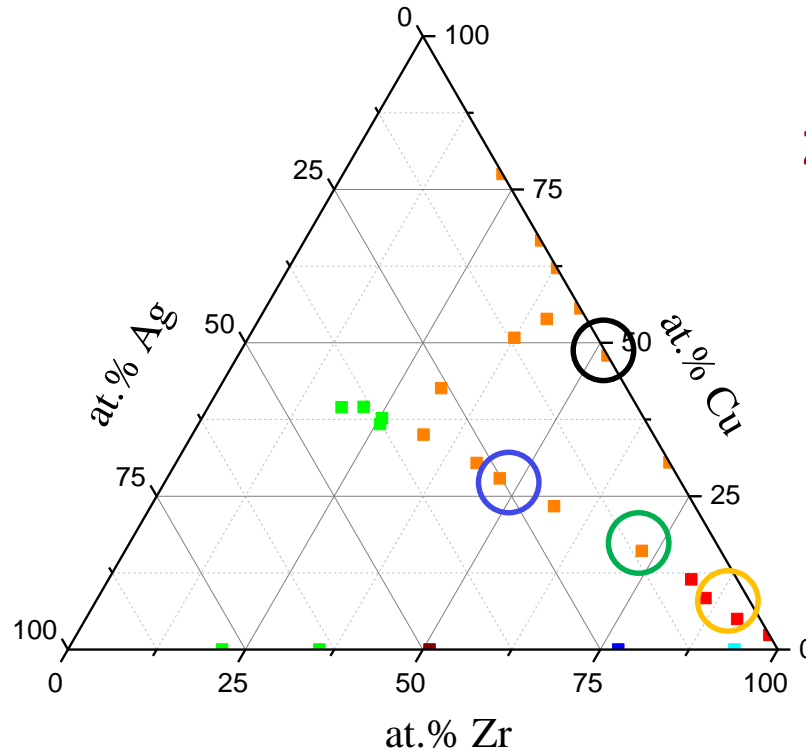
Elaboration

Co-pulvérisation magnétron - PVD



→ **Contrôle de la composition des films minces**

Diagramme de phase Zr-Cu-Ag



→ Large gamme de films minces
Zr-Cu-(Ag) amorphes

Structure:

α -Zr

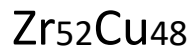
α -Zr + ω -Zr

Nanocristallins

Amorphes

Amorphe + t-AgZr₂

fcc-Cu / fcc-Ag

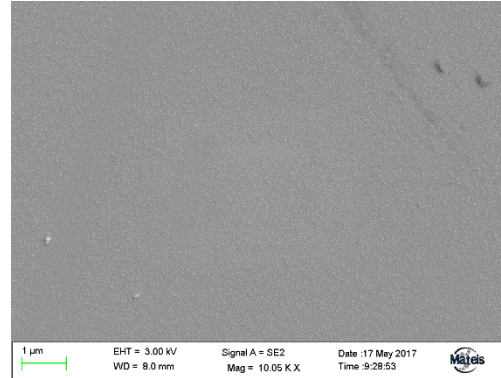
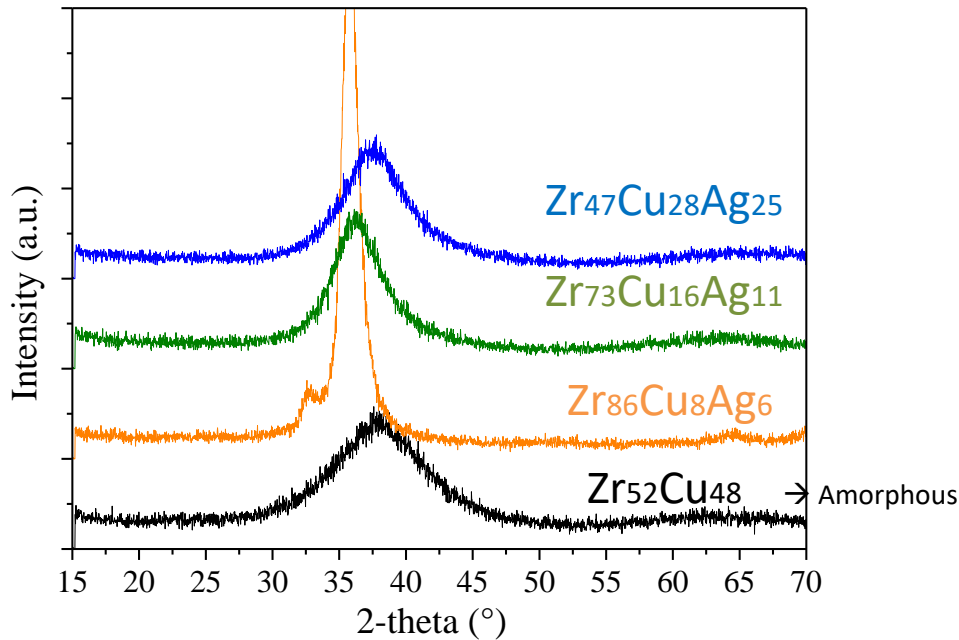


→ Microstructure, propriétés physico-chimiques et activité antibactérienne

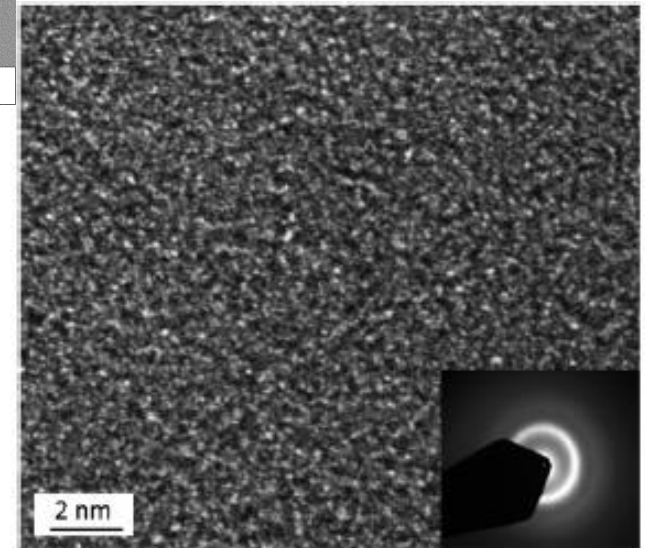
Films minces Zr-Cu-(Ag)

Structure

Diffraction des RX



MEB



MET

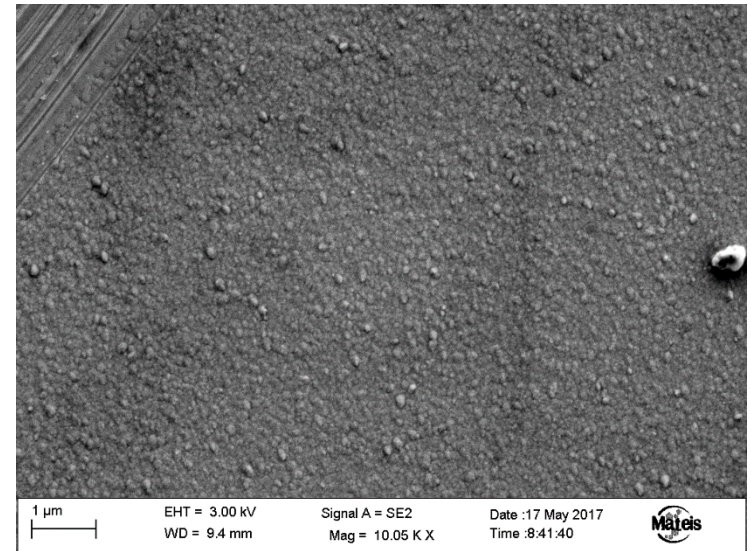
M. Apreutesei et al., Thin Solid Films 561 (2014) 53

→ Amorphe

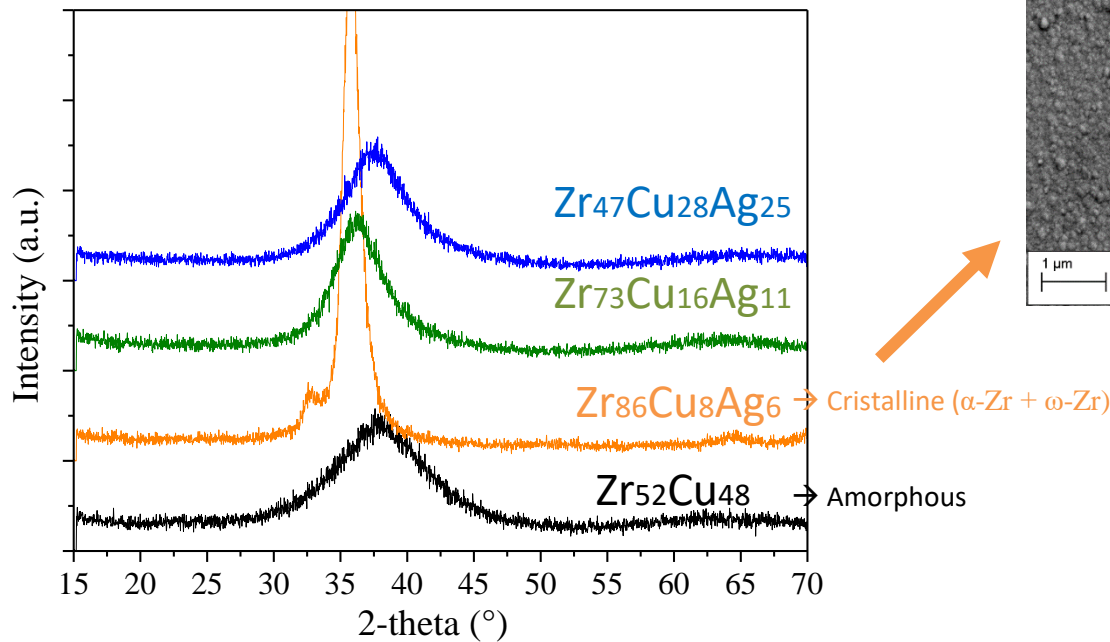
Films minces Zr-Cu-(Ag)

Structure

MEB



Diffraction des RX

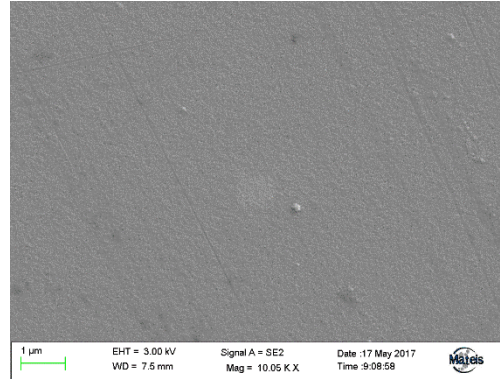


→ Cristallin

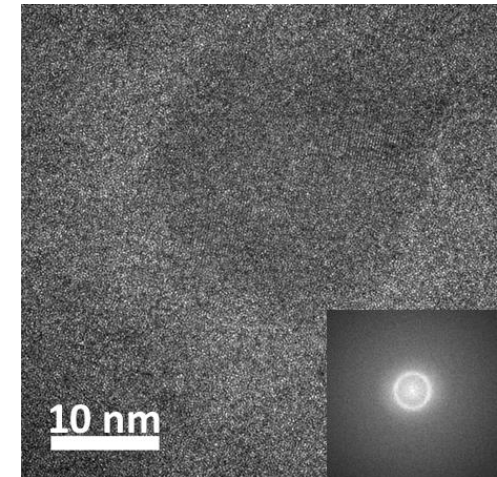
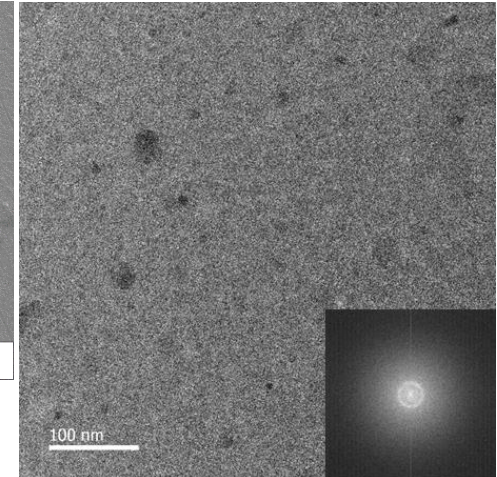
Films minces Zr-Cu-(Ag)

Structure

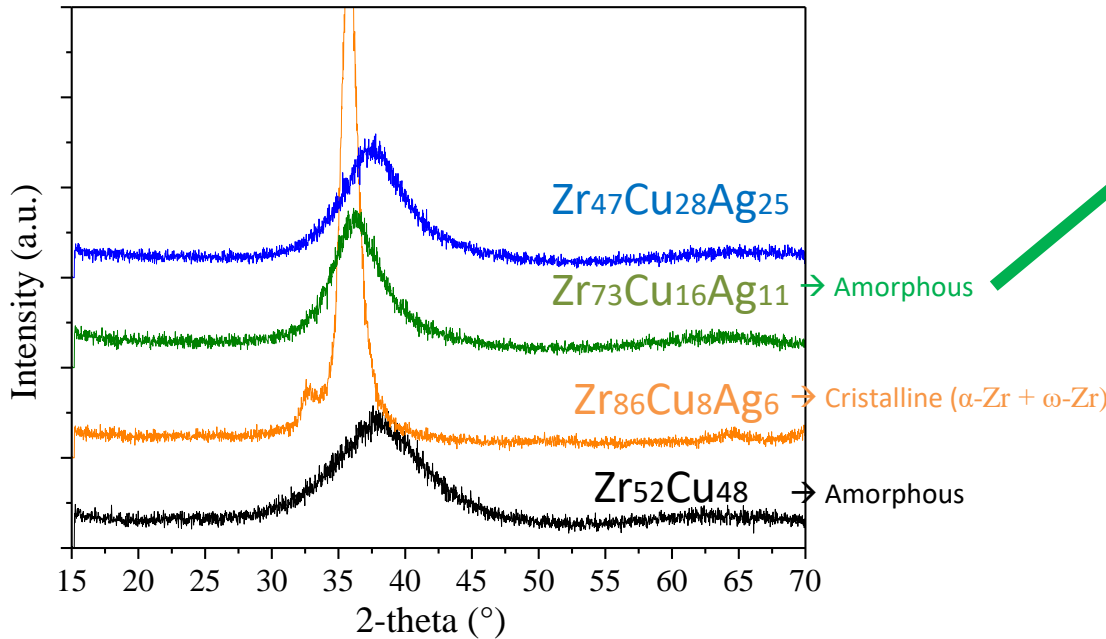
MEB



MET



Diffraction des RX

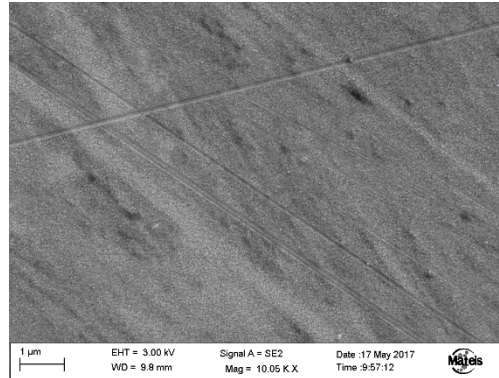


→ Amorphe

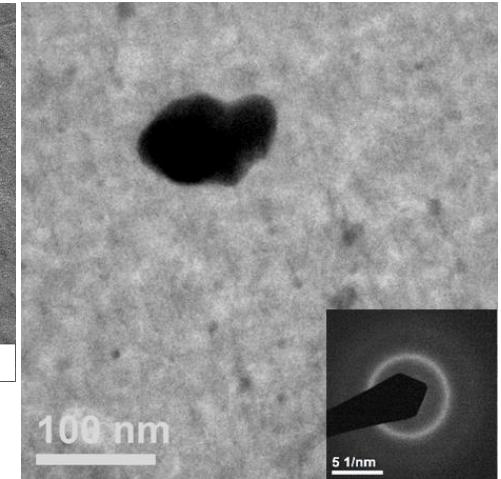
Films minces Zr-Cu-(Ag)

Structure

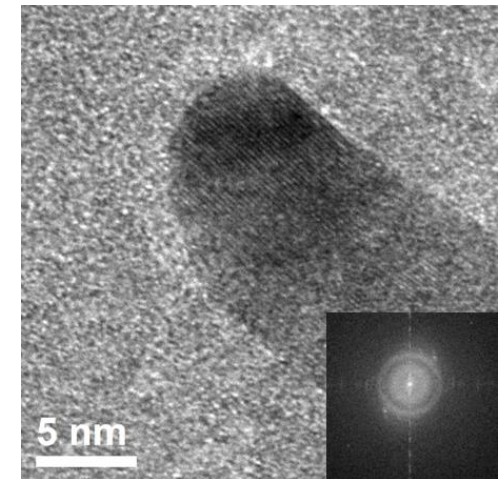
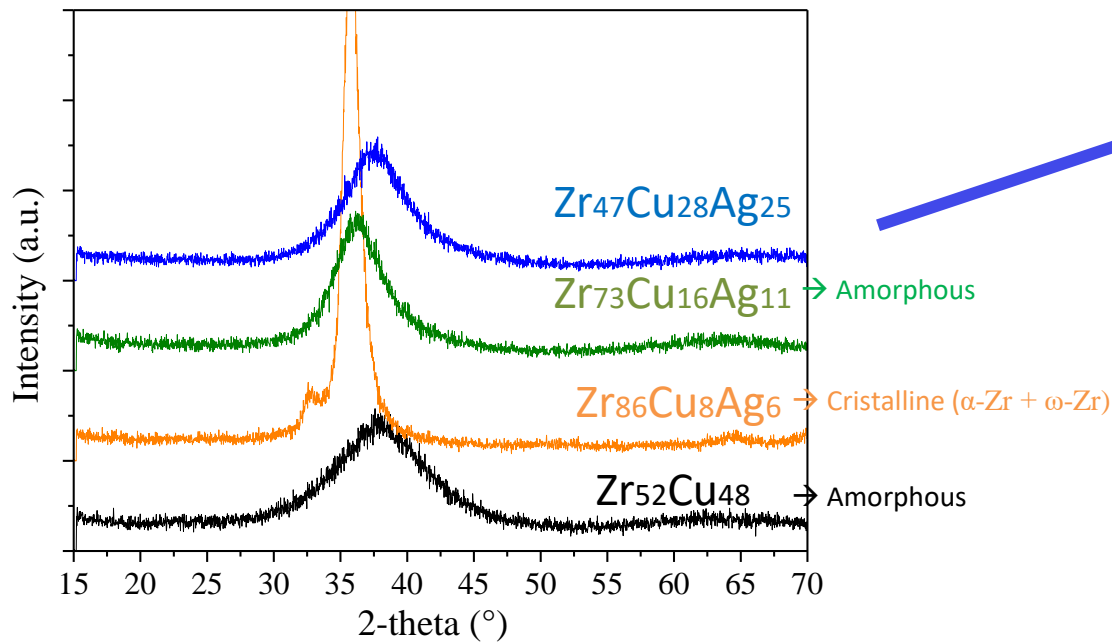
MEB



MET



Diffraction des RX



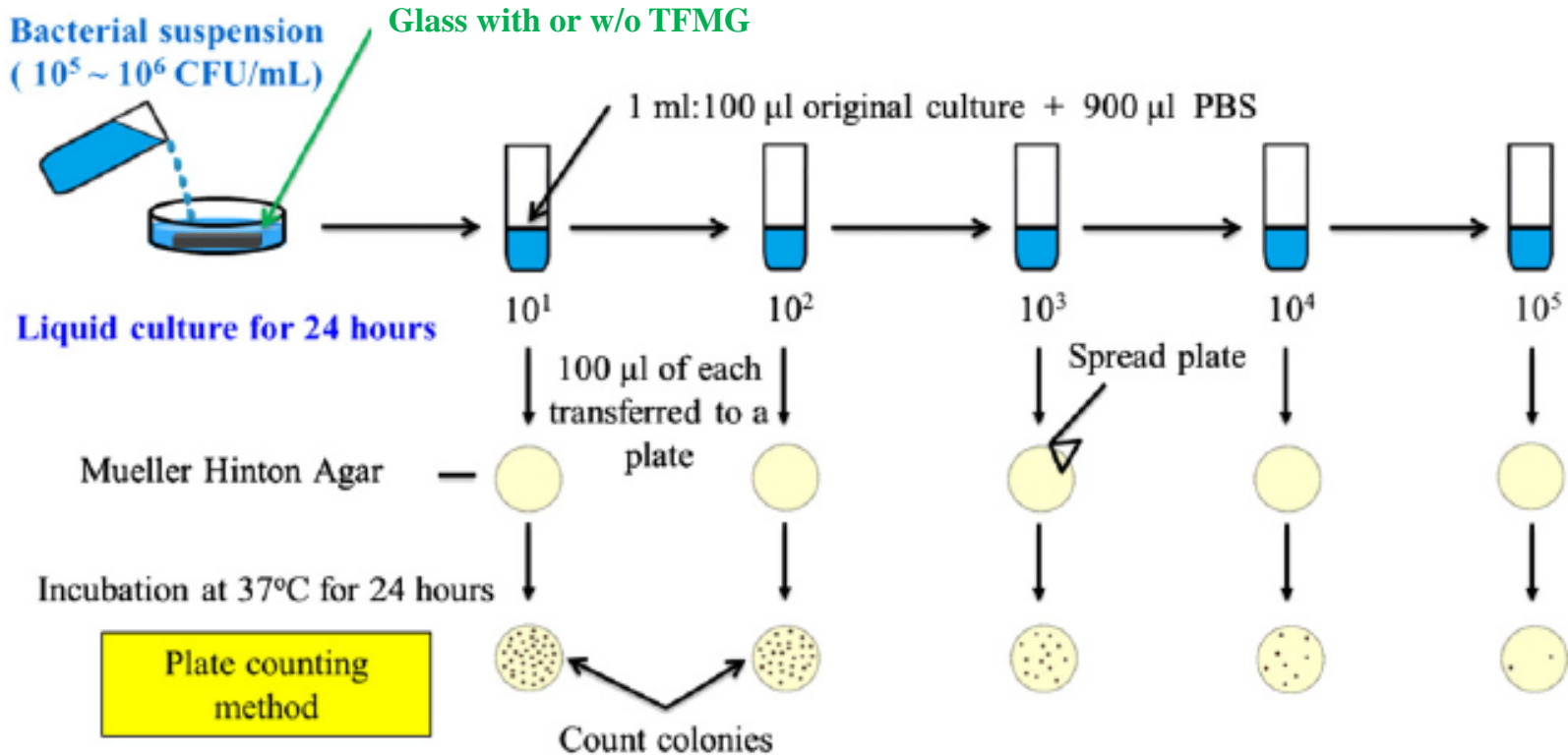
→ Amorphe + nanoparticules d'Ag

Films minces Zr-Cu-(Ag)

Activité antibactérienne



Méthode de culture de bactéries:



➤ *Tests réalisés avec:*
E. Coli and S. Aureus



Influence de l'argent

(Standard JIS Z 2801 antimicrobial activity)

Films minces Zr-Cu-(Ag)

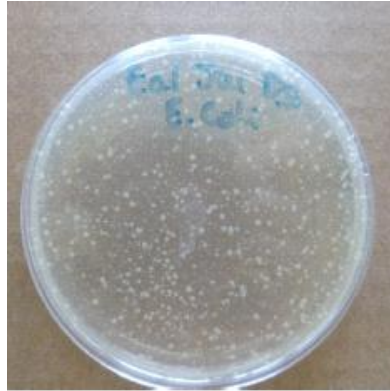
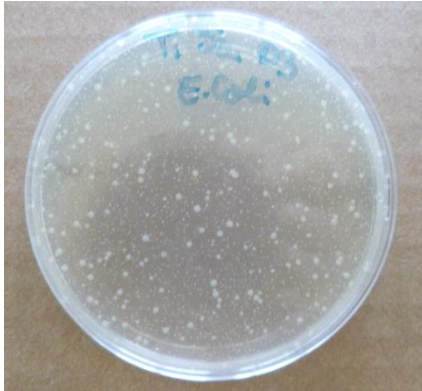
Activité antibactérienne

Solution la plus diluée

Référence - verre

Zr₅₂Cu₄₈

Zr₈₆Cu₈Ag₆



Zr₇₃Cu₁₆Ag₁₁

Zr₄₇Cu₂₈Ag₂₅

Solution non diluée

Composition	Colony Counting Units (CFU.m ⁻²)	
	E. coli	S. aureus
Glass reference	2.6.10 ⁶	2.0 .10 ⁶
Zr ₅₂ Cu ₄₈	2.8.10 ⁶	2.4 .10 ⁶
Zr ₈₆ Cu ₈ Ag ₆	2.6.10 ⁶	3.1 .10 ⁶
Zr ₇₃ Cu ₁₆ Ag ₁₁	0	0
Zr ₄₇ Cu ₂₈ Ag ₂₅	0	0

→ **Bonne activité antibactérienne**
(Ag ≥ 11 at.%)

Films minces Zr-Cu-(Ag)

Propriétés mécaniques - microtraction



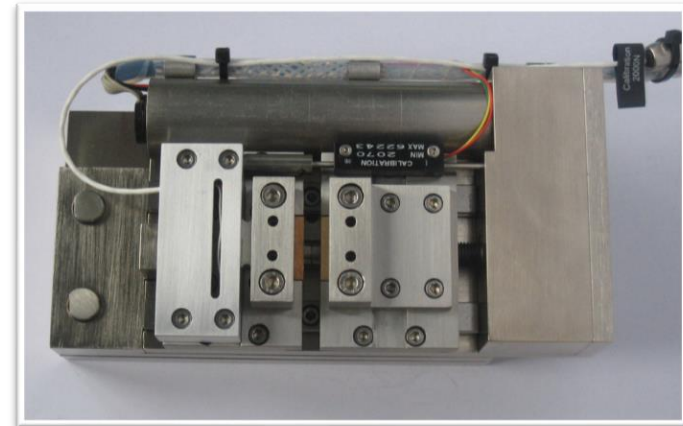
→ *Microscope Electronique à Balayage ZEISS Supra55*



Etudes in situ du comportement en traction
des matériaux

Travail en H.V. et V.P.

Equipé d'une platine traction /
compression



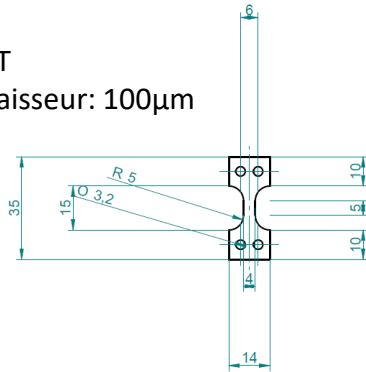
Vitesses de sollicitation:
entre 0,05 mm/min et 0,4 mm/min

Zr-Cu-(Ag) TF

Propriétés mécaniques - microtraction

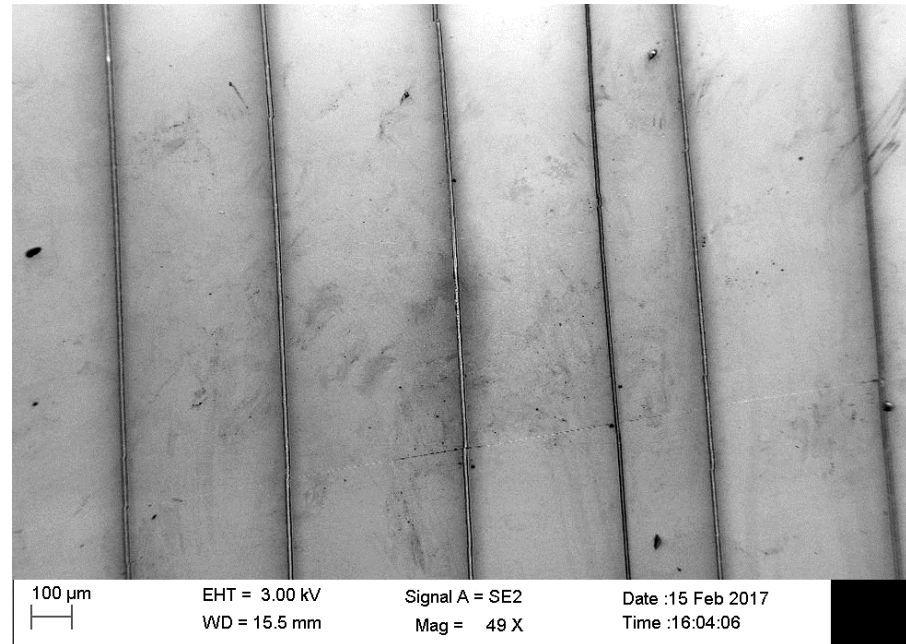
Dépôt par PVD

PET
Epaisseur: 100 μ m



Utilisation de la platine de μ traction *in situ*

- Traction sous vide à basse tension – 3 kV
- Enregistrement des images – 2 images/s
- Vitesse de traction 0,1 mm/min



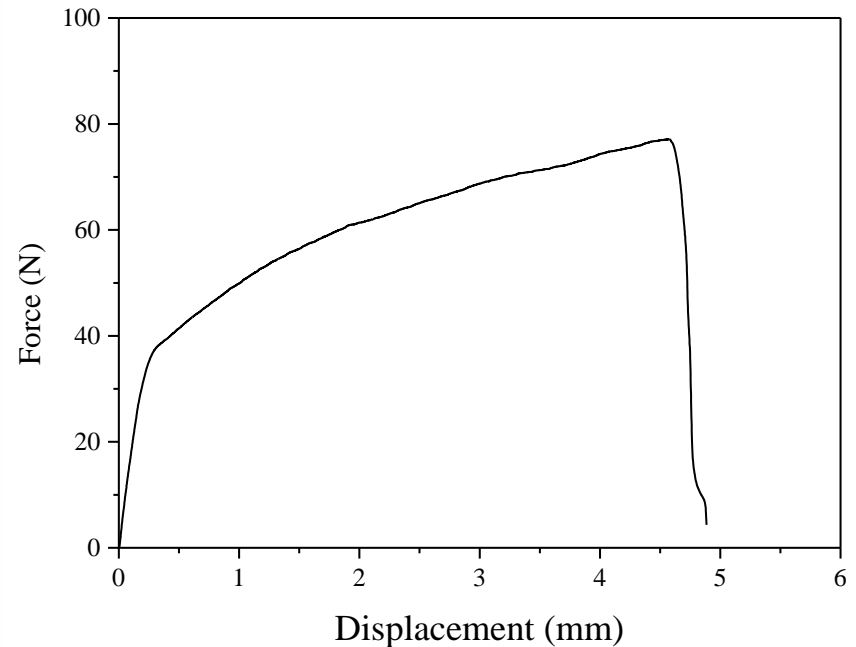
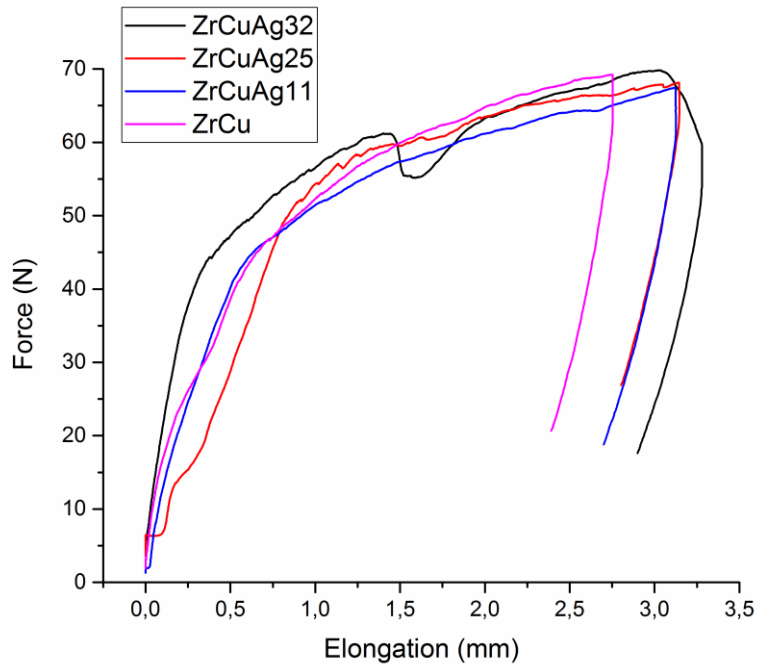
Zr₄₇Cu₂₈Ag₂₅

**Initiation et propagation des fissures
à la surface des couches minces**

Zr-Cu-(Ag) TF

Propriétés mécaniques - microtraction

Vitesse de traction 0,1 mm/min

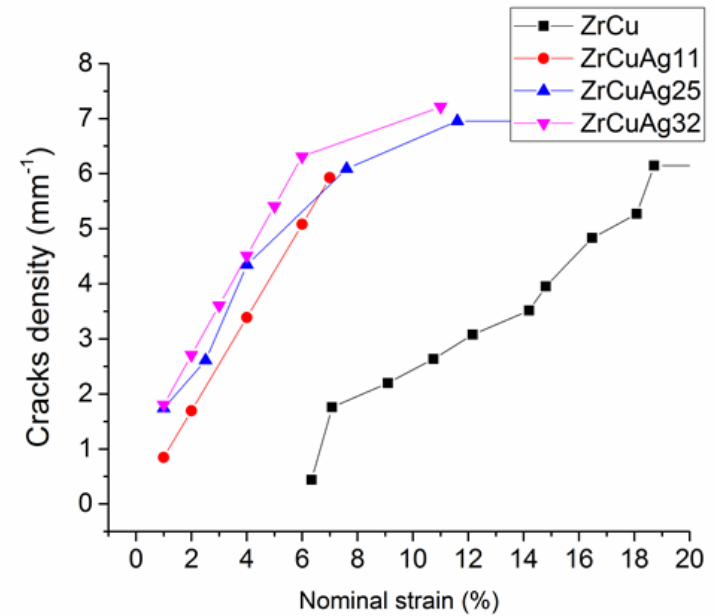
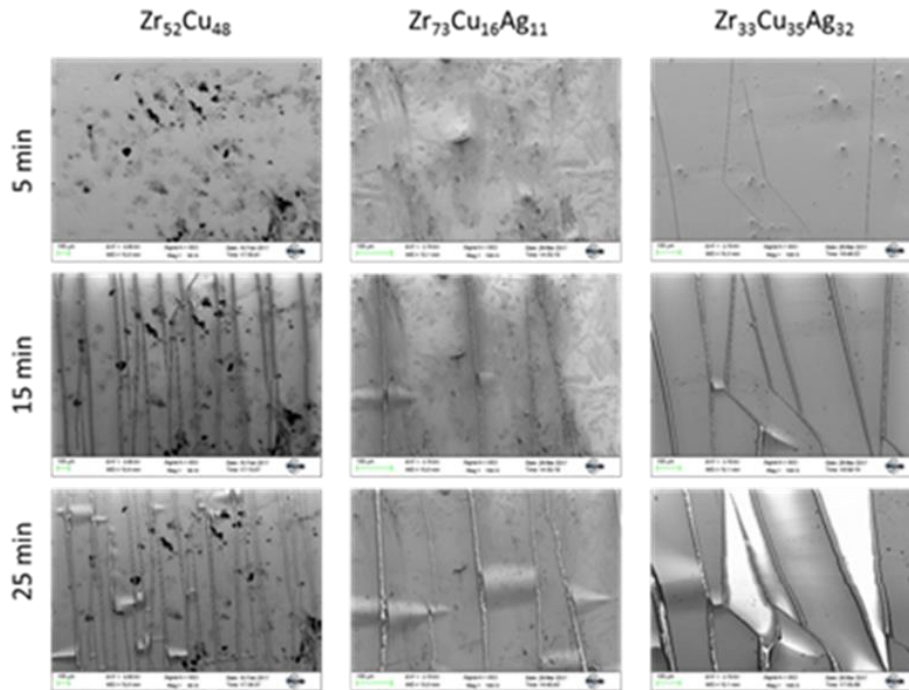


Courbes force/déplacement de chaque couches minces

Zr-Cu-(Ag) TF

Propriétés mécaniques - microtraction

Traitement d'images → densité de fissuration des films minces



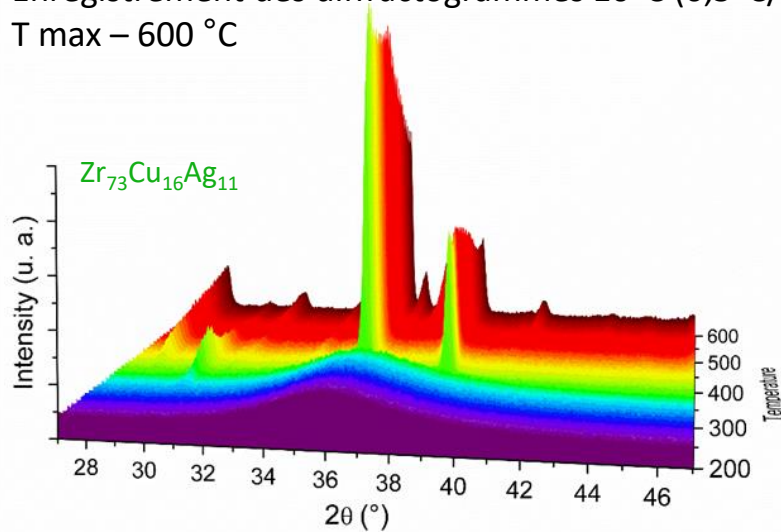
↗ % Ag et de Cu => ↘ la résistance à la propagation des fissures
↘ des propriétés d'adhésion au substrat

Films minces Zr-Cu-(Ag)

Durabilité thermique



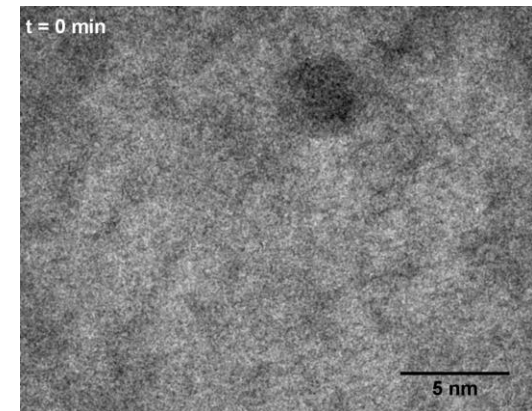
- Traitement thermique sous vide
- Enregistrement des diffractogrammes 10°C (0,5°C/s)
- T max – 600 °C



Crystallization temperature (°C)

Phases	Crystallization temperature (°C)		
	Zr ₇₃ Cu ₁₆ Ag ₁₁	Zr ₄₇ Cu ₂₈ Ag ₂₅	Zr ₃₃ Cu ₃₅ Ag ₃₂
t-ZrO ₂	330	300	X
c-Zr	340	380	X
m-ZrO ₂	390	350	270
t-CuZr ₂	350	360	X
c-Ag	450	420	230
c-Cu	550	540	320

Composition	Température de cristallisation
Zr ₅₂ Cu ₄₈	≈ 400 °C
Zr ₇₃ Cu ₁₆ Ag ₁₁	≈ 330 °C
Zr ₄₇ Cu ₂₈ Ag ₂₅	≈ 300 °C
Zr ₃₃ Cu ₃₅ Ag ₃₂	≈ 270 °C



➤ Température de cristallisation dépendante du % Ag

Films minces Zr-Cu-(Ag)

Durabilité thermique

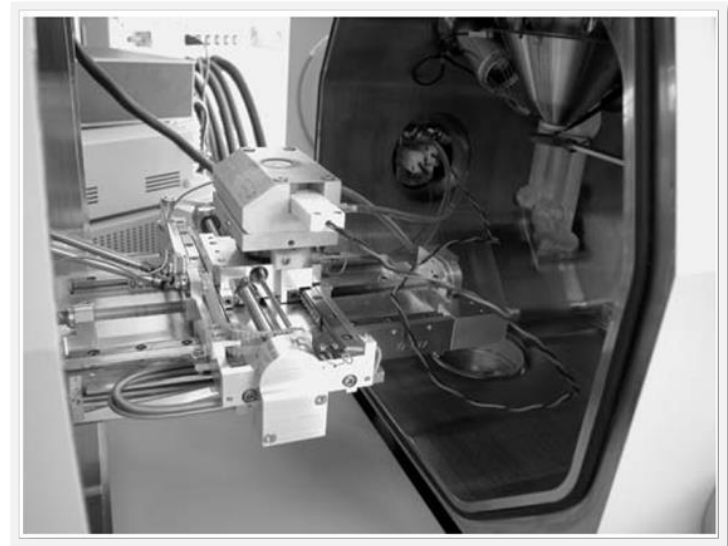


→ *Microscope Electronique à Balayage Environnemental FEI Quanta 200*



Etudes in situ par MEBE-HT à $T < 1400\text{ °C}$

Equipé d'une platine haute température

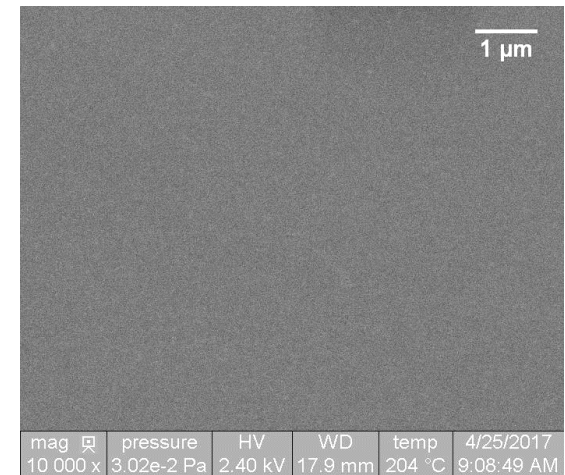
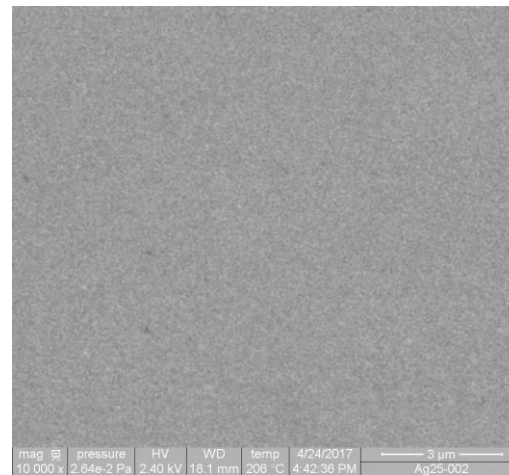
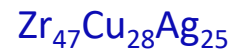
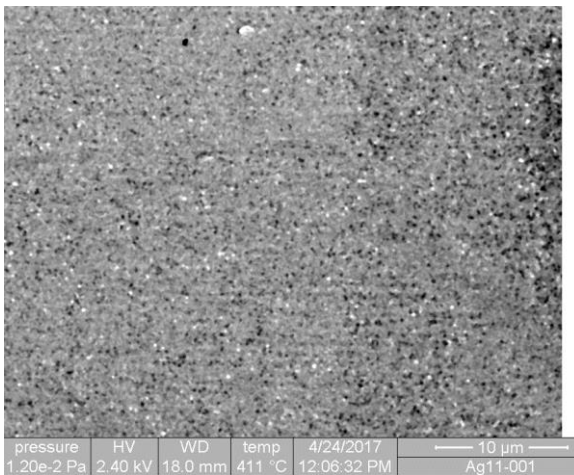
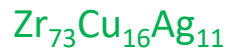


Différentes atmosphères : He+2% H_2 , H_2O , air, O_2 ...

Films minces Zr-Cu-(Ag)

Durabilité thermique

- Travail sous vide
- Montée en température à 10 °C/min jusqu'à 600 °C
- Etude de l'influence de l'argent



Démouillage des couches minces riches en argent : % Ag > 25 %

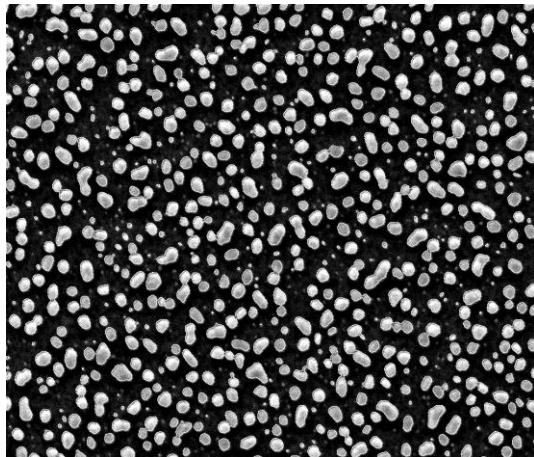
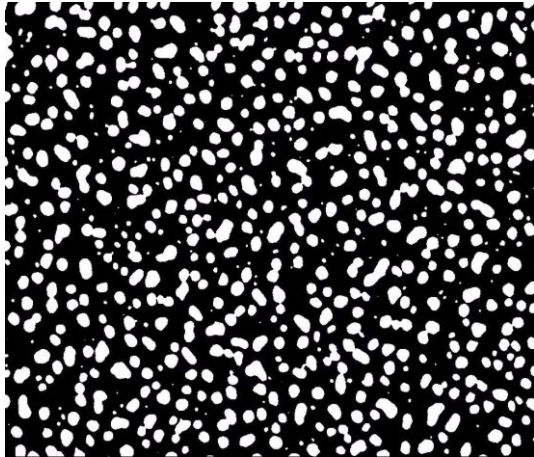
32 % d'Ag →

Formation de particules riches en Ag et/ou Cu

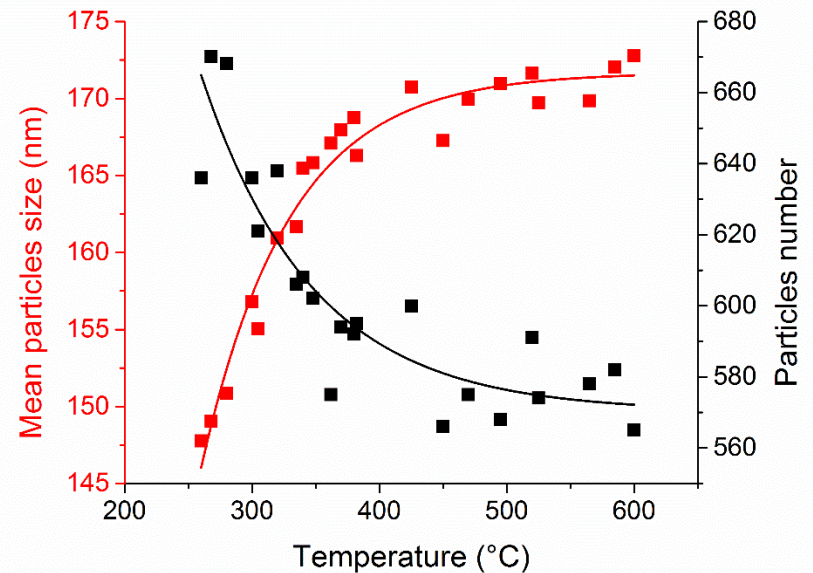
Films minces Zr-Cu-(Ag)

Durabilité thermique

$Zr_{33}Cu_{35}Ag_{32}$ → Logiciel ImageJ



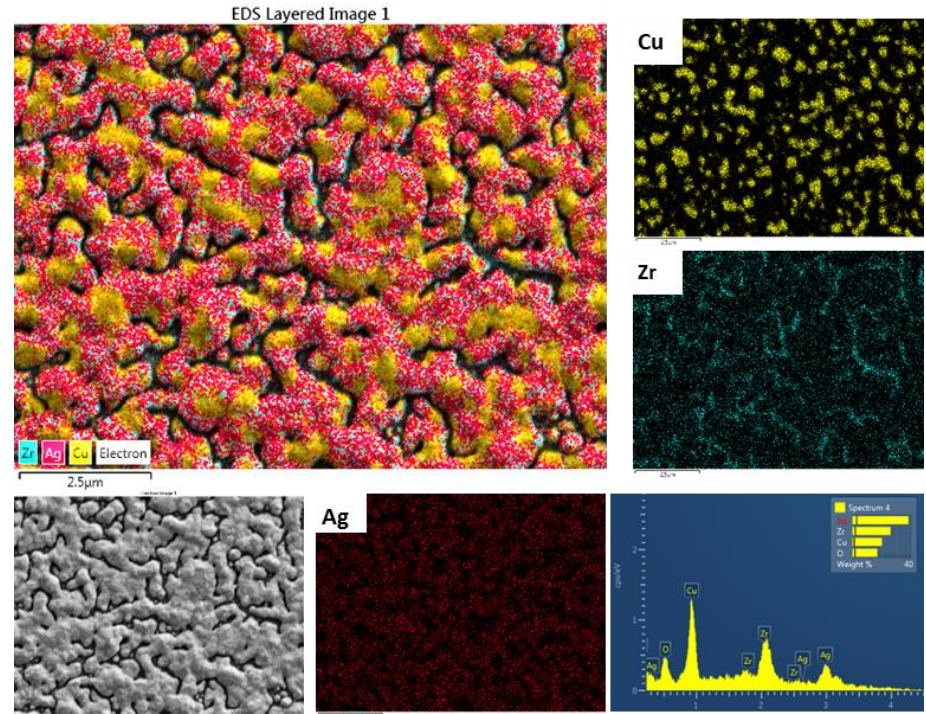
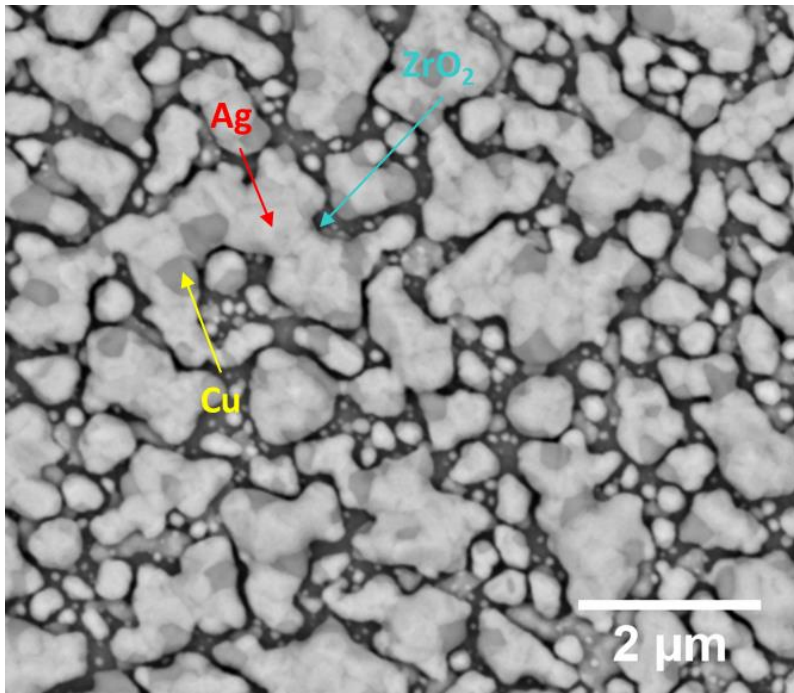
Evolution de la taille et du nombre de particules d'Ag et de Cu



- Nucléation et croissance des particules (Ag et Cu) à partir de 250 °C

Films minces Zr-Cu-(Ag)

Durabilité thermique



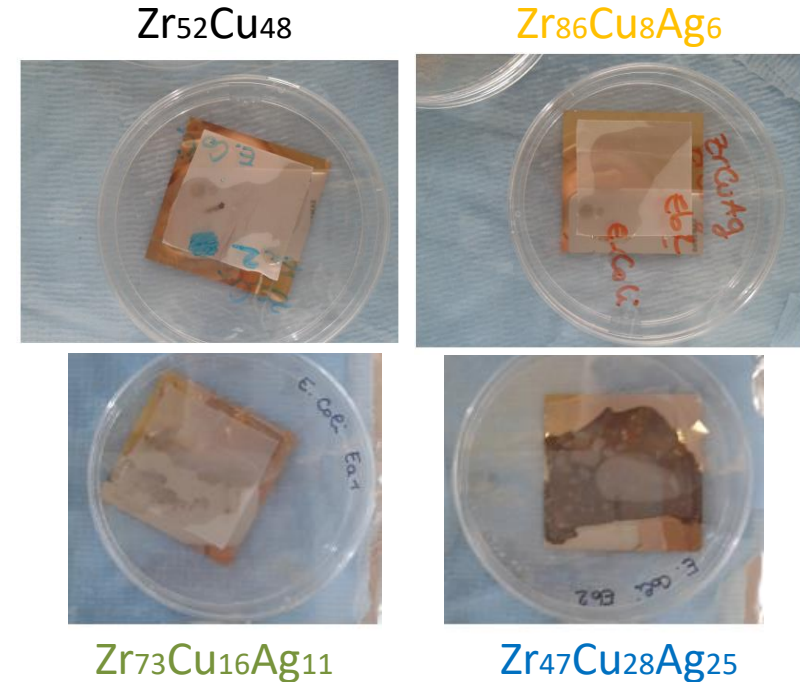
Formation de particules d'Ag et de Cu lors du démouillage des couches minces

↗ % Ag et de Cu => ↘ de la stabilité thermique des TFMGs

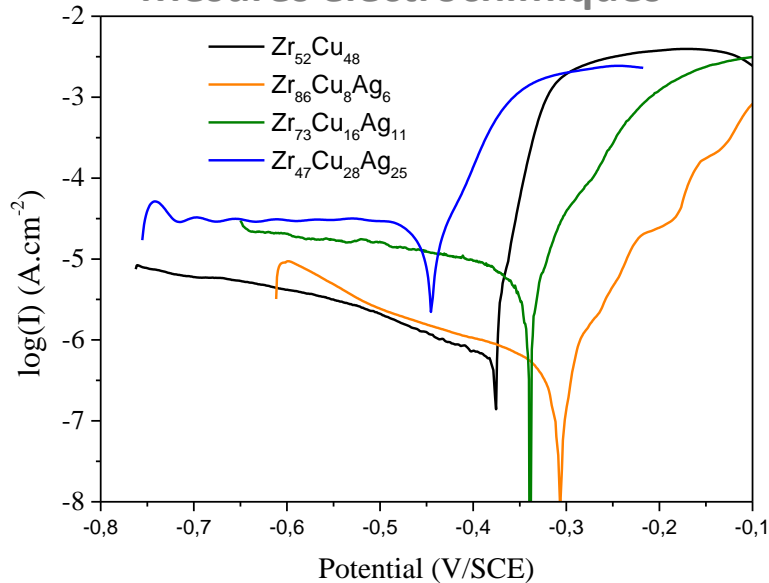
Films minces Zr-Cu-(Ag)

Activité antibactérienne

Composition	Colony Counting Units (CFU.m ⁻²)	
	E. coli	S. aureus
Glass reference	2.6.10 ⁶	2.0 .10 ⁶
Zr ₅₂ Cu ₄₈	2.8.10 ⁶	2.4 .10 ⁶
Zr ₈₆ Cu ₈ Ag ₆	2.6.10 ⁶	3.1 .10 ⁶
Zr ₇₃ Cu ₁₆ Ag ₁₁	0	0
Zr ₄₇ Cu ₂₈ Ag ₂₅	0	0



Mesures électrochimiques



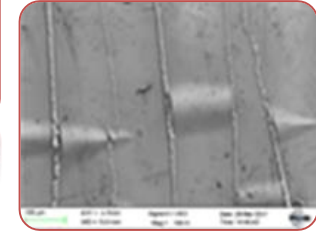
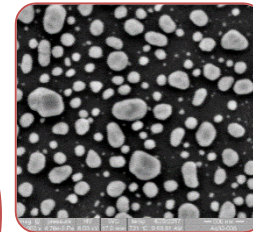
Electrolyte: NaCl (9g/L, 37°C)

→ **Corrélation: Activité antibactérienne et vitesse de corrosion**

Conclusions



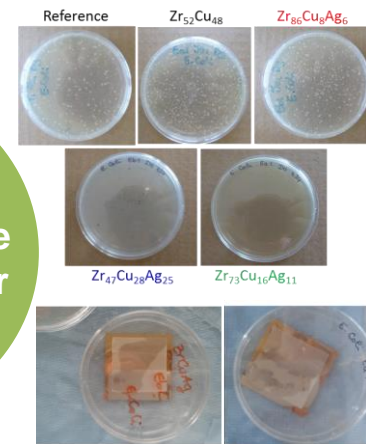
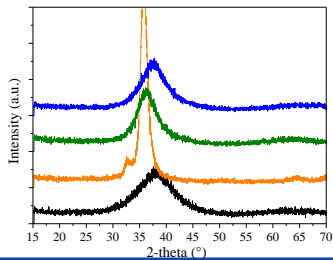
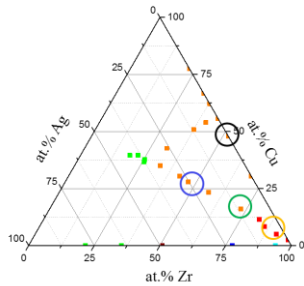
Suivi *in situ* par
MEB-(E)
Température
Traction



Elaboration
des
revêtements
Zr-Cu-Ag par
PVD

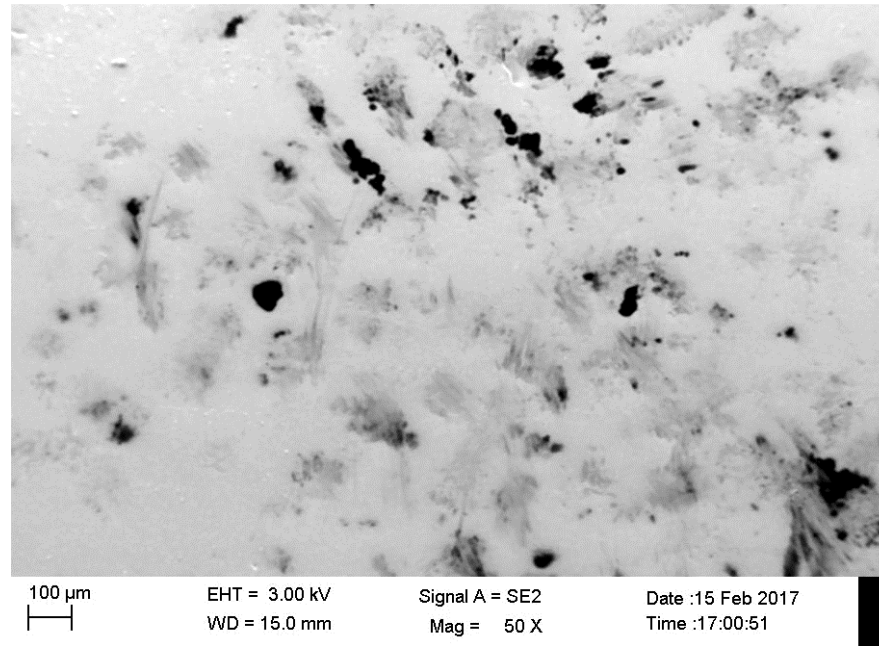
Contrôle de la
composition et
de la structure
amorphe

Activité
antibactérienne
des TFMG pour
%Ag>11%



Observation in situ par MEB de l'initiation et la propagation des fissures – $Zr_{52}Cu_{48}$

Support financier

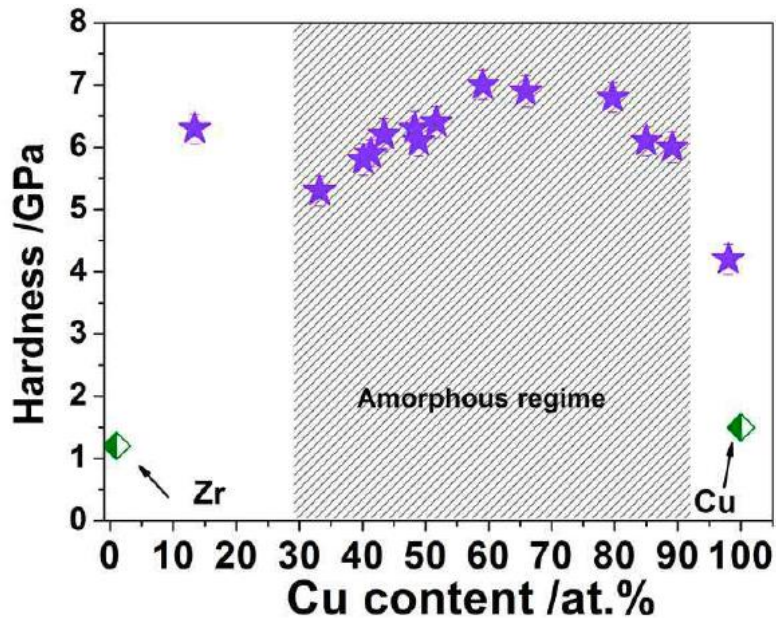


Merci pour votre attention

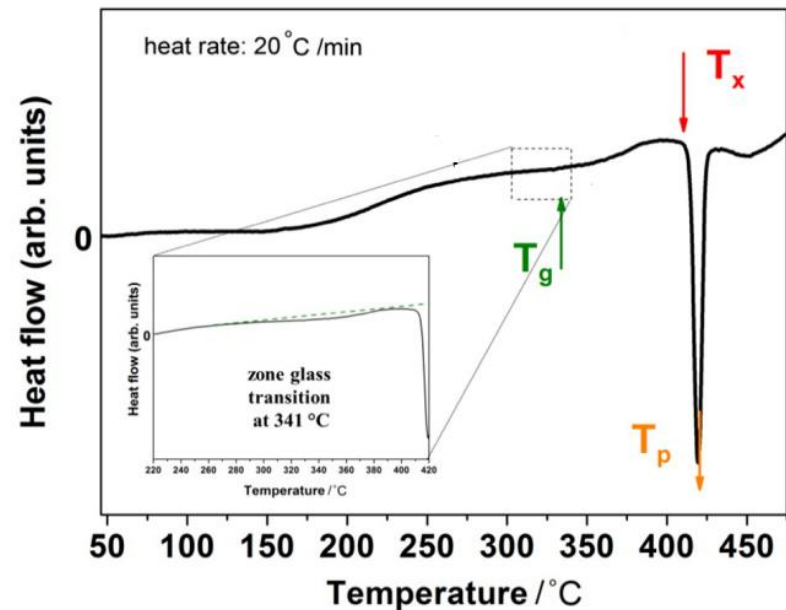
Zr-Cu TFMGs

propriétés

Bonnes propriétés mécaniques



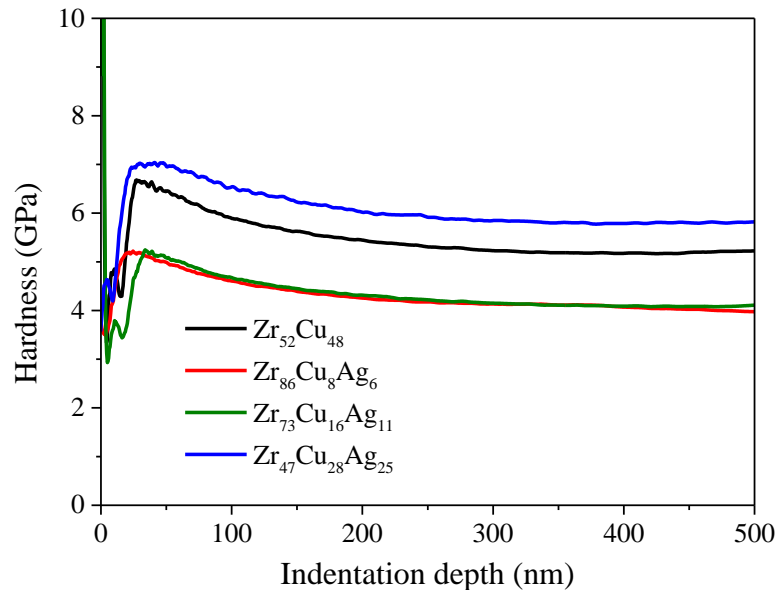
Bonne durabilité thermique



Zr-Cu-(Ag) TF

Propriétés mécaniques - nanoindentation

- Nano-indentation (Berkovich)
- Depth limit : 500nm (TF) ,2000nm (silice)
- Method : CSM Hardness, Modulus for Thin Films
- Frequency : 45kHz
- 9 indentations



→ Bonnes propriétés mécaniques

