

N° d'ordre :

École Doctorale Mathématiques, Sciences de
l'Information et de l'Ingénieur

UdS – INSA – ENGEES

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Sciences de l'Ingénieur

Spécialité : Mécanique / Génie Mécanique

par

Leandro Jacomine

**Etude de l'influence de l'implantation ionique
à haute énergie sur les propriétés de
revêtements biocéramiques poreux.**

Soutenue publiquement le 20 septembre 2010

Membres du jury :

Directeur de thèse : M Pierre Mille, Professeur des Universités, INSA de Strasbourg
Co-encadrant de thèse : M Hervé Pelletier, Maître de Conférences, INSA de Strasbourg
Rapporteur externe : M Stéphane Benayoun, Professeur des Universités, LTDS
Rapporteur externe : M Edouard Jallot, Professeur des Universités, LPCC
Examineur : M Christian Gauthier, Professeur des Universités, ICS
Examineur : Mme Karine Anselme, Chargée de Recherche (HDR), IS2M
Membre Invité : Mme Adele Carradò, Maître de Conférences (HDR), IPCMS
Membre Invité : M Dominique Muller, Ingénieur de Recherche CNRS, InESS

Je dédie ce manuscrit aux personnes qui, même de très loin,
me soutiennent et m'encouragent à continuer :
mes parents, José et Suely,
mon frère, Lekel.

*Dedico esse manuscrito de tese às pessoas que, mesmo de longe,
torcem por meu sucesso e me incentivam a continuar:
meus pais, José et Suely,
meu irmão, Lekel.*

*“Minha terra tem palmeiras,
Onde canta o Sabiá; (...)”*

Gonçalves Dias.

Remerciements

Ce travail a pu se réaliser grâce à la collaboration entre le Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces de l'INSA de Strasbourg, dirigé par monsieur le professeur Pierre Mille, au sein duquel j'ai effectué mes recherches ; le Groupe Implantation de l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes ; l'Equipe Interaction Surface-Matière Vivant de l'Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse, le Département Structures et Interfaces de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg et l'Institut National pour Laser, Plasma et Radiations Physiques de Bucarest (Romanie).

Je remercie monsieur le professeur Pierre Mille et à monsieur Hervé Pelletier pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ces travaux, spécialement pour leurs précieux conseils qui ont eu une valeur inestimable pour élucider les moments décisifs de cette thèse.

Je voudrais remercier également Messieurs Dominique Muller et Philippe Kern pour les précieux conseils et pour les diverses mesures réalisées dans le domaine de faisceau de particules, et microscopie à force atomique, aussi bien que pour les connaissances transmises.

A Mme Karine Anselme pour la disponibilité de chaque instant lors de la réalisation et l'interprétation des résultats de dissolution en milieu biologique.

A Monsieur Mihailescu pour les échantillons déposés par PLD fournis pour effectuer ce travail.

A Nicolas Serres et Murielle Bach pour la sincère amitié démontrée à mon égard et les infinies discussions, principalement dans les moments difficiles vécus aux étapes finales de la rédaction de la thèse.

Je remercie Karine Metzinger et Claude Geist pour le soutien moral et pour l'aide dans la mise en œuvre de mes expériences.

A Jacques Breuils et Joël Krier pour toute l'aide dispensée dans la rédaction et la correction du manuscrit de thèse et pour les moments de rigolade et de décontraction.

A Euler Araujo dos Santos et Mihaela Mateescu pour l'aide donnée dans l'interprétation des données Drifts et sur les essais de dissolution in vitro.

A mes amis Tiago Amaral, Ina, Bruno Camargo, Vitor, Kaka, Ana, Rúbia, Jordan, Mateus, Ezequiel, Carol et toutes les autres générations de brésiliens qui sont passées par Strasbourg durant la réalisation de ce travail.

A la Famille Espéret, Chantal, Denis, Sandrine, Quentin et Alexandre, pour m'avoir accueilli chez eux comme si j'étais de leur propre famille, et pour toute l'attention et le dévouement qu'ils m'ont accordés.

A mon ami Tiago Amorim, pour son amitié, sa complicité et sa présence ...

Une pensée particulière à William Baal qui est toujours mon « Porto Seguro » aux moments de tempête

A Anne Levasseur, pour sa générosité, son dévouement et son écoute.

Je voudrais remercier encore à la région Alsace pour son soutien financier.

Sommaire

Chapitre 1. Concepts préliminaires	1
1.1. La Structure et les Propriétés de l'Os.....	1
1.1.1. La physiologie osseuse.....	1
1.1.2. Les tissus osseux.....	2
a) L'organisation microscopique de l'os (ou histologie).....	5
b) Cicatrisation osseuse.....	7
c) « Cicatrisation » prothétique,.....	8
1.2. Dépôt Laser Pulsé (Pulsed Laser Deposition, PLD).....	9
1.2.1. Interaction Laser-Solide.....	10
1.2.2. Évolution du PLD et application au dépôt d'hydroxyapatite.....	11
1.2.3. Application du PLD aux dépôts d'hydroxyapatite.....	13
1.2.4. Equipement PLD.....	15
a) Lasers.....	15
b) Bases de l'excimère.....	15
c) Système de décharge.....	16
d) Caractéristiques du faisceau.....	16
e) Mélange de gaz.....	17
1.2.5. Optique en PLD.....	17
1.2.6. Chambre de dépôt.....	18
1.3. Implantation Ionique:.....	20
1.3.1. Équipement d'implantation ionique.....	23
1.3.2. Les modifications du matériau.....	24
a) Modifications de la cristallinité des couches.....	25
b) Modifications de propriétés mécaniques des couches.....	26
c) Modifications de topographie de surface des couches.....	29
1.4. Conclusions.....	31
1.5. Références Bibliographiques.....	33

Chapitre 2. Méthodologie Expérimentale	39
2.1. La fabrication des échantillons :	39
2.1.1. Le tronçonnage et le polissage :	39
2.1.2. Dépôt d'hydroxyapatite par ablation laser pulsé (PLD, Pulsed laser deposition) :	40
2.1.3. Implantation ionique	42
a) Simulation de l'implantation :	43
b) Paramètres de l'implantation ionique :	45
2.2. Mesures réalisées.....	45
2.2.1. Propriétés mécaniques.....	45
a) Traitement des courbes (P, h).....	48
b) Essais de Nanoindentation instrumentée avec l'indenteur Berkovich.....	50
c) Essais de Nanoindentation instrumentée avec l'indenteur sphérico-conique de 5 et de 50 μm	51
d) Essais de Nanorayure	55
2.2.2. Propriétés physico-chimiques.....	59
a) Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....	59
b) Analyse par réactions nucléaires (NRA, Nuclear Reaction Analysis)	62
c) Diffraction des rayons X en incidence rasante	65
d) Les mesures d'énergie dispersives des rayons X (EDX)	67
e) Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy).....	68
2.2.3. Mesures de morphologie de surface	69
a) Microscopie électronique à balayage (MEB) :	69
b) Microscopie à force atomique (AFM, atomic force microscope).	70
2.3. Références bibliographiques	71
Chapitre 3. Résultats	75
3.1. La topographie des couches	75
3.1.1. Microscopie électronique à balayage	75
3.1.2. Microscopie à force atomique.	78

3.2. Propriétés physico-chimiques	87
3.2.1. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	87
3.2.2. L'analyse des réactions nucléaires	93
3.2.3. La diffraction des rayons X en incidence rasante	97
3.2.4. La spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse	102
3.2.5. La spectroscopie d'énergie dispersive	104
3.3. Propriétés mécaniques	107
3.3.1. Essais de nanoindentation instrumentée	107
a) Indenteur Berkovich	107
b) Indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$	111
c) Indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$	113
d) Influence de l'énergie d'implantation sur les propriétés mécaniques	118
3.3.2. Essais de nanorayure instrumentée	120
a) Indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$	120
b) Indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$	135
3.4. Caractérisations biologiques	136
3.4.1. Présentation de l'expérience	136
3.4.2. Dissolution en milieu biologique	137
3.5. Conclusions	149
3.6. Référence bibliographique	151

Chapitre 4. Analyse et discussion des résultats 155.....

4.1. Influence de l'implantation d'ions sur la topographie des couches	155
4.2. Influence de l'implantation sur les propriétés physico-chimiques	163
4.3. Influence de l'implantation ionique sur les propriétés mécaniques	165
4.3.1. Estimation du module d'élasticité et de la dureté des couches à partir des indentations Berkovich :	165
4.3.2. Effet de Implantation Ionique sur la porosité	176
4.4. L'influence de l'implantation ionique sur le développement cellulaire en milieu biologique à quatre jours	181
4.5. Références Bibliographiques	187

Chapitre 5 - Conclusions et perspectives 189

Sommaire de Figures

Figure 1.1 - Squelette humain	1
Figure 1.2 - Organisation des os longs.	2
Figure 1.3 - (a) Vue d'un os en coupe longitudinale et (b) prothèse de hanche réalisée dans la substitution de la jonction fémur/os coxal.	3
Figure 1.4 - (a) os compact; (b) ostéon	5
Figure 1.5 - Les cellules du tissu osseux.	6
Figure 1.6 - Les ostéoblastes (mauves) dans le périoste à la surface d'os compact (a) et L'ostéoclaste créant une lacune (b).....	7
Figure 1.7 - Schématisation des échanges lors de l'ostéolyse par un ostéoclaste [2]	7
Figure 1.8 - Représentation schématique de la technique PLD [21].	12
Figure 1.9 - Schémas des trois principales modes de croissance de couche mince. [22]	13
Figure 1.10 - Schéma de l'installation expérimentale PLD.	19
Figure 1.11 - Pouvoir d'arrêt massique du $^{98}\text{Mo}^+$ dans le fer pur (simulé par SRIM [®] [36, 37]).....	21
Figure 1.12 - Schéma des procédés de traitement IBAD (a) et d'implantation ionique à haute énergie (b).....	23
Figure 1.13 - Schéma de l'implanteur d'ions utilisés [52].	24
Figure 1.14 - Cascades de collisions générées dans l'implantation ionique [55].....	24
Figure 1.15 - Exemple de distribution gaussienne des ions implantés obtenus par simulation SRIM [®]	25
Figure 1.16 - Dureté et module d'élasticité des couches d'hydroxyapatite avant et après implantation ionique (Ar^+ , 1,5 MeV, à une dose de $1 \cdot 10^{16}$ at·cm ⁻²) [54].....	27
Figure 1.17 - (a) image de microscopie optique illustrant une rayure réalisée au niveau de l'interface de la région implantée et non implantée des échantillons d'hydroxyapatite (600 nm d'épaisseur) implantés (Si^+ , accélérées à 1 MeV, dose : $6 \cdot 10^{15}$ at·cm ⁻²) et (b) augmentation de la porosité en fonction de la dose implantée de mêmes couches [47].....	27
Figure 1.18 - Image de microscopie électronique à balayage de la section transversale d'une couche hydroxyapatite obtenue par PLD [19].	29
Figure 1.19 - Microscopie optique de surface de couches d'hydroxyapatite non implantée (a), et des systèmes Ha/TiN (b) et Ha/ZrO ₂ (c) implantés [63].	30

Figure 2.1 - Schéma représentant les échantillons réalisés, (a) les échantillons de titane et (b) les échantillons en Silicium.	40
Figure 2.2 - Schéma du collage à la laque d'argent pour augmenter la conductibilité thermique de l'ensemble, et échantillon plus porte-échantillon, le masque en cuivre ainsi que la direction d'implantation d'ions.	43
Figure 2.3 - Simulation Srim [®] de l'implantation ionique de ^{83,8} Kr réalisée sur hydroxyapatite déposée sur TA6V (lot 1) en fonction de l'épaisseur et de la densité du revêtement.	44
Figure 2.4 - Simulation Srim [®] de l'implantation ionique de ¹⁵ N réalisée sur hydroxyapatite déposée sur TA6V (lot 2) en fonction de l'épaisseur et de la densité du revêtement.	44
Figure 2.5 - Schéma représentatif du nanoindenteur XP [®] (MTS).	46
Figure 2.6 - Représentation schématique de courbe charge-enfoncement.	46
Figure 2.7 - Courbe (P, h) obtenue pour l'échantillon HA111.	49
Figure 2.8 - Exemples de courbes P-h obtenues pour les indentations Berkovich sur l'échantillon Ha111 (a) avant implantation et (b) après implantation avec des ions.	49
Figure 2.9 - Exemple d'un cycle d'indentation (charge, maintien et décharge) en fonction du temps.	50
Figure 2.10 - Variation des propriétés mécaniques (a) dureté et (b) module élastique, en fonction de la profondeur d'indentation (h) pour les couches d'hydroxyapatite Ha et OCP obtenues par Indentation Berkovich avant l'implantation d'ions.	51
Figure 2.11 - Description géométrique des indenteurs sphériques.	52
Figure 2.12 - Variations des propriétés mécaniques (a) dureté et (b) module élastique en fonction de la profondeur d'indentation (h) pour les couches d'hydroxyapatite Ha et OCP obtenues par indentation avec un indenteur sphérico-conique de rayon de 5 µm avant implantation d'ions ⁸⁴ Kr ⁺	53
Figure 2.13 - Variations des propriétés mécaniques (a) dureté et (b) module élastique en fonction de la profondeur d'indentation (h) pour les couches d'hydroxyapatite Ha et OCP obtenues par indentation avec un indenteur sphérico-conique de rayon de 5 µm après implantation d'ions ⁸⁴ Kr ⁺	54
Figure 2.14 - (a) comparaison entre le contact macroscopique à deux corps statiques et un essai d'indentation, (b) ainsi qu'une courbe charge-enfoncement issue de cet essai.	55
Figure 2.15 - (a) comparaison entre le contact macroscopique dynamique à deux corps et un essai de rayure, (b) coupe longitudinale de la rayure et la vue de dessus de l'indenteur.	55
Figure 2.16 - Schéma représentatif des étapes de palpage initial, rayure et palpage final.	57

Figure 2.17 - Essais de rayure réalisée avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ sur l'échantillon HA109 avec la charge normale variant de 0,5 à 10 mN (gamme de charge C1).	58
Figure 2.18 - Rassemblement de données de rayures réalisées avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ obtenues pour l'échantillon HA109, avec les gammes des charges C1, C2 et C3.	59
Figure 2.19 - Rassemblement de données de rayures réalisées avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ obtenues pour l'échantillon OCP115, avec les gammes des charges C1, C2 et C3.	59
Figure 2.20 - (a) schéma représentatif des collisions élastiques d'une particule m_1 animée d'une énergie E_0 avec une particule m_2 initialement au repos et (b) présentation du positionnement du détecteur d'angle solide Ω dans une direction θ .	60
Figure 2.21 - Schéma représentatif de l'obtention de spectres par RBS.	61
Figure 2.22 - Configurations utilisées dans la réalisation des essais RBS. (a) angle d'incidence normal à la surface et (b) angle d'incidence à 135° par rapport à la surface de l'échantillon.	61
Figure 2.23 - Spectres RBS de l'échantillon HA112 (a) avant et (b) après implantation de avec un angle d'incidence normal du faisceau de particules $^4\text{He}^+$.	62
Figure 2.24 - Évolution du pouvoir d'arrêt, S , des ions $^1\text{H}^+$ en fonction de l'énergie de particules.	63
Figure 2.25 - Schéma du profil de résonance d'une réaction nucléaire.	65
Figure 2.26 - (a) calibration de l'énergie de surface pour les mesures NRA réalisées sur un échantillon revêtu de TiN. (b) spectres NRA obtenus dans les mesures de l'énergie de surface avec les particules incidentes accélérées à 902 et 904 KeV, illustrant les changements de comportement dans une zone en dehors de la surface (902 KeV) et dans la surface (904 KeV).	65
Figure 2.27 - Schéma de l'équipement D5000 utilisés dans les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante.	66
Figure 2.28 - Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante pour les échantillons Ha109 (a et b), Ha111 (c et d) et Ha112 (e et f), avant implantation d'ions (a, c et e) et après implantation d'ions (b, d et f).	67
Figure 2.29 Spectres EDS obtenus que l'échantillon OCP113 (a et b) et HA111 (c et d), avant et après implantation d'ions.	68
Figure 2.30 Image de microscopie électronique à balayage des échantillons HA111 (a et b) et OCP113 (c et d).	69

Figure 2.31 – Exemple d'image AFM obtenue pour l'échantillon Ti03 (lot 2).	70
Figure 3.1 - Topographies de surface des échantillons (a) Ti03 et (b) Ti04 montrant la présence de gouttelettes sur la surface des couches hydroxyapatite déposées par PLD.....	75
Figure 3.2 - Distribution des gouttelettes à la surface de l'échantillon Ti04, avant implantation ionique. (a) vue de dessus et (b) section transverse.....	76
Figure 3.3 - Topographies de surfaces des échantillons Ti03 et Ti04 implantés (¹⁵ N, 760 KeV) en fonction de la dose.....	78
Figure 3.4 - Topographies de surface et distributions des irrégularités de surface obtenues pour l'échantillon Ti03 non implanté et implanté en fonction de la dose.....	80
Figure 3.5 - Topographies de surface et distributions des irrégularités de surface obtenues pour l'échantillon Ti04 non implanté et implanté en fonction de la dose.....	81
Figure 3.6 - régions frontières entre les zones non implantées et implantées à la dose d ₂ pour les échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b).	82
Figure 3.7 - Topographies de surface et distributions des irrégularités de surface obtenues pour l'échantillon Si02 non implanté et implanté et Si04 implanté.	85
Figure 3.8 - Evénement de collision sur l'hydroxyapatite massive ($\rho_V = 2,3 \text{ g/cm}^3$) durant l'implantation ionique à différentes énergies d'accélération.	86
Figure 3.9 - Spectres RBS réalisés sur l'échantillon Ti03 avec des angles d'incidence $\alpha = 90^\circ$ et $\alpha = 135^\circ$, en fonction de la dose d'implantation	88
Figure 3.10 - Spectres RBS réalisés sur l'échantillon Ti04 avec un angle d'incidence $\alpha = 90^\circ$ et $\alpha = 135^\circ$, en fonction de la dose d'implantation.	89
Figure 3.11 - Mesures d'épaisseur des couches hydroxyapatite après préparation en section transverse des échantillons Si02 (a), Ti03 (b) et Ti04 (c et d) obtenues par MEB sous vide partiel.....	92
Figure 3.12 - Spectres RBS obtenus pour l'échantillon Ti04 pour les différentes doses d'implantation.....	93
Figure 3.13 - Profils d'azote implanté des échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b) obtenus par l'analyse NRA.	94
Figure 3.14 - Profils de concentration d'azote implanté dans la couche hydroxyapatite de l'échantillon Ti04 en fonction de la profondeur (a) profils obtenus par NRA et (b) résultats déduits des simulations SRIM ® pour les différentes doses.	95
Figure 3.15 - Intégrales des profils d'azote implanté des échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b) obtenus par l'analyse NRA.	96

Figure 3.16 - Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante obtenue pour les échantillons Ti03 (a, b et c) et Ti04 (d, e et f) implantés aux doses d_0 (a et d), d_1 (b et e) et d_2 (c et f).	97
Figure 3.17 - Simulation SRIM de l'interaction des ions incidents et hydroxyapatite stœchiométrique massive ($\rho_V = 2,3 \text{ g/cm}^3$).	99
Figure 3.18 - Evolution des raies principales des spectres de diffraction des rayons X ($25^\circ < 2\theta < 30^\circ$) de l'échantillon Ti04 en fonction de la dose d'implantation.	101
Figure 3.19 - Evolution des intervalles de confiance pour la taille des cristallites pour les échantillons Ti03 et Ti04 en fonction de la dose d'implantation.	101
Figure 3.20 - Spectres de DRIFT obtenus pour les échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b) en fonction de la dose d'implantation.	103
Figure 3.21 - Spectres EDX obtenus pour les échantillons (a) Ti03 et (b) Ti04 en fonction de la dose d'implantation.	105
Figure 3.22 - Cartographies d'éléments chimique par analyse EDX au niveau de l'interface entre les zones implantées / non implantées pour l'échantillon Ti03 implantée à la dose d_2	106
Figure 3.23 - Courbes (P-h) obtenues par essais d'indentation avec un indenteur Berkovich sur l'échantillon Ti03 en fonction de la dose d'implantation.	108
Figure 3.24 - Courbes (P-h) obtenues par essais d'indentation avec un indenteur Berkovich sur l'échantillon Ti04 en fonction de la dose d'implantation.	108
Figure 3.25 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur Berkovich sur l'échantillon Ti03 en fonction de la dose d'implantation.	109
Figure 3.26 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur Berkovich sur l'échantillon Ti04 en fonction de la dose d'implantation.	109
Figure 3.27 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 5 \text{ }\mu\text{m}$ sur le échantillon Ti03 en fonction de la dose d'implantation.	112
Figure 3.28 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 5 \text{ }\mu\text{m}$ sur l'échantillon Ti04 en fonction de la dose d'implantation.	113
Figure 3.29 - Courbes (P-h) obtenues par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 50 \text{ }\mu\text{m}$ sur l'échantillon Ti03 en fonction de la dose d'implantation.	115
Figure 3.30 - Courbes (P-h) obtenues par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 50 \text{ }\mu\text{m}$ sur l'échantillon Ti04 en fonction de la dose d'implantation.	115

Figure 3.31 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$ sur le échantillon Ti03 en fonction de la dose d'implantation.....	116
Figure 3.32 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$ sur le échantillon Ti04 en fonction de la dose d'implantation.....	116
Figure 3.33 - Simulation de l'implantation d'ions SRIM [®] pour les échantillons Si02 et Si04 (Si/TiN/Ha), avec les énergies d'accélération de 60 et 1520 KeV.....	118
Figure 3.34 - Variations du module d'élasticité (a) et de la dureté (b) des échantillons multicouches Si/TiN/Ha (épaisseur de la couche d'hydroxyapatite 400 nm) en fonction de la profondeur d'indentation h pour l'échantillon Si04 non implanté et implanté à 1520 KeV.....	119
Figure 3.35 - Courbes de variation de la profondeur de rayure dh en fonction de la force normale appliquée, F_N , et images de microscopie optique des sillons obtenus pour les essais de rayure avec la géométrie sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ réalisés sur l'échantillon Ti03.....	122
Figure 3.36 - Courbes de variation de la profondeur de rayure dh en fonction de la force normale appliquée, F_N , et images de microscopie optique des sillons obtenus pour les essais de rayure avec la géométrie sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ réalisés sur l'échantillon Ti04.....	123
Figure 3.37 – Illustration de l'essai de rayure par rapport au champ de contraintes généré.....	126
Figure 3.38 - Formation de bourrelets latéraux sur la rayure réalisée avec la gamme de charge C3 durant l'essai de rayure avec une géométrie sphérique de $R = 5 \mu\text{m}$, sur l'échantillon Ti03 implanté avec la dose d_1 . (a) MEB et (b) AFM.....	127
Figure 3.39 - Formation de bourrelets frontaux et latéraux pour les essais de rayure avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$, réalisés sur l'échantillon Ti03 implanté avec la dose d_2 ($F_N \sim 25 \text{ mN}$). (a) formation du bourrelet frontal à la fin de la rayure, (b) formation de bourrelets latéraux dans une zone proche de la fin de la rayure.....	128
Figure 3.40 - Ecaillage généré par des essais de rayure avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$, avec la gamme de charge C3, dans une région proche de la fin de la rayure ($F_N \sim 24 \text{ mN}$), sur les échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b) implantés à une dose d_3	128
Figure 3.41 - Images de microscopie électronique à balayage de la fin des essais de rayure avec la géométrie sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ réalisées avec la gamme de charge C3 sur l'échantillon Ti03 non implanté (a) après l'essai et (b) après quelques mois.....	128
Figure 3.42 - Images MEB montrant le début d'apparition du phénomène de délamination pour les rayures réalisées sur les échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b), non implantés, soumis à la gamme de charge C3.....	129

Figure 3.43 - Coefficient de frottement apparent en fonction de la charge normale appliquée dans les essais de rayure des échantillons TiO3 (a) et TiO4 (b) pour toutes les conditions d'implantation ionique.....	130
Figure 3.44 - Dureté rayure HN en fonction de la charge normale appliquée dans les essais de rayure sur les échantillons TiO3 (a) et TiO4 (b) pour les diverses conditions d'implantation ionique.	131
Figure 3.45 – Histogramme décrivant l'évolution des propriétés mesurées lors des essais de rayure avec l'indenteur de rayon R = 5 µm.	132
Figure 3.46 - Rayures réalisées avec l'indenteur sphérique de rayon R = 5 µm à charge constante (FN = 10 mN) à la frontière entre les zones implantée aux doses d ₁ et d ₂ et non implantée sur les échantillons TiO3 (e = 750 nm) et TiO4 (e = 1400 nm).	133
Figure 3.47 - Essais de rayures à charge constante (FN = 10 mN) réalisés à la frontière entre les zones implantée à la dose d ₁ et non implantée sur l'échantillon TiO3.	134
Figure 3.48 - Essais de rayure réalisés sur l'échantillon TiO3 avec un indenteur sphérique de rayon R = 50 µm, à charge constante de 10 mN, dans la région limite entre deux doses d'implantation d ₁ et d ₂	136
Figure 3.49 – Système utilisé pour les essais de dissolution en milieu biologique des couches hydroxyapatite.	137
Figure 3.50 - Essais de dissolution en milieu biologique pendant 4 jours de l'échantillon TiO3 implanté en fonction de la dose d'implantation.....	138
Figure 3.51 - Essais de dissolution en milieu biologique pendant 4 jours de l'échantillon TiO4 implanté en fonction de la dose d'implantation.....	139
Figure 3.52 - Image MEB de l'échantillon TiO3 après essais de dissolution en milieu biologique au quatrième jour.	141
Figure 3.53 - Spectres EDS des régions non implanté (a) et implantée à la dose d3 (b) de l'échantillon TiO3 après essais de dissolution en milieu biologique à quatre jour.	142
Figure 3.54 - Essais de dissolution en milieu biologique à quatre jours réalisés sur l'échantillon SiO2 non implanté (a et b) et implantés à l'azote à E = 60 KeV (c et d) et sur l'échantillon SiO4 implanté à E = 1520 KeV (e et f).	144
Figure 3.55 - Spectres EDS mesurés sur l'échantillon SiO2 non implanté (a) et implanté à 60 KeV (b) et l'échantillon SiO4 implanté à 1520 KeV (c).....	145
Figure 3.56 – Observation MEB de revêtements d'hydroxyapatite électrodéposés sur titane, (a) non implanté, (b) et(c) implantée à l'azote ¹⁵ N ⁺ à E = 760 KeV et à la dose d ₂	146
Figure 3.57 - Essais de dissolution en milieu biologique à quatre jours pour les échantillons de titane revêtus d'une couche hydroxyapatite déposées par électrodéposition, non implanté (a et b) et implanté à E = 760 KeV dose d2 (c et d).	147

Figure 3.58 - Spectres EDS obtenus pour les échantillons de titane revêtus d'une couche hydroxyapatite déposées par électrodéposition traitements ioniques (a) non implanté et (b) implanté à $E = 760$ KeV dose d_2 (c).	148
Figure 4.1 - Schéma représentant les conditions d'implantation des échantillons SiO4 (a), TiO3 et TiO4 (b) et SiO2 (c).	157
Figure 4.2 - Comparaison entre la surface de l'échantillon SiO4 (a) non implantée et (b) implantée à la dose d_2 ($E = 1520$ KeV).	158
Figure 4.3 - Image de phase obtenue par AFM, à la surface de l'échantillon SiO4 au niveau de la région frontière entre les zones implantée (d_2) et non implantée (d_0).	159
Figure 4.4 - Comparaison entre le diamètre moyen des gouttelettes pour l'échantillon TiO4 (a) avant et après implantation ionique à la dose d_1 et (b) gouttelette arrachée à la dose d_3 .	160
Figure 4.5 - Images obtenue par AFM de la région frontière entre les zones implantée et non implantée de l'échantillon TiO3 à la dose d_3 .	161
Figure 4.6 - Images AFM décrivant le faible affaissement et la faible variation du diamètre moyen des gouttelettes sur l'échantillon SiO2.	162
Figure 4.7 - Spectres RBS d'un échantillon de titane (TA6V), revêtu par une couche de TiN et traité thermiquement (400 °C / 6 h, atmosphère de vapeur d'eau).	165
Figure 4.8 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) mesurées sur le substrat vierge et sur le système TiN/TiO2/Ti6Al4V ($t = 120$ nm pour la couche TiN).	166
Figure 4.9 - Application des modèles de soustraction de l'influence des propriétés du substrat sur le module d'élasticité pour l'échantillon TiO3 en fonction de la dose.	169
Figure 4.10 - Application des modèles de soustraction de l'influence des propriétés du substrat sur le module d'élasticité pour l'échantillon TiO4 en fonction de la dose.	170
Figure 4.11 - Application des modèles de Bhattacharya et Nix [24] et Korsunsky et al. [18] pour les valeurs de dureté mesurées sur l'échantillon TiO3 en fonction de la dose d'implantation.	173
Figure 4.12 - Application des modèles de Bhattacharya et Nix [24] et Korsunsky et al. [18] pour les valeurs de dureté mesurées sur l'échantillon TiO4 en fonction de la dose.	174
Figure 4.13 - Illustration schématique de la méthode MSA, (a) section transversale d'un échantillon dense et uniforme. (b) échantillon identique au premier à l'exception de quelques couches retirées, laissant seulement trois points de contact, (c) et (d) représentations de matière sous forme sphérique dans une matrice poreuse cubique et vice-versa [27].	177
Figure 4.14 - Variation du coefficient b de l'équation 4.10 en fonction de la quantité et la forme de la porosité [26].	177

Figure 4.15 - Schéma représentant les essais de dissolution à quatre jours réalisés sur l'échantillon TiO3 en fonction de la dose d'implantation.	182
Figure 4.16 - Schéma représentant les essais de dissolution à quatre jours réalisés sur l'échantillon TiO4 en fonction de la dose d'implantation.	182
Figure 4.17 - Schéma représentant les essais de dissolution à quatre jours des échantillons SiO2 et SiO4 en fonction de la dose d'implantation.	185
Figure 4.18 - Schéma représentant les essais de dissolution à quatre jours de l'échantillon électrodéposé en fonction de la dose d'implantation.	185

Introduction

L'augmentation de l'espérance de vie des populations des pays développés (Europe, Etats-Unis, Canada) conduit à la pose de plus en plus fréquente d'éléments prothétiques ostéo-articulaires (prothèses de hanche, de genoux ou d'épaule) ou dentaires. Ainsi, le nombre d'interventions chirurgicales augmente de façon quasi-exponentielle. L'emploi d'éléments prothétiques, pour rétablir une fonction motrice ou une fonction masticatoire, a été rendu possible essentiellement grâce aux développements dans le domaine de la biomécanique et des nouveaux matériaux, et aux méthodes d'élaborations associées. En biomécanique, principalement dans le domaine des articulations, la modélisation des principales fonctions mécaniques de liaisons complexes que sont les articulations comme la hanche, le genou ou l'épaule, a pu être effectuée. Dans le domaine des matériaux, de nouveaux matériaux biocompatibles ont été mis au point et élaborés, toute classe de matériaux confondue (métaux, céramiques, polymères et composites). Ces biomatériaux peuvent se substituer à l'os et ne génèrent pas de complications particulières consécutives à l'implantation dans l'organisme. Malgré ces progrès incontestables, la durée de vie des éléments prothétiques reste encore limitée. En fonction du patient (âge, corpulence, activités physiques) et de sa pathologie, leur remplacement peut être nécessaire plus ou moins prématurément en raison de la nécrose de l'os directement en contact avec la surface (métallique ou céramique) de l'implant. Cette nécrose survient suite aux contacts répétés lié au micro-déplacement entre la prothèse et l'os qui génère une usure progressive et la création d'un jeu qui peut aboutir au descellement de la prothèse. Ce phénomène peut être retardé, voire même évité, par l'emploi de biocéramiques spécifiques à la surface de l'implant [1].

Généralement, ces biomatériaux sont constitués de phosphate de calcium, principalement hydroxyapatite (Ha), déposés sur un implant métallique. Cette fonctionnalisation des surfaces actives doit conduire à une meilleure ostéointégration de l'implant. Grâce aux propriétés physico-chimiques, à la microstructure des phosphates de calcium et à la topographie de surface du dépôt, de nouvelles cellules osseuses pourront se former à partir de la surface de l'élément implanté, puis progressivement remplacer l'ensemble de la couche dans l'épaisseur : cette colonisation par l'os pourra conduire à un scellement efficace et durable de l'implant [1] (Figure 1.1). Néanmoins pour parvenir à ce résultat une bonne adhésion des couches biocéramiques est nécessaire. En effet des tests *in vitro* et *in vivo* ont confirmés la présence des ruptures à l'interface entre la surface métallique initiale de la prothèse et la couche de biocéramiques déposées. Ces problèmes d'adhésion des dépôts sont récurrents à tous les procédés de déposition utilisés industriellement et sont d'autant plus importants dans le cas de films minces d'épaisseurs inférieures au micromètre.

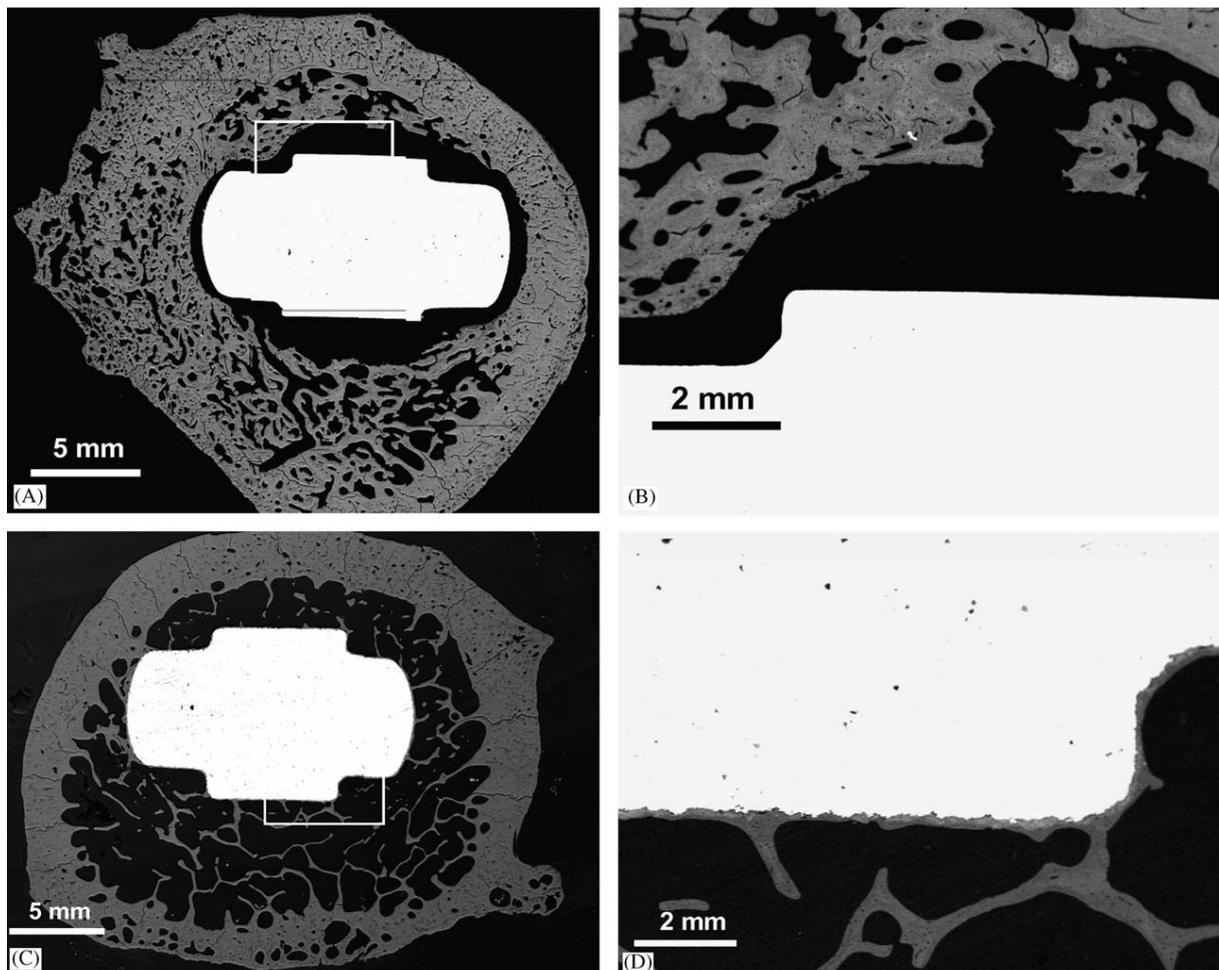


Figure 0.1 - Image MEB d'un dispositif médical avec (c et d) et sans (a et b) couche biocéramique [1].

Dans ce travail de thèse, et suite à des essais préliminaires concluants, nous cherchons à améliorer les propriétés mécaniques et l'adhésion des couches d'hydroxyapatite déposées par ablation laser pulsée (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) à l'aide d'un traitement de la surface du dépôt employant un faisceau de particules à haute énergie. Les particules ionisées et accélérées produisent des défauts à différentes échelles dans la cible ce qui conduit à une modification de la microstructure du matériau irradié et, dans notre cas, à la modification de l'interface entre le film d'hydroxyapatite et le substrat métallique. Après traitement, l'interface devient plus diffuse grâce à la migration physique d'atomes du substrat dans le film et inversement. Un des avantages de cette technique de mixage ionique sous faisceau de particules est la possibilité de régler la profondeur d'interaction entre les atomes cibles et les particules incidentes en fonction de leur énergie initiale. Contrairement aux procédés d'implantation ionique classiques de type nitruration ou carbonitruration, on ne recherche pas la formation de composés durcissant mais plutôt une interaction physique (cascade de collisions) générant des déplacements atomiques, et une densification de la couche hydroxyapatite qui engendre une augmentation des propriétés mécaniques. Ainsi, seules de faibles doses d'implantation sont nécessaires et de nombreux matériaux peuvent être implantés. Le but de ce travail est donc de comprendre les mécanismes de durcissement observés après implantation et de quantifier l'augmentation de l'adhésion des couches Ha.

Pour répondre à cet objectif et en collaboration avec plusieurs instituts de recherche alsaciens appartenant au Pôle Matériaux Nanosciences d'Alsace (PMNA), nous avons couplé différentes techniques expérimentales, pour décrire les effets physiques et chimiques générés par le mixage ionique, en fonction des conditions de traitement (énergie, espèce implantée, dose). La compréhension des mécanismes élémentaires, couplés à la simulation numérique du procédé d'implantation d'ions à l'aide du logiciel SRIM®, doit conduire à une optimisation des paramètres du procédé de mixage ionique et à son extension à d'autres couches biocéramiques, voire à une industrialisation à moyen terme.

Comme la plus grande partie des implants est réalisée en alliages de titane, nous avons choisi d'utiliser l'alliage Ti6Al4V comme substrat principal de l'étude. Des pastilles de 20 mm de diamètre ont été découpées puis polies pour obtenir une valeur de Ra moyenne inférieure à 0,1 μm . Les revêtements Ha ont été réalisés par ablation laser pulsée au laboratoire des interactions Laser-Surface-Plasma, de l'Institute National du Laser, Plasma et Radiations Radiation Physiques de Bucarest, Roumanie.

Les échantillons ont ensuite été implantés à l'azote ^{15}N à l'aide d'un implanteur du type Van de Graaf (4 MeV d'énergie d'accélération maximale) pour générer dans le matériau des défauts, directement associés aux collisions entre les atomes incidents et les atomes des systèmes (dépôt/couche barrière/substrat) décrits précédemment. Les paramètres de réglage ont été déterminés à l'aide du logiciel SRIM® qui a permis la simulation de ces interactions et ainsi l'obtention des profils théoriques d'implantation.

Pour mieux appréhender les effets de l'implantation d'ions, nous avons implanté trois doses différentes, $d_1 = 5 \cdot 10^{15}$, $d_2 = 10^{16}$ et $d_3 = 2 \cdot 10^{16}$ $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$, avec une densité de courant de 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et une énergie de 760 KeV en évitant les risques de surchauffe à la surface de l'échantillon et ainsi prévenir la diffusion de l'espèce implantée.

La caractérisation mécanique a été réalisée à l'aide d'un appareil commercial d'indentation instrumentée de type Nano Indenter XP® (*Nano Instruments Inc., Oak Ridge, Tennessee, USA*). Trois géométries différentes d'indenteur ont été aussi employées : l'indenteur Berkovich et deux indenteurs sphéro-coniques avec des rayons de pointe $R = 5 \mu\text{m}$ et $R = 50 \mu\text{m}$. La réponse ainsi étudiée n'est plus simplement relative aux propriétés de la couche biocéramique, mais plus globalement aux propriétés des systèmes multicouches (dépôt Ha/TiN/substrat). En travaillant avec différents rapports R/e (avec e , l'épaisseur de la couche), nous avons sondé différents volumes de matière, en mettant en évidence les caractéristiques de la couche (faible rapport R/e), puis du système multicouche (R/e grand) en fonction des conditions d'implantation.

Pour caractériser le comportement mécanique des couches d'une façon dynamique, des essais de rayure ont été réalisés en utilisant les géométries sphériques utilisées lors des essais d'indentation. Le but de ces essais est de définir, en sollicitation dynamique, les transitions de comportement, en particulier les transitions de type ductile/fragile, associées à des mécanismes de fissuration dans les couches biocéramiques ou au niveau de l'interface (écaillage, délamination) elles-mêmes dues à des problèmes d'adhésion des couches. Plus généralement, ces essais de rayure à charge croissante et vitesse constante permettent d'appréhender simplement le comportement à

l'usure des surfaces et surtout de comparer différentes surfaces en termes de résistance à l'usure par des essais. Une méthodologie basée sur le lissage et les régressions de courbes a été spécialement développée pour systématiser l'analyse complexe de ces résultats. En effet, les courbes (force-enfoncement) enregistrées lors des essais de rayure sont affectées par la rugosité de la surface rayée ainsi que par l'hétérogénéité de la matière étudiée. Ces essais ont permis de mettre en évidence des changements au niveau des micromécanismes d'usure des couches biocéramiques en fonction de la dose d'implantation.

Avec les traitements d'ions, d'autres modifications notamment celles des propriétés physico-chimiques des couches sont également observables. Avec l'augmentation de la dose d'implantation la cristallinité des couches évolue. Pour évaluer ces changements, des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD) ont été réalisées en utilisant une anode de cuivre ($\lambda = 0,154$ nm), sur une plage angulaire variant entre 25 et 55°. Ces résultats ont permis de mettre en évidence la formation d'une phase amorphe lors du traitement d'ions. Ces résultats de diffraction couplés à d'autres techniques comme, par exemple, la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT), ont montré que l'hydroxyapatite était toujours présente, malgré un certain niveau d'amorphisation de la couche. L'évolution de la stoechiométrie de ces couches a également été suivie.

L'hydroxyapatite cristalline présente normalement une valeur du rapport stœchiométrique Ca/P égale à 1,67. Dans cette étude, nous avons déterminé l'évolution du rapport Ca/P à l'aide de deux techniques d'analyses : (i) des mesures de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et (ii) des mesures d'énergie dispersives des rayons X (EDX) couplées à la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sous vide partiel. La valeur du rapport Ca/P obtenue par cette technique varie entre 1,6 et 1,7 pour les diverses doses d'implantation. Ces valeurs expérimentales sont proches des valeurs attendues, et elles demeurent presque constantes en fonction des conditions d'implantation. D'autres grandeurs comme la densité des couches ont pu être également estimées en utilisant des mesures RBS couplées aux mesures expérimentales d'épaisseur des couches par coupes transverses réalisées en microscopie électronique à balayage sur les échantillons déposés sur substrat silicium. L'analyse des spectres RBS permet d'obtenir la valeur de la densité superficielle ρ_s exprimée en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette grandeur est égale au produit de la densité volumique ρ_v par l'épaisseur de la couche, e .

L'hétérogénéité initiale des couches biocéramiques après dépôt PLD, principalement associée à la distribution de porosité à travers l'épaisseur, permet d'imaginer que la distribution des ions après implantation soit très différente de celle déduite des simulations numériques obtenues à l'aide du logiciel SRIM®. Pour localiser les ions implantés au sein de la couche biocéramique, nous avons réalisé des implantations à l'aide d'un isotope radioactif, ^{15}N . La distribution des ions en fonction de la dose a pu être déterminée expérimentalement par des techniques d'analyse par réaction nucléaire (NRA). Le profil de concentration est classique, et peut être modélisé en première approximation par une fonction pic de type Gram-Charlier. L'aire sous les courbes expérimentales de concentration est directement reliée à la dose d'implantation.

Bien que travaillant à haute énergie et avec des espèces de faible masse (azote), des changements de topographie ont été mis en évidence à l'aide des techniques de microscopie

électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). Nous avons pu obtenir, une diminution de la rugosité dans certaines conditions d'implantation. Les techniques expérimentales, la méthodologie de dépôt et implantation ionique ainsi que leur validation sont décrites dans le chapitre 2.

Pour mettre en évidence les interactions entre les cellules osseuses et les couches biocéramiques en fonction de la dose d'implantation, nous avons fait réaliser des essais de dissolution en milieu biologique pendant quatre jours à l'IS2M. Ces résultats seront discutés dans les chapitres 3 et 4.

A travers ce travail, nous avons tenté de répondre à un certain nombre de questions, relatives aux transformations structurales des couches biocéramiques lors d'un traitement par implantation ionique à haute énergie. L'évolution des propriétés mécaniques mesurées par indentation et par essais de rayure montrent les effets bénéfiques du traitement par implantation d'ions, à la fois sur les propriétés intrinsèques des couches biocéramiques (augmentation de la raideur et de la dureté des couches, homogénéisation des propriétés) mais aussi sur les propriétés de l'interface. La conséquence directe de ces améliorations des propriétés mécaniques réside dans une meilleure résistance à l'usure des couches biocéramiques. Ces résultats d'essais réalisés à sec et à température ambiante (25°C) à des échelles micrométriques sont encourageants et doivent être confirmés par des essais d'usure à l'échelle macroscopique, notamment des essais d'usure en micro débattement en milieu liquide et à température du corps ($T = 37^{\circ}\text{C}$). Lors du traitement par implantation, nous avons mis en évidence des phénomènes d'amorphisation et une réduction de la taille des zones cristallines, associée à une redistribution de la porosité à travers l'épaisseur. Ces différentes transformations structurales conduisent à de fortes variations de la topographie des surfaces des couches biocéramiques, en fonction de la dose. Toutefois, la composition chimique, décrite simplement par le rapport Ca/P reste quant à elle constante et indépendante de la dose. Les mesures par DRIFT confirment que les couches contiennent toujours de l'hydroxyapatite. On observe, cependant, une diffusion au niveau de l'interface couche biocéramique/substrat, reliée aux cascades de collisions. Les mesures de RBS couplées à des observations MEB en coupe des couches biocéramiques ont permis de déterminer une valeur de densité moyenne des couches avant implantation, d'environ $2,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Cette valeur de densité moyenne a été utilisée pour les simulations du procédé d'implantation à l'aide du logiciel SRIM ®. Les profils de concentration d'espèces implantées obtenues par NRA sont plus dispersés et situés plus profondément que les profils déduits de simulations SRIM ®. Enfin, nous avons mis en évidence l'existence d'une dose, conduisant à des propriétés mécaniques optimales. Des essais de croissance de cellules *in vitro* montrent que le traitement d'implantation ionique à cette dose favorise l'étalement et l'accrochage des cellules, en comparaison avec à la même surface non implantée mais également avec l'utilisation de doses plus importantes. D'autres expériences de croissance cellulaire réalisées avec des couches d'Ha d'épaisseur plus faible ($e = 400 \text{ nm}$) déposées sur un système TiN/Si et implantées à des énergies différentes ont montré une croissance favorable pour des traitements à basse énergie avec $E = 60 \text{ KeV}$.

Ce manuscrit est divisé en 5 parties. Dans le chapitre 1, nous présentons dans une première partie les notions de base relatives à la constitution, aux propriétés mécaniques et aux procédés de régénération de l'os. Dans une deuxième partie, nous présentons le procédé de revêtement par ablation laser pulsée (PLD), utilisé pour la réalisation des revêtements biocéramiques, en détaillant les caractéristiques du procédé employé ainsi que les paramètres importants, qui peuvent influencer les propriétés des revêtements. Finalement, nous montrons les aspects essentiels de la technique d'implantation ionique et son application potentielle sur les couches hydroxyapatite.

Dans le chapitre 2 nous présentons les paramètres de dépôt des échantillons, ainsi que les différentes techniques de caractérisation et d'analyse de surface qui doivent permettre la mise en évidence des effets du traitement par implantation ionique sur les propriétés des couches biocéramiques. Nous étudions les effets du bombardement ionique sur la topographie et la microstructure par des observations en microscopie optique, en microscopie électronique à balayage (MEB) et en microscopie à force atomique (AFM). Ces observations sont couplées aux mesures décrivant l'évolution de la microstructure des revêtements. Nous utilisons successivement des analyses par faisceau de particules (RBS et NRA), la technique de diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD), la spectroscopie d'énergie dispersive en rayons X couplée au microscope électronique à balayage et la spectroscopie d'absorption infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT). Enfin, avant d'étudier la réactivité cellulaire des surfaces des revêtements avant et après implantation ionique, nous caractériserons l'évolution des propriétés mécaniques à l'aide de technique d'indentation instrumentée, de type d'essais de nano dureté et de nanorayure avec l'utilisation de différentes géométries d'indenteurs (Berkovich, sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ et sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$).

Dans le chapitre 3, nous décrivons les principaux résultats déduits de ces différentes techniques d'analyse de surface, sur plusieurs échantillons TiO_3 , TiO_4 , SiO_2 et SiO_4 , possédant des épaisseurs différentes. Dans le cas des échantillons TiO_3 et TiO_4 , les revêtements Ha ont été déposés par PLD sur un revêtement de titane, préalablement revêtu d'une couche barrière de nitrure de titane. Les revêtements des échantillons SiO_2 et SiO_4 ont été réalisés sur un substrat silicium. Les énergies d'implantation ont été fixées pour obtenir des rapports R_p/e différents (avec R_p parcours moyen des ions et e , épaisseur du revêtement) pour mettre en évidence les effets de la présence de l'interface et plus généralement l'influence de la localisation de la distribution des ions dans le système (revêtement biocéramique - substrat). Pour les échantillons TiO_3 et TiO_4 , le paramètre important que nous avons fait varier, est la dose d'implantation. Finalement, les résultats associés aux modifications de topographie, de microstructure et de propriétés mécaniques sont corrélés aux observations déduite des essais en milieu biologique pendant quatre jours *in vitro* en présence de cellules ostéoblastiques humaines pour caractériser le comportement des couches avant et après implantation ionique en milieu biologique.

Dans le chapitre 4, une discussion des résultats expérimentaux est menée, avec un accent particulier sur l'interprétation des essais d'indentation instrumentée, que nous tentons de relier à la porosité des revêtements biocéramiques.

Dans le chapitre 5 nous présentons les conclusions et les perspectives futures.

Chapitre 1. Concepts préliminaires

Dans le cadre de cette étude, la connaissance de la régénération du tissu osseux, les caractéristiques de la matière osseuse et son interaction avec les matériaux prothétiques sont d'une importance fondamentale. Ce chapitre décrit les concepts de base nécessaires pour expliquer l'interaction milieu vivant / matériau prothétique et les caractéristiques du procédé de dépôt ainsi que leurs post traitements.

1.1. La Structure et les Propriétés de l'Os

1.1.1. La physiologie osseuse

Le squelette humain, constitué de 206 os (Figure 1.1 - Squelette humain), assure plusieurs fonctions importantes dans l'organisme : il opère comme charpente sur laquelle les muscles se fixent et protège certains organes vitaux, spécialement le système nerveux, les poumons dans la cage thoracique, le cerveau et le cœur [2].

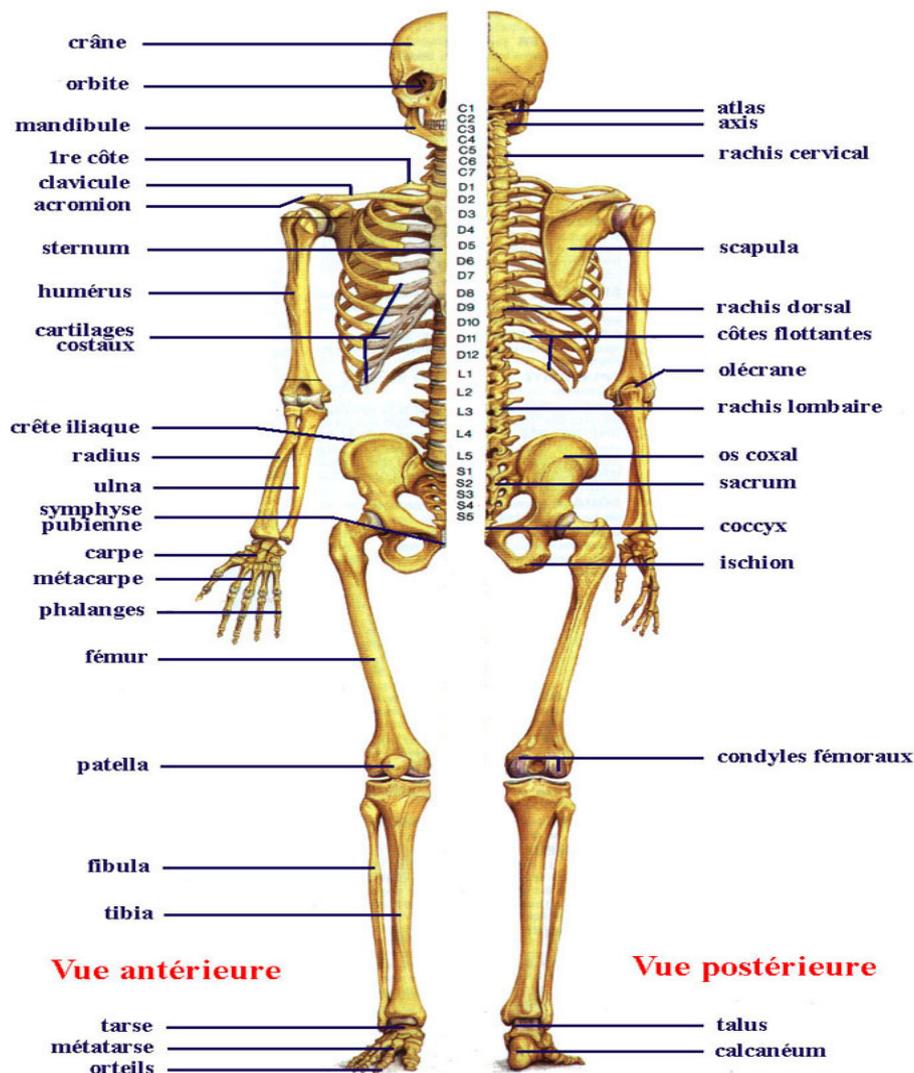


Figure 1.1 - Squelette humain

On distingue trois grands types d'os selon les rapports entre leurs dimensions : les os longs, les os plats et les os courts. Les éléments prothétiques concernent principalement les os longs, comme par exemple pour les prothèses de hanche, genou, etc. L'interaction entre ces éléments prothétiques et l'os va se passer dans une région très spécifique de la structure osseuse. Dans cette structure plusieurs organisations différentes peuvent être remarquées dans les os longs. L'axe longitudinal de l'os long est appelé diaphyse et les extrémités, épiphyses. Ces deux parties sont jointes par la métaphyse, également dénommée cartilage de croissance (Figure 1.2).

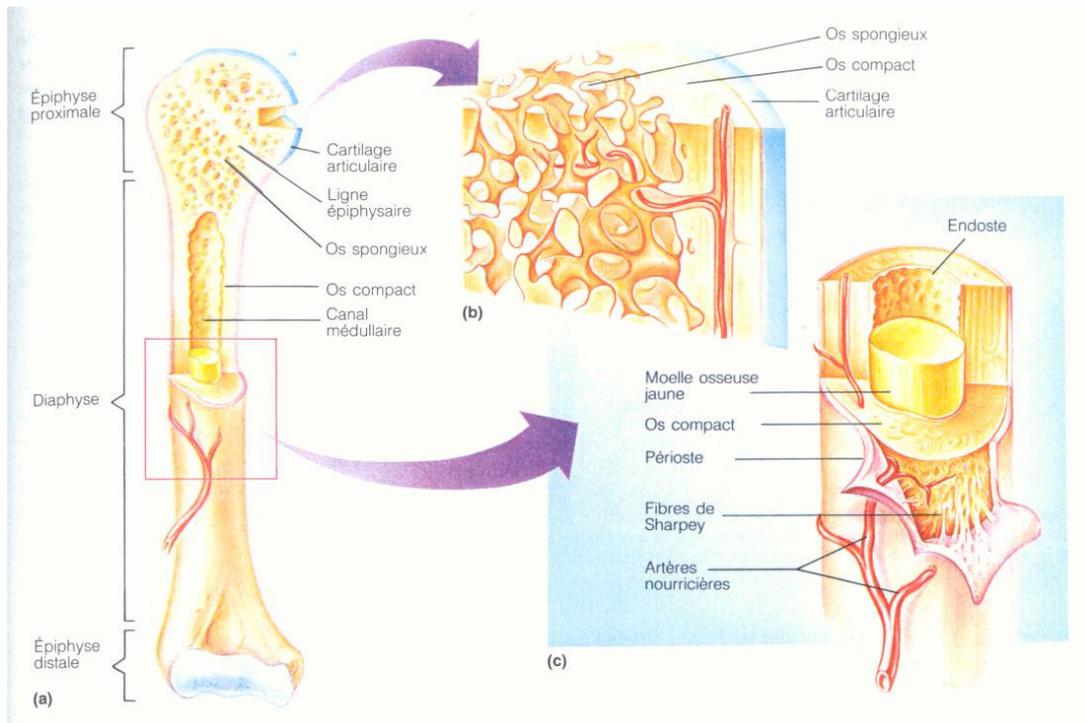


Figure 1.2 - Organisation des os longs.

La diaphyse, ou corps de l'os, est recouverte par une mince membrane conjonctive de 2 mm d'épaisseur, le périoste (*péri* = autour; *ostéo* = os), qui lui est intimement adhérent grâce à des vaisseaux sanguins et surtout à des faisceaux de fibres qui partent de sa face interne et s'enfoncent obliquement dans la matière osseuse (fibres de Sharpey). Le périoste a deux rôles principaux : il assure la nutrition de l'os par les nombreux vaisseaux sanguins et forme de la nouvelle matière osseuse sur sa face interne. Finalement, les épiphyses sont recouvertes d'une couche de cartilage hyalin qui forme comme une sorte d'enduit nacré, à surface très lisse et à contact fluidifié, dont le rôle est de faciliter les mouvements de l'articulation.

1.1.2. Les tissus osseux

L'étude des propriétés physiques, chimiques et mécaniques des tissus durs est très importante pour la détermination des paramètres quantitatifs nécessaires à la fabrication des implants. Les tissus durs, l'os et les dents, sont des composites organo-céramiques qui ont une microstructure très complexe.

Le tissu osseux est un tissu conjonctif dont les cellules sont dispersées dans une matrice extracellulaire minéralisée. Le tissu osseux se présente sous deux formes, une substance compacte et une substance spongieuse. La première, qui compose la diaphyse des os longs est dure et dense.

La substance spongieuse, moins dure, est constituée par des alvéoles communicantes et entre dans la composition des os courts, des os plats et des extrémités des os longs. La surface des os est toujours limitée par une couche de tissu compact. Les os plats et courts sont spongieux intérieurement. Les os longs sont spongieux uniquement aux extrémités (épiphyses). Leur partie moyenne (corps ou diaphyse) est creusée d'une cavité cylindrique (canal médullaire).

Dans le cadre de la mise en place des éléments prothétiques, la liaison avec les tissus osseux est réalisée dans l'os cortical et l'os spongieux suivant leur localisation. Une représentation schématique de l'os et une prothèse de hanche sont illustrées sur la Figure 1.3.

Un os comporte 6 types différents de tissus (Figure 1.3) :

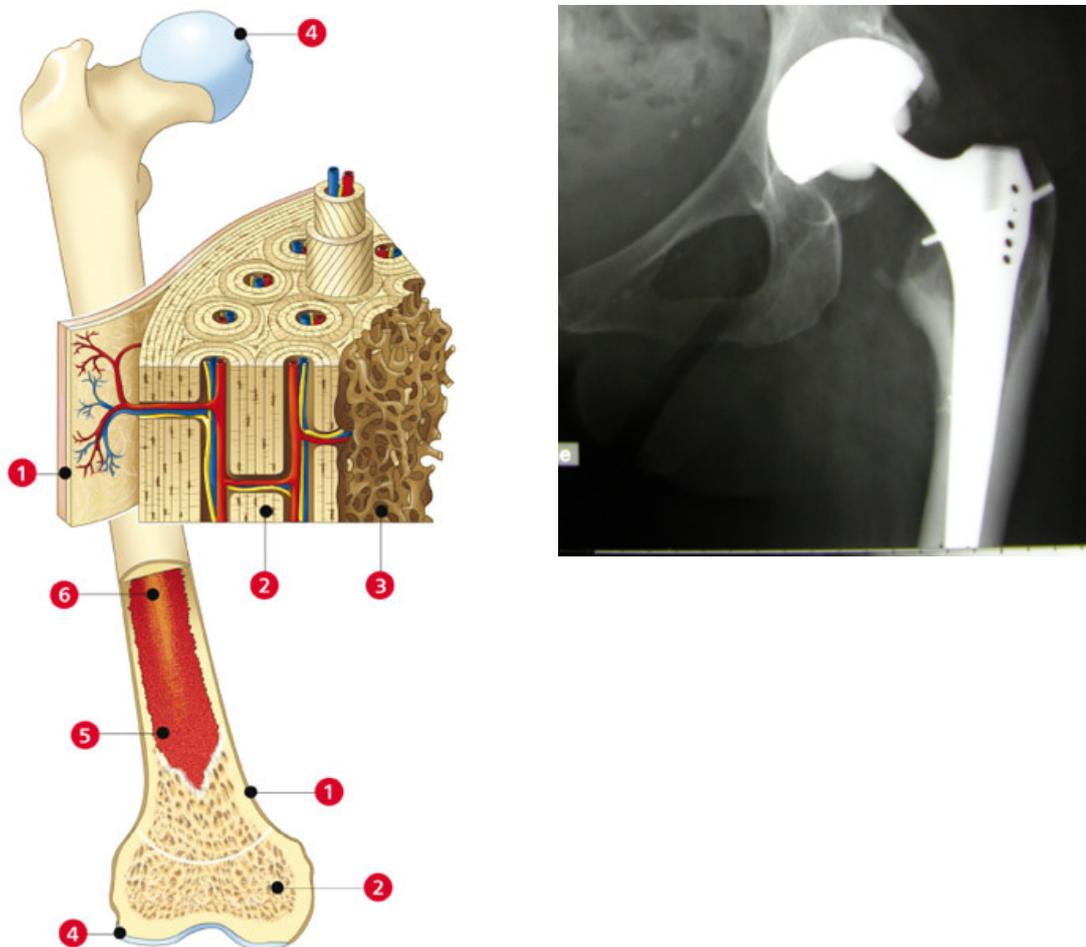


Figure 1.3 - (a) Vue d'un os en coupe longitudinale et (b) prothèse de hanche réalisée dans la substitution de la jonction fémur/os coxal.

[1] Le périoste est une membrane fibreuse qui recouvre les os, à l'exception des articulations. Elle est composée par:

- Une portion externe fibreuse dans laquelle les tendons et les ligaments sont insérés ;

- Une portion intermédiaire fibroélastique ;
- Une portion interne constituée d'ostéoblastes, qui permet la croissance et la cicatrisation [3-5].

[2] L'os compact, très dense et uniforme, est composé d'unités élémentaires cylindriques ou ostéons, constitués de lamelles juxtaposées comme dans un rouleau de papier.

[3] L'os spongieux ressemble à une éponge avec ses lamelles osseuses délimitant d'innombrables cavités.

[4] Le cartilage articulaire ou hyalin, qui recouvre les extrémités, apparaît au microscope comme une gelée rigide mais encore élastique.

[5] La moelle osseuse ou moelle rouge occupe toutes les cavités de l'os spongieux, produisant chaque jour 100 à 150 milliards de globules rouges et 1 à 30 milliards de globules blancs.

[6] La moelle jaune, masse graisseuse qui occupe le centre de la diaphyse des os longs chez l'adulte.

L'os compact est également dénommé os cortical, lamellaire ou haversien. Il présente une bonne résistance mécanique occasionnée par un espace conjonctif réduit à 5% du volume osseux et par l'alignement parallèle et régulier des lames de collagène. Cette structure est parcourue par un ensemble de canaux orientés selon l'axe de l'os. Chaque canal, appelé canal de Havers, est entouré par des lames osseuses concentriques. Ces canaux sont reliés entre eux par des canaux appelés « canaux de Volkmann » (Figure 1.4a). L'os compact se situe en périphérie des os et assure leur solidité [6].

L'os spongieux, aussi dénommé os trabéculaire ou réticulaire, présente une structure mécaniquement plus faible que l'os compact à cause de l'orientation aléatoire des fibres de collagène et à cause de son espace conjonctif beaucoup plus important, représentant 70 à 80% du volume osseux (Figures 1.3 et 1.4). Il est disposé de manière non concentrique autour des cavités et auréoles, remplies de moelle jaune ou rouge en fonction de la présence de tissu adipeux ou hématopoïétique. La paroi interne du canal médullaire est tapissée d'une couche d'os spongieux. Cette structure d'os constitue identiquement les épiphyses [6, 7].

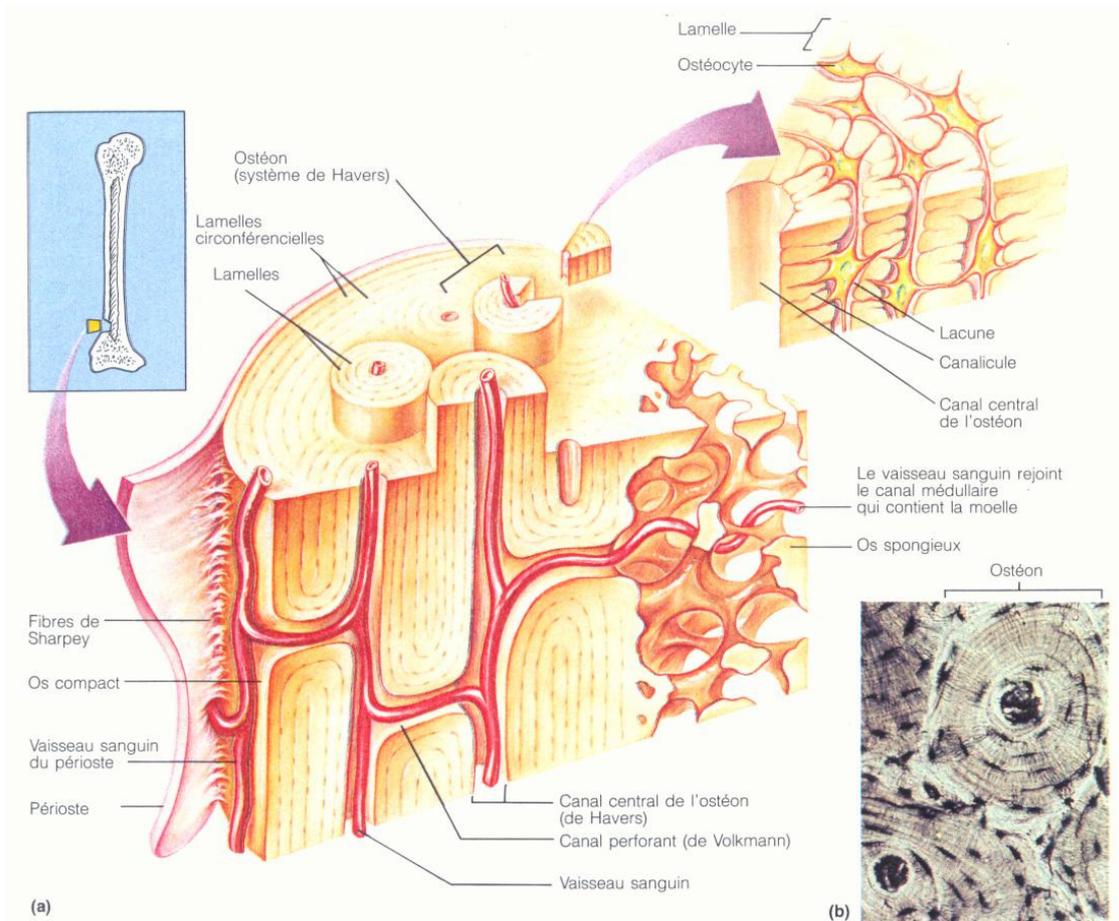


Figure 1.4 - (a) os compacte; (b) ostéon

a) L'organisation microscopique de l'os (ou histologie)

L'os est formé de cellules, de fibres de collagène et d'une substance fondamentale qui se charge de sels minéraux et surtout de calcium. Différentes cellules en garantissent la production, la réparation et l'entretien, puisque l'os est un organisme en constante évolution qui n'a pas une structure figée. Ces cellules maintiennent un équilibre entre la création et destruction de l'os [6] (Figure 1.5) :

- les cellules ostéoprogénitrices, sont des cellules souches capables de se différencier pour répondre aux besoins de l'os. Leur reproduction s'intensifie dans le cas de croissance ou de cicatrisation ;

- les ostéoblastes garantissent la mise en forme et la minéralisation de l'os. Ils sont les cellules conceptrices du tissu osseux et sont originaires de la différenciation des cellules ostéoprogénitrices, sous l'action de la protéine morphogénétique de l'os (abrégié par BMP pour *Bone Morphogenic Protein*). Les ostéoblastes, qui sont situés en dehors de la substance osseuse, élaborent le tissu ostéoïde qui sera minéralisé en 8 jours pour devenir un os. Ces cellules seront utilisées en culture *in vitro* pour évaluer l'influence de l'environnement sur leur survie (Fig. 1.6b) ;

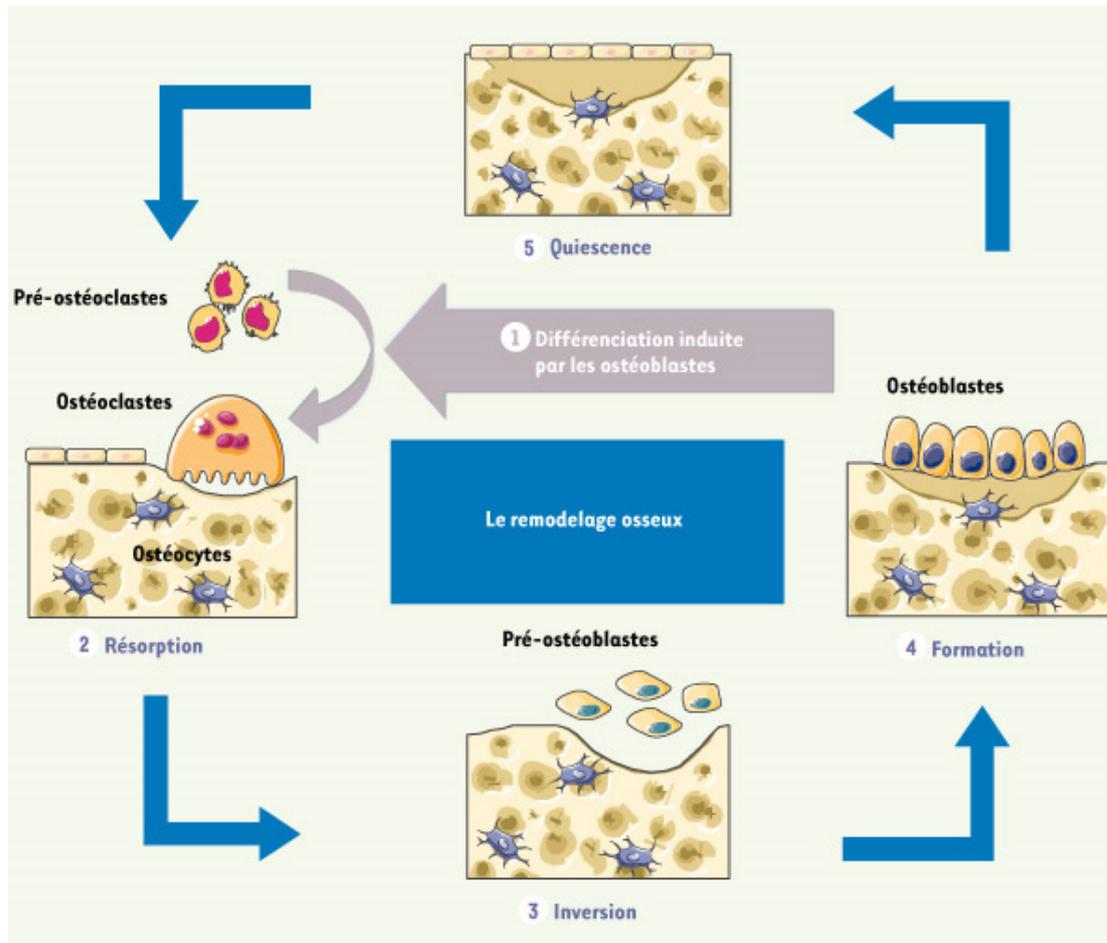


Figure 1.5 - Les cellules du tissu osseux.

- les ostéocytes sont des ostéoblastes différenciés et piégés dans la matrice osseuse après la minéralisation de l'ostéoïde (Figure 1.6a). Ils sont souvent disposés entre les lamelles osseuses, ou encore dans l'épaisseur même de celles-ci. Ces cellules possèdent des prolongements cytoplasmiques multiples, leur permettant ainsi d'élargir les surfaces d'échange, et donc d'intervenir dans la minéralisation osseuse [8] ;

- les ostéoclastes sont responsables de la dissolution de l'os. C'est le couple ostéoblaste/ostéoclaste qui régit l'équilibre entre la fabrication et la destruction de l'os (Fig. 1.6b). Ils contiennent plusieurs noyaux (puisque ils sont désignés cellules géantes multinuclées), comportent un grand nombre de vésicules, vacuoles et de lysosomes. Ce sont des cellules dérivant des macrophages mononucléaires ayant pour rôle d'assurer la résorption osseuse par la sécrétion d'enzymes et d'acides. Ceci conduira à la phagocytose des substances minérales et protidiques, grâce à leur activité hydrolytique. Les ostéoclastes sont situés en périphérie de l'os et ces cellules résorbent l'os minéralisé calcifié. Pour cela, ils transforment le pH du microenvironnement en libérant des protons par l'anhydrase carbonique. L'acidification du milieu va conduire à une dissolution de la phase minérale de l'os. Des enzymes vont postérieurement être libérées pour compléter la destruction le l'os (cf. Fig. 1.7). Pour illustrer, Leprêtre [2] a observé, dans ses études, l'action solubilisante de l'acide polycarboxylique seul, tel que l'acide citrique, sur l'hydroxyapatite.

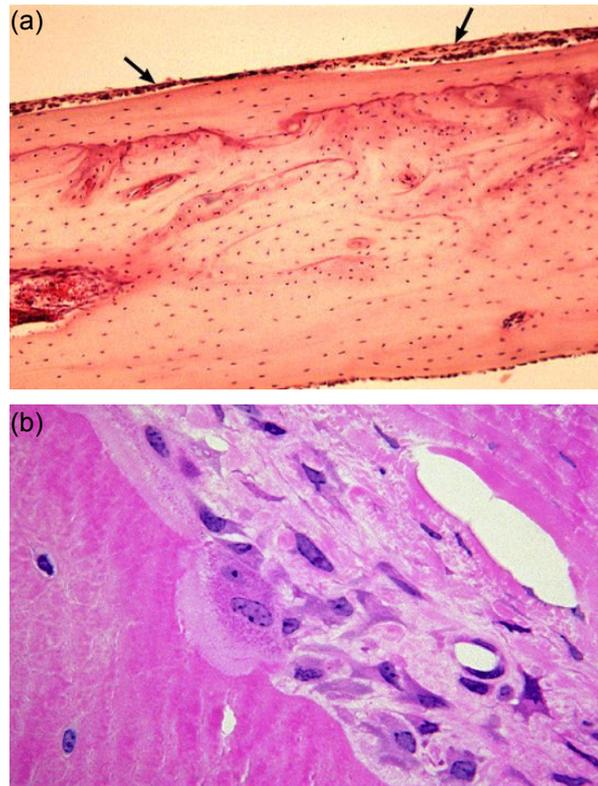


Figure 1.6 - Les ostéoblastes (mauves) dans le périoste à la surface d'os compact (a) et L'ostéoclaste créant une lacune (b).

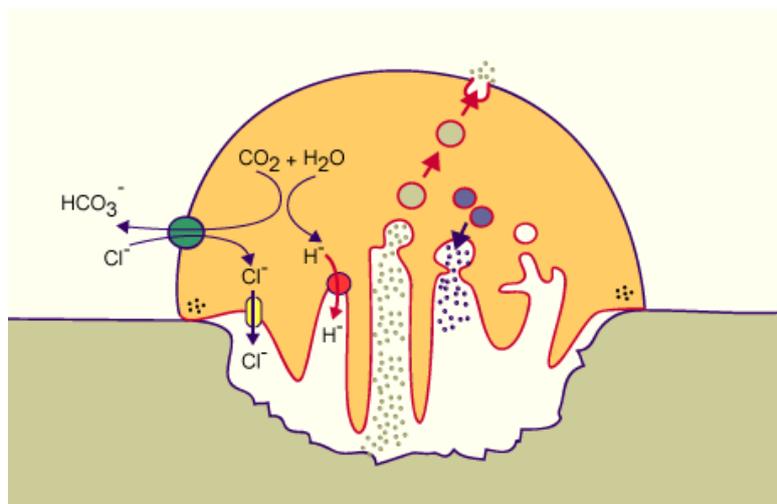


Figure 1.7 - Schématisation des échanges lors de l'ostéolyse par un ostéoclaste [2]

b) Cicatrisation osseuse

L'os dispose de la faculté de se régénérer et de se réparer suite à une fracture ou une lésion. Différents mécanismes vont permettre une réorganisation des cellules à l'origine de la re 11 on construction des parties lésées. De façon similaire, lors de l'implantation d'un l'élément prothétique dans le corps humain, la cicatrisation osseuse va se produire.

La consolidation s'effectue en plusieurs phases :

- initialement il y a la formation d'un hématome, qui, en s'organisant, va incorporer de nouveaux vaisseaux et unir les fragments osseux par un assemblage fibreux ;
- l'os dévitalisé va être résorbé par les ostéoclastes, facilitant son renouvellement. Ensuite, la solubilisation d'une partie de la matrice minérale va libérer du calcium ;
- la formation d'un cal gélatineux à partir de l'hématome, éliminant les tissus lésés, s'effectue au bout du 5^e jour ;
- au 10^e jour, les cellules reconstructrices de l'os prolifèrent et reforment l'ostéoïde.

Les fibres de collagènes déposées par les ostéoblastes vont être remplacées par des sels minéraux qui se déposent depuis les fluides biologiques. Dans un premier temps, la partie régénérée aura des dimensions plus importantes que l'os originellement fracturé à cause de la formation d'un cal osseux. Au fil du temps, avec l'interaction de cette nouvelle structure avec les cellules du corps humain, notamment les ostéoclastes, l'os réparé retrouve une dimension proche de sa taille d'origine.

c) « Cicatrisation » prothétique,

Dans les cas d'une prothèse implantée, la cicatrisation osseuse a lieu de façon similaire à celle observée dans le cas des fractures. La présence de couches de biomatériaux favorise le démarrage de la réponse osseuse en surface de la prothèse. Dans ses travaux, Goyenvalle *et al.* [1], réalisant la comparaison *in vivo* entre des prothèses de hanche sans et avec une couche biocéramique, ont remarqué que dans le cas des systèmes sans couche de matériaux biocéramiques, la repousse osseuse se réalise à partir de la structure osseuse dans le voisinage de la prothèse ; pour la prothèse revêtue, la repousse osseuse débutait à la surface des matériaux biocéramiques. Au bout de six mois, ils ont observé la présence d'un espace vide entre la prothèse non revêtue et l'os sous-jacent, tandis que la prothèse est recouverte d'une couche de matière osseuse adhérent à la surface. Leur étude confirme aussi l'idée qu'une couche de matériaux biocéramiques est seulement nécessaire pendant les premiers instants après la chirurgie d'implantation, dans le but d'induire une apparition rapide d'os à la surface de la prothèse. Après la complète ostéointégration des prothèses, la couche est remplacée par l'os compact.

Il est donc nécessaire de développer une technique capable de générer des couches minces de matériaux biocéramiques de façon reproductible et à échelle industrielle. La technique la plus utilisée dans le cadre de la réalisation de dépôts de matériaux biocéramiques est le dépôt par protection plasma. Cette technique consiste à projeter des particules du matériau que l'on souhaite déposer à travers un flux de gaz, normalement inerte, sous la forme d'un faisceau plasma. Ces particules surchauffées sont alors dirigées vers le substrat en générant un empilement de gouttes écrasées. Le principal problème de cette technique, dans le cadre de la déposition de matériaux biocéramiques, notamment l'hydroxyapatite, est la décomposition par la chaleur des matériaux déposés. D'autres techniques de dépôt peuvent être utilisées dans le cadre de la création d'un système couche/matériaux biocéramiques comme par exemple les techniques par ablation laser pulsé (*Pulsed Laser Deposition*). Les techniques de dépôt par ablation laser pulsée présentent en plusieurs avantages. Le déplacement des atomes de la cible est produit par l'énergie incidente sur la surface de la cible via un laser pulsé dans le domaine des ultraviolets (UV). A l'inverse des ions et des électrons,

les faisceaux laser sont beaucoup plus faciles à transporter et à manipuler. Le domaine dynamique des pressions de dépôt est plus large par rapport à n'importe quel processus de dépôt car l'interaction des photons laser avec les espèces en phase gazeuse est relativement faible. Un excellent couplage de l'énergie en surface est obtenu aux longueurs d'ondes inférieures à 250 nm pour pratiquement tous les matériaux qui absorbent la radiation laser par un processus linéaire ou non linéaire.

Le processus de vaporisation congruente (caractéristiques clé du PLD) permet de reproduire la composition de la cible (la stœchiométrie) sous des conditions adéquates sur un substrat, même dans le cas de matériaux à composition chimique complexe.

La méthode PLD possède une adaptabilité primordiale. Ainsi, l'interaction faisceau-cible est relativement indépendante des autres paramètres du système, comme, par exemple, la pression du gaz environnant ou l'assemblage des électrodes.

Les confinements de l'interaction laser-cible et des produits d'évaporation assurent à la méthode PLD la propreté du processus. Le plasma laser, très confiné, se propage de manière quasi-unidirectionnelle, perpendiculairement à la surface. Au contraire, dans les processus de dépôt par pulvérisation, le plasma a tendance à entrer en contact avec toutes les surfaces de l'intérieur de la chambre, ce qui peut générer des produits de contamination dans le film. La pression du gaz, la densité d'énergie laser et d'autres paramètres sont bien découplés. Ainsi le processus autorise une tolérance sur le réglage des paramètres.

Les propriétés du film sont affectées positivement par le transfert d'énergie à travers les espèces du plasma dirigées vers le substrat. D'ailleurs, le bombardement du substrat par les espèces énergétiques qui accompagnent ce transfert conduit à la création de films très adhérents.

Il est simple de réaliser différentes cibles permettant d'obtenir des multicouches. Virtuellement, n'importe quel type de matériau peut être évaporé, ce qui amène à la possibilité de déposer des multicouches indépendamment de leurs propriétés électriques, des supraconducteurs jusqu'aux isolants.

La méthode PLD présente néanmoins un désavantage important qui limite encore son développement commercial. L'apparition d'agrégats micrométriques (voire nanométrique) ou de gouttelettes [9] dans la microstructure du film réduit le domaine d'application, particulièrement en microélectronique qui exige des couches très uniformes et très lisses. La raison de la formation de ces particules n'est pas très évidente et il existe plusieurs hypothèses et modèles qui décrivent leur apparition. On dit qu'elles proviennent principalement de l'expulsion en phase liquide du matériau de la cible. (cf. paragraphe 2.1.2)

1.2. Dépôt Laser Pulsé (*Pulsed Laser Deposition, PLD*)

Le dépôt laser pulsé (PLD) se présente comme une technologie indispensable pour la croissance des couches minces [10]. En principe, en PLD, un faisceau laser de très courte durée d'impulsion (20-30 ns), et de forte intensité, liquéfie et vaporise sous vide (ou dans une atmosphère gazeuse à basse pression) la surface d'une cible (en général solide). Le matériau évaporé est conduit et collecté sur un substrat au moyen d'un plasma. L'énergie électromagnétique laser absorbée par la

surface est d'abord convertie en énergie d'excitation électronique et ensuite en énergie thermique, chimique ou même mécanique, qui génère l'évaporation, l'ablation, l'excitation, la formation du plasma et l'exfoliation. Les évaporats forment le plasma qui est constitué d'un mélange d'espèces énergétiques incluant des atomes, des molécules, des électrons, des ions, des clusters, des particules micrométriques solides et des globules fondues. Pour les composés multiéléments comme les supraconducteurs de haute température, les matériaux ferroélectriques et électro-optiques, le PLD est très efficace.

1.2.1. Interaction Laser-Solide

Quand un matériau solide est irradié par un faisceau laser, une série de phénomènes physiques se manifeste. Ces phénomènes sont dépendants de la longueur d'onde, de la densité de puissance, de la durée de l'impulsion et des propriétés du solide. L'interaction laser-solide est exprimée par des grandeurs caractéristiques du matériau qui dépendent de la longueur d'onde du faisceau incident. Les milieux physiques réels sont optiquement absorbants. La caractéristique d'un milieu absorbant est liée à la densité des porteurs de charge libre du milieu. Le rayonnement électromagnétique est absorbé par les porteurs de charge qui gagnent ainsi de l'énergie [11].

Quand un faisceau laser de haute intensité irradie la surface d'une cible composée d'un matériau solide, l'absorption des photons peut provoquer la fusion et la vaporisation locale de la cible.

Le phénomène qui produit un nuage de substance de composition complexe, à proximité de la surface de la cible (photons, électrons, ions, atomes, molécules, clusters ou encore microparticules liquides ou solides) a été désigné « ablation laser ». Le nuage de substance vaporisée possède les caractéristiques d'un plasma et est dénommé le plasma généré par le laser. Après création, le plasma développe son expansion dans le milieu où se produit l'irradiation. Les diverses espèces dans le plasma atteignent les niveaux d'énergie thermique et cinétique en se déplaçant vers le substrat où elles sont collectées sous forme de matière condensée.

L'expulsion du matériau de la cible s'effectue hors équilibre thermodynamique et peut être associée à des mécaniques thermiques et non-thermiques.

L'ablation laser se classe, en fonction du mécanisme physique prépondérant, comme :

- Ablation thermique (pyrolytique) : quand le chauffage induit par le rayonnement laser et la vaporisation thermique sont prépondérants aux mécanismes d'excitation ;
- Ablation photophysique lorsque les excitations non-thermiques agissent directement sur le taux d'ablation (paires électron-trou, espèces excitées électroniquement qui quittent la cible avant que l'énergie ne soit transférée) ;
- Ablation photochimique (photolitique) quand nous produisons la rupture des liaisons chimiques par leur photodissociation directe ou par le transfert indirect d'énergie *via* les défauts, les impuretés, etc ...

Des densités de puissance considérables et des durées d'impulsion laser courtes induisent l'ablation congruente de petits volumes de matériaux. Ceci explique l'avantage majeur de la méthode PLD, à savoir la conservation de la stœchiométrie.

Dans le cas d'un chauffage laser à l'équilibre ou quasi-équilibre, la surface de la cible est fondue et vaporisée par un processus analogue à l'évaporation thermique conventionnelle. Les concentrations relatives des espèces abandonnant la cible diffèrent significativement de celles de la cible. Les composants à hautes pressions de vapeur quittent la cible avant ceux à pression de vapeur plus basse.

Pour les matériaux uni-composants, les termes d'ablation congruente et non-congruente n'ont plus de signification. La matière évaporée est fortement excitée et ionisée et constitue un plasma très dense. Ce plasma a des temps de formation courts et son interaction avec le faisceau laser qui le génère ne peut pas être omise. L'avantage réside dans le fait que, après cette interaction, le plasma est alimenté par l'énergie (fournie par l'interaction plasma-faisceau laser), en agissant comme un filtre entre la radiation laser et la cible. L'inconvénient est que, dans la plupart des cas, le rayonnement laser incident est puissamment absorbé par le plasma et, ensuite l'énergie du faisceau qui aboutit à la cible diminue intensément.

Le choix des paramètres laser adéquats a une grande importance, puisque ces paramètres déterminent le type et les concentrations relatives des espèces qui partent de la surface de la cible, de leur degré d'ionisation et de leur distribution spatiale et temporelle.

1.2.2. Évolution du PLD et application au dépôt d'hydroxyapatite

Immédiatement après la construction du premier laser à rubis de grande puissance, les recherches sur l'interaction des faisceaux laser intenses avec les matériaux solides [12, 13], liquides [14] et gazeux [15] ont pris une grande ampleur. La facilité que le laser présentait pour vaporiser d'autres matériaux suggérait que cette technique pourrait être employée dans la création des couches minces, hypothèse démontrée par Smith et Turner [16] en 1965. L'obtention de films de très bonne qualité de matériaux supraconducteurs de température critique importante par Venkatesan [17], en 1987 constitue la consécration définitive du PLD comme technique de dépôt flexible, simple et relativement peu coûteuse.

Actuellement, le PLD est utilisé pour le dépôt de différents types de matériaux simples, comme les métaux et les oxydes binaires, et complexe, comme les matériaux multicomposants à stœchiométrie complexe.

Des films biocéramiques comme l'hydroxyapatite (Ha) [11, 18, 19] et d'autres phosphates de calcium (CaP) ont été obtenus avec succès par PLD. Le contrôle de la composition en fonction de l'épaisseur est une caractéristique unique qui pourrait faire du PLD une technique plus compétitive que la technique classique de la torche plasma couramment employée [20].

Les principales étapes du processus PLD sont les suivantes (Figure 1.8) :

1. L'irradiation de la cible suivie de la vaporisation du matériau et de la génération d'un plasma ;
2. Le développement et l'expansion du plasma ;
3. La collecte du matériau vaporisé par sa condensation sur le substrat.

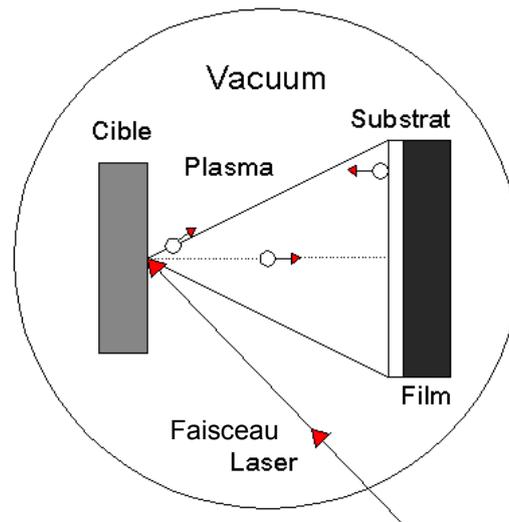


Figure 1.8 - Représentation schématique de la technique PLD [21].

Il existe trois types principaux de mode de croissance illustrés sur la Figure 1.9. Le premier mode de croissance par îlots (ou 3D), est caractérisé par la formation de petits germes qui s'étendent pour former une couche continue. Ce mode de dépôt est favorisé lorsque les atomes du matériau déposé sont plus liés entre eux qu'avec les atomes du substrat. Le deuxième mode, appelé bidimensionnel (2D), est favorisé quand l'énergie de liaison entre les atomes est inférieure à l'énergie de liaison entre la couche et le substrat. Et le troisième type, est un mode mixte entre les deux premiers.

Les interactions des éléments qui composent le plasma avec le substrat sont diverses. Le flux des atomes qui arrivent sur le substrat, en fonction des paramètres de dépôt, causent des interactions soit avec la surface, soit avec des clusters atomiques formés plus tôt. Les atomes peuvent par la suite diffuser à l'intérieur du substrat ou dans les surfaces des clusters, rencontrer d'autres atomes libres et former de nouveaux clusters stationnaires ou mobiles, s'accrocher à des clusters déjà existants et rester sur la surface du substrat.

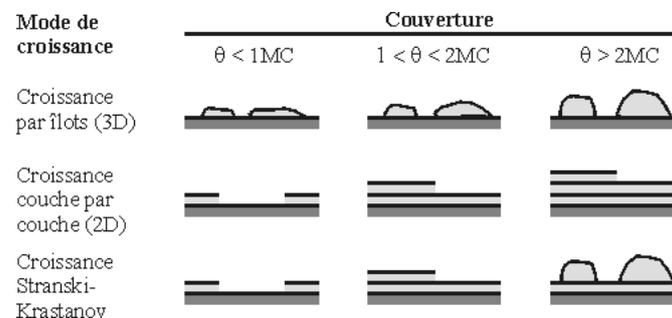


Figure 1.9 - Schémas des trois principaux modes de croissance de couche mince. [22]

1.2.3. Application du PLD aux dépôts d'hydroxyapatite

L'avantage le plus important est l'aptitude à déposer des films d'hydroxyapatite purs, cristallins et stœchiométriques et la flexibilité quant au contrôle de la phase, de la cristallinité et de la composition chimique des autres biocéramiques de phosphates de calcium. La technique de dépôt laser pulsé a connu un développement continu et bien soutenu pour les matériaux de structure complexe. C'est le cas de l'Ha pour laquelle le PLD offre de nombreux avantages par rapport aux autres techniques de dépôt. En effet, ces caractéristiques influencent la biorésorbabilité de ces biocéramiques et le PLD peut être utilisé pour déposer *in situ* des structures pour des applications particulières.

Les principaux substrats utilisés sont le titane et ses alliages. Les paramètres les plus importants qui déterminent la composition chimique et la phase des couches minces à partir de cibles d'Ha sont la température du substrat et l'atmosphère environnante. Pour les applications médicales, l'identification des phases des films et leur cristallinité est primordiale. Les analyses structurales montrent que les dépôts réalisés à des températures inférieures à 400°C sont amorphes, quelle que soit l'atmosphère. Au-dessus de 400°C, en général, les films sont soit amorphes, soit cristallins, en fonction du type de gaz utilisé et de la pression dans la chambre. Les matériaux utilisés pour le dépôt PLD sont biocompatibles et possèdent des propriétés physiques proches de celles de l'Ha. (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 - Quelques propriétés physiques de l'Ha et du Ti [11]

Paramètre	Ha	Ti
Densité (g cm ⁻³)	3,15	4,51
Module d'Young (GPa)	90	115
Dureté Knoop (Kgf/mm ²)	3450	4000
Résistance de traction (MPa)	120	340
Coefficient d'expansion thermique (x10 ⁻⁶ K)	11	10
Point de fusion (°C)	1660	1668
Chaleur spécifique (cal g ⁻¹ K ⁻¹)	0,15	0,13
Conductivité thermique (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	0,01	0,2

Dans ses travaux, Cottel [23] définissait les conditions physiques de dépôt de phases particulières de phosphate de calcium en utilisant un laser à excimère KrF. Il rapporte que pour produire des couches minces cristallines, des gaz réactifs doivent être utilisés. Pour obtenir l'hydroxyapatite (composé hydroxylé), l'introduction de vapeurs d'eau dans l'atmosphère est nécessaire au succès du dépôt. La température du substrat a aussi un effet sur la formation des phases cristallines. L'étude de Cottel démontre qu'il est clairement possible de déposer par PLD des phases distinctes de phosphate de calcium d'une façon simple par variation des paramètres de dépôt. Néanmoins, le dépôt de phosphates de calcium autres que l'hydroxyapatite n'a pas besoin du changement de cible.

Torrisi [24] a réalisé des dépôts d'Ha en utilisant un laser à rubis sous vide sur des substrats de Ti maintenus à température ambiante. La stœchiométrie des dépôts est déterminée par la longueur d'onde du laser, la durée du pulse, et la densité énergétique. Une diminution de la longueur d'onde

conduit à la décroissance du seuil d'ablation et par conséquent la réduction du flux de matière. L'augmentation de l'énergie laser favorise la croissance colonnaire de la couche. Les résultats de Torrisi indiquent que le PLD est une méthode efficace de dépôt des couches minces d'Ha sur des substrats métalliques à des températures inférieures à 900°C. Pourtant, les propriétés des films déposés en utilisant un laser à excimère peuvent être différentes de celles de films obtenus avec un laser à rubis. Ce fait est dû à la différence de coefficient d'absorption de l'Ha à ces longueurs d'onde.

Selon Cottel [23, 25], la stœchiométrie des films déposés dans la plage de température (500-700°C) peut être restituée par dépôt dans un milieu environnant oxydant contenant de la vapeur d'eau. Alors, l'adhésion Ha/Ti peut être améliorée par l'augmentation de la température de dépôt et par la réduction des dimensions des grains. En fait, à 500°C la cristallinité des films augmente, mais malheureusement une quantité significative de matériau se décompose et le film devient non-stœchiométrique.

Il existe des résultats qui indiquent la formation de films d'hydroxyapatite cristallins avec une croissance orientée préférentiellement selon le plan cristallographique (300). Pour son obtention Singh *et al.* [26] ont réalisé des dépôts d'Ha dans une atmosphère d'argon mélangé à de la vapeur d'eau sur des substrats de Si, en utilisant un laser à excimère KrF*.

Jelinek *et al.* [27, 28] ont utilisé un laser à excimère KrF* pour réaliser des dépôts d'HA de caractéristiques structurales, compositionnelles et morphologiques dépendantes du mode de préparation de la cible et de la densité énergétique du faisceau laser ($3 \cdot 10^{-13} \text{ J.cm}^{-2}$). Les dépôts ont été créés sous vide, en présence de vapeur d'eau ou de mélanges argon/vapeur d'eau sur des substrats de Ti ou d'alliage TA6V maintenus à une température de 20-780°C.

Plus récemment, Blind *et al.* [18] ont optimisé les paramètres de production des couches Ha sur titane et TA6V, pour l'obtention d'une couche stœchiométrique et cristalline. Dans leur travail, ils ont réalisé le dépôt sur le substrat chauffé à environ 580 °C, dans une chambre à 0,4 mbar d'H₂O. Avec ces paramètres de dépôt, ils ont obtenu une couche adhérente, très cristallisée et avec le bon rapport de Ca/P.

On remarque plusieurs différences par rapport au niveau de température. La morphologie des films est plus homogène pour les dépôts à basses températures. En revanche, aux températures plus importantes, des hétérogénéités de surface sont observées, ce qui se manifeste par une rugosité plus importante. D'autre part, les films déposés avec une basse énergie laser sont moins rugueux. Généralement, la densité des gouttelettes est plus importante pour les films déposés sous vide que pour ceux déposés sous atmosphère gazeuse. Par ailleurs, la dureté des films augmente avec la température.

Morenza *et al.* [29] ont réalisé pour la première fois des dépôts d'Ha en utilisant une atmosphère contenant uniquement de la vapeur d'eau. Les films ont été testés du point de vue mécanique et malheureusement l'adhérence des films n'est pas satisfaisante. Ainsi, des études de dissolution et de phénomènes de résorption des couches d'hydroxyapatite ont été parallèlement rapportés [30].

Le Tableau 1.2 présente les principaux composés déshydratés dérivés de l'Ha pouvant se former pendant le processus de dépôt quelle que soit la cible.

Tableau 1.2 - Principaux composés déshydratés dérivés de l'Ha [11]

Acronyme	Composé	Dénomination
Ha	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hydroxyapatite (Ha)
OHA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$	Oxyhydroxyapatite
AO	$\text{Ca}_{10}\text{O}(\text{PO}_4)_6$	Oxyapatite
α -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (orthorhombique)	Phosphate tricalcique (phase α)
β -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (rhomboédrique)	Phosphate tricalcique (phase β)
TTCP	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$; $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	Phosphate tétracalcique
α -DCP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (orthorhombique)	Phosphate dicalcique (phase α)
β -DCP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (tétraogonale)	Phosphate dicalcique (phase β , Whitlockite)
-	CaO	Monoxyde de calcium

1.2.4. Equipement PLD

L'équipement nécessaire pour la méthode de dépôt pulsé (PLD) est composé de deux éléments : la source laser, utilisée pour l'irradiation de la cible, et la chambre de dépôt. L'un des avantages considérables de la méthode PLD est que, pour certains matériaux et certaines conditions expérimentales, nous pouvons générer des films de qualité équivalente à ceux produits par la méthode d'épithaxie utilisant des faisceaux moléculaires (MBE), pour laquelle le système technologique a un coût approximativement 10 fois supérieur. Un autre avantage notable de la méthode PLD est que la source d'énergie (le laser) est indépendante du système de dépôt.

a) Lasers

Usuellement, la technique PLD utilise une source d'énergie qui émet dans le domaine spectral 200-400 nm, puisque la majorité des matériaux absorbent fortement sur cet intervalle. Les coefficients d'absorption croissent avec la diminution de la longueur d'onde et provoquent une diminution de la profondeur de pénétration. La forte absorption conduit également à la décroissance du seuil d'ablation.

La majorité des travaux PLD réalisés jusqu'à présent a été ajustée sur l'utilisation de lasers à excimère et de laser Nd:YAG. Les lasers à excimère sont des lasers à gaz, alors que le Nd:YAG est un laser à milieu actif solide. L'émission fondamentale du Nd:YAG apparaît à 1064 nm. Sa fréquence de sortie peut être doublée (532 nm) en utilisant un cristal non linéaire. Afin de générer des radiations UV, le nouveau faisceau (532 nm) peut être associé avec le faisceau résiduel (1064 nm) ou doublé encore une fois [11].

Par rapport au Nd:YAG, les lasers à excimère émettent directement dans l'UV. Les systèmes à excimère peuvent offrir des taux de répétition de plusieurs centaines de Hertz pour des énergies d'environ 500 mJ/pulse. En conséquence, l'excimère est le laser usuellement retenu pour les travaux PLD.

b) Bases de l'excimère

Nous désignons par « excimère », la molécule métastable qui se forme dans un état électronique excité à partir d'un atome d'halogène et un atome de gaz inerte. Le rayonnement laser

dérive d'un gain obtenu dans un milieu moléculaire actif où l'émission stimulée se réalise entre un état électronique excité associé et un état répulsif ou faiblement associé de l'état électronique fondamental. La molécule d'excimère peut rapidement se dissocier (sur une durée de l'ordre d'une période vibrationnelle de $\sim 10^{-13}$ s) et émet un photon pendant la transition état excité/état fondamental, puisque l'état fondamental est répulsif. Le fort rapport entre la durée de vie à l'état excité et la durée de vie de l'état fondamental fait de l'excimère un milieu laser parfait, vu que l'inversion de population et ensuite le gain sont facilement obtenus.

Les molécules d'excimère se forment dans une association de gaz qui contient leurs composants. Les cinétiques et les réactions chimiques qui conduisent à sa formation sont complexes.

Après sa conception, l'excimère se détruira par émissions spontanées et désactivations par collisions en donnant une durée de vie moléculaire d'approximativement $\sim 2,5$ ns. Les énergies de sortie modérées de quelques centaines de mJ, à chaque pulse laser, imposent une densité de population de l'ordre de 10^{15} cm⁻³. L'élaboration des précurseurs ioniques et excités doit être suffisamment rapide pour générer les excimères (l'ordre 10^{23} cm⁻³s⁻¹). Puisque l'excimère est stabilisé par un troisième corps, les cinétiques rapides participant à la production des excimères ont besoins de pressions totales de gaz comprises entre 2 et 4 atm dans le volume de décharge. La densité des électrons, la densité de courant et la température électronique composent les autres paramètres de décharge.

c) Système de décharge

Le circuit de décharge électrique en avalanche est composé d'une série de condensateurs, de bobines et d'une paire d'électrodes. La décharge requiert des pics de puissance de 10^8 - 10^9 W délivrés dans la région de décharge. Cela peut se générer avec des énergies de 20-40 J stockées sur un temps de 20-50 ns. Nous comptons, dans un circuit de décharge, les événements suivants : les condensateurs de stockage sont chargés à ~ 40 kV, l'interrupteur du thyatron est commuté et l'énergie emmagasinée est transférée aux condensateurs de pics de puissance pendant approximativement 100 ns. Quand les condensateurs sont suffisamment chargés, l'énergie est transférée à la région de décharge sur une durée de 20-50 ns.

d) Caractéristiques du faisceau

Un faisceau laser uniforme et homogène est essentiel pour la réalisation des dépôts de bonne qualité. Les spots chauds et les variations d'uniformité devraient être évités. Ceci devient important lorsque nous travaillons avec des cibles multicomposantes. Une mauvaise qualité du faisceau peut produire des films non stœchiométriques et également la formation de gouttelettes indésirables. La qualité du faisceau d'un laser à excimère est strictement associée aux caractéristiques de la décharge. Avec des décharges homogènes dans le gaz, nous pouvons obtenir un faisceau de haute uniformité. Pour assurer l'homogénéité des décharges, le gaz du laser est pré-ionisé précédemment à la décharge générale. La pré-ionisation génère des électrons par ionisation partielle de la fusion de gaz avec l'irradiation UV qui occasionnera une densité électronique initiale. La lumière UV est reproduite par décharge à étincelles qui se déplace le long des électrodes. Cette méthode de pré-ionisation est résistante et presque tous les lasers à excimères à décharge électrique disponibles

commercialisent cette technologie. La profondeur de pénétration des photons UV est limitée puisque la lumière UV est fortement absorbée par le gaz du laser. La profondeur de pénétration des photons UV supprime certaines limitations pratiques dues aux dimensions de la section transversale d'un faisceau laser de sortie uniforme et homogène. La pré-ionisation aux rayons X se présente comme une méthode alternative. Cela conduit à des sections transversales de faisceau plus larges et une uniformité améliorée par l'augmentation de la profondeur de pénétration des rayons X. La pré-ionisation avec les rayons X nécessite la présence d'un générateur séparé pour l'alimentation du tube de rayons X. Un interrupteur de haute tension (thyatron) et un circuit de haute tension supplémentaire sont indispensables pour allumer le tube.

La qualité des électrodes de décharge représente un autre paramètre considérable pour les caractéristiques du faisceau. Leur construction en termes de géométrie et de composition de matériaux, est le facteur primordial déterminant la distribution spatiale à la sortie du laser. Les propriétés électriques des gaz d'excimères constituent une partie importante du circuit de décharge et doivent être pris en compte à la conception de la forme des électrodes. Des observations de ce type conduiront à une décharge efficace et un faisceau laser uniforme. Les formes des électrodes doivent être optimisées parce que les gaz d'excimères peuvent avoir des propriétés électriques très différentes. Des sections transversales à uniformité améliorée et à énergies de sortie plus élevées sont possibles avec des électrodes optimisées. L'usinage des électrodes est essentiel puisque la forme est très importante. Le profil du faisceau laser est un paramètre dynamique et il change légèrement dans le temps en fonction des conditions des électrodes de décharge.

e) Mélange de gaz

Le mélange de gaz pour les lasers à excimères inclut trois composants : un gaz rare (Xe, Kr), l'halogène (HCl, F₂) et un gaz tampon (Ne ou He). Le volume total du corps du laser varie entre 40-60 litres et il dépend de la dimension du laser et de l'énergie désirée. La pression d'utilisation est approximativement 3000 mbar et le volume total du gaz s'ajuste autour de 125-200 litres [11].

La durée de vie du gaz est dépendante de l'halogène utilisé et de la longueur d'onde fournie. Une diminution de la durée de vie du gaz est observée lorsque la longueur d'onde diminue. Cela se produit parce que la section efficace d'absorption des impuretés présentes dans la décharge croît avec l'augmentation de l'énergie des photons.

1.2.5. Optique en PLD

Après sa conception, le faisceau laser doit être dirigé et focalisé vers la chambre de dépôt. Différents éléments optiques sont utilisés pour coupler le faisceau à la cible : lentilles, diaphragmes, miroirs, fentes et fenêtres d'entrée du faisceau laser.

Tous ces éléments optiques doivent être gardés propres. Les empreintes, la poussière et les tâches interfèrent non seulement avec le faisceau, mais peuvent également causer des défauts permanents des éléments optiques eux-mêmes. La conception de l'optique pour les longueurs d'onde UV est délicate et très coûteuse. Parmi les éléments utilisés en PLD, les lentilles sont les plus importantes. La fonction principale d'une lentille est de collecter la radiation d'un point de la source

laser et de la focaliser sur un seul point de la cible en générant une densité d'énergie adaptée à l'ablation. La densité d'énergie (fluence) sur la cible, en PLD, est la grandeur la plus importante qui contrôle la stœchiométrie du film et sa qualité cristallographique.

Afin d'obtenir une énergie optimale après la collimation ou la focalisation il faut considérer les incohérences usuelles introduites par les lentilles. L'aberration de sphéricité est le plus dérangeant. Il se corrige par l'utilisation de diaphragmes ou d'autres dispositifs optiques.

Les miroirs sont utilisés pour dévier et conduire le faisceau laser dans l'espace selon les exigences. Les miroirs utilisés dans la méthode PLD sont des multicouches de matériaux diélectriques qui sont projetés pour obtenir une réflectivité désirée. Ces miroirs multicouches diélectriques peuvent présenter une réflectivité jusqu'à 99% à une longueur d'onde spécifique. La réflectivité dépend de la longueur d'onde.

Les fentes sont des dispositifs optiques qui décomposent le faisceau en deux ou plusieurs faisceaux distincts. Ils peuvent fractionner le faisceau en parties identiques ou disproportionnées du point de vue de l'énergie de sortie. Les fentes usuelles sont des plaques de verre fondu non revêtues. La transmission par un certain verre varie avec l'angle d'incidence et l'état de polarisation du faisceau. Une incidence inférieure à 20° est utilisée pour fournir une faible sensibilité aux changements.

Usuellement, des plaques de verre fondu revêtues sont utilisées. Les revêtements peuvent être métalliques ou diélectriques. La réflectivité de la plupart des fentes revêtues de diélectrique dépend de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence.

1.2.6. Chambre de dépôt

La chambre de dépôt est un composant déterminant du système PLD. Elle présente des entrées et des sorties normées, nécessaires pour tous les systèmes de vide : la sortie de pompage, l'entrée du gaz, les jauges de pression et les fenêtres de visualisation. Une chambre adaptée au PLD doit contenir des supports et dispositifs pour la cible, les substrats et l'entrée du faisceau.

Il existe plusieurs géométries de construction des enceintes : sphériques, cylindriques ou en croix. En PLD, la substance vaporisée est fortement pilotée en avant de la surface de la cible suivant sa normale. Le matériau déposé sur la fenêtre d'entrée du faisceau laser interagit avec le faisceau laser et peut aussi occasionner sa détérioration définitive.

Le fait que les systèmes de vide indispensables soient assez simples et peu coûteux assure un certain avantage du PLD par rapport aux autres techniques de dépôt de films. Un tel système de vide intègre les précautions relatives à la contamination par d'autres espèces chimiques. D'autre part, le milieu environnant ne doit pas contenir de vapeurs d'huile qui peuvent provenir du système de vide primaire (pompe rotative mécanique). Suivant le type de gaz pompé (par exemple oxygène), des systèmes résistants à la corrosion sont fondamentaux.

Généralement, le vide dans la chambre de dépôt s'établit par pompes de diffusion ou pompes turbo moléculaires. Usuellement, n'importe quel système de vide poussé peut être adapté à l'installation PLD. La Figure 1.10 schématise l'installation expérimentale PLD utilisée.

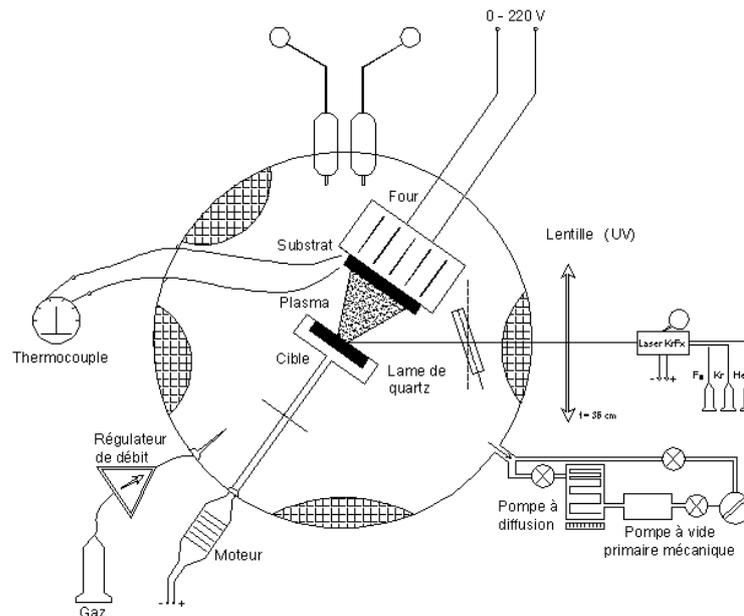


Figure 1.10 - Schéma de l'installation expérimentale PLD.

La source d'irradiation est un laser à excimère KrF* émettant des photons dans le domaine UV d'une longueur d'onde $\lambda = 248 \text{ nm}$ et la durée du pulse est $\tau \geq 20 \text{ ns}$.

L'enceinte de dépôt, en acier inoxydable, est couplée à un système de vide. Le système de vide est constitué d'une pompe à vide primaire mécanique et d'une pompe à diffusion. Pendant le dépôt, la cible est mise en rotation à une fréquence comprise entre 2 et 4 Hz qui assure le renouvellement du matériau pour l'ablation. De plus, par ce procédé nous évitons la perforation potentielle de la cible et la formation de cratères produits par un régime d'irradiation multipulse.

Le faisceau laser, de configuration rectangulaire, est focalisé sur la cible à travers une lentille à symétrie sphérique, sous un angle de 45° par rapport à la normale à la surface. La lentille est réalisée en fluorure de magnésium (MgF_2), matériau possédant un coefficient d'absorption très faible dans l'UV. La forme de la tâche focale sur la cible est une ellipse. Nous pouvons naturellement faire varier l'aire de l'ellipse en déplaçant la lentille et assurer aussi le contrôle efficace de la fluence laser.

La chambre de réaction permet l'insertion des gaz, inertes ou réactifs, qui assistent, ou participent à la synthèse des composés sur le substrat, jusqu'aux pressions maximales de 10^5 Pa . Les expérimentations pourraient s'effectuer à une pression statique ou dynamique des gaz dans l'enceinte. L'écoulement des gaz dans l'enceinte est contrôlé par un régulateur de débit. Le substrat peut être chauffé *in situ* aux températures comprises entre 20 et 800°C par un four électrique, résistif, de forme rectangulaire.

Avant le dépôt, le substrat est collé sur le four en utilisant une laque d'argent pour s'assurer que la température mesurée à la surface du substrat soit celle mesurée avec un thermocouple à la surface du four. L'élaboration de systèmes multicouches avec des épaisseurs différentes peut être obtenue en fonction du nombre de pulses laser. La valeur de l'épaisseur peut être simplement estimée en connaissant le nombre de pulses et le taux moyen de dépôt caractéristique du matériau.

Selon le PLD, beaucoup de paramètres influencent les propriétés du dépôt, la pression de l'enceinte et la température du substrat restent les paramètres critiques pour la synthèse de films de bonne qualité. Ces films seront ensuite mixés par implantation ionique pour améliorer leurs propriétés mécaniques et leur adhérence.

1.3. Implantation Ionique:

L'implantation ionique est une technique dans laquelle des atomes ou des molécules sont ionisés et accélérés par un champ ionique pour être implantés dans une cible. La coexistence de différentes espèces chimiques (non nécessairement en équilibre) et le transfert d'énergie des ions dans le solide provoquent des modifications de structure et/ou chimiques dans la matière. Les propriétés mécaniques, électriques, optiques et magnétiques en sont donc modifiées. Celles-ci sont fonction de la nature de la cible et des paramètres d'implantation (tension d'accélération, densité de courant, température de l'échantillon, etc.). L'énergie utilisée pour implanter un matériau se situe entre une dizaine de KeV jusqu'à quelques MeV [31, 32].

Quand un ion pénètre dans la cible, il va entrer en collision avec le noyau et les électrons des atomes de la matière. Lors de ces collisions, la particule incidente perd de l'énergie suivant deux mécanismes principaux :

- Le premier est lié aux collisions électroniques ; la particule transfère de l'énergie cinétique aux électrons en les éjectant des atomes du substrat ;
- Le second est lié aux collisions nucléaires ; l'énergie est transférée sous la forme d'énergie de translation des atomes du substrat. Ce processus est responsable du désordre du réseau cristallin à travers le déplacement des positions d'origine des atomes.

L'importance relative de ces deux mécanismes est fonction de l'énergie de la particule incidente et de son numéro atomique (Z). Le premier est plus important pour des énergies de l'ordre d'une centaine de KeV et des numéros atomiques faibles ($Z < 10$) alors que le second est plus important lors de l'utilisation de basses énergies (< 10 KeV) et des numéros atomiques élevés ($Z > 20$) [33]. Le déplacement important des atomes peut entraîner une cascade de collisions atomiques. Cette cascade sera responsable de l'apparition de lacunes, d'atomes interstitiels et d'autres types de défauts au sein du réseau cristallin. Le degré de désordre total et sa distribution dans la matière dépendent de plusieurs facteurs : (i) de l'espèce ionique, (ii) de la température du substrat pendant l'implantation ionique, (iii) de l'énergie des particules incidentes, (iv) de la dose totale de radiation et (v) des effets tunnel.

Les collisions électroniques, contrairement aux collisions nucléaires, ne dévient pas la trajectoire du projectile. Ces collisions sont responsables du ralentissement, principalement dans le cas d'ions légers à haute énergie. Le ralentissement dû aux collisions électroniques excite les atomes et sont responsables du réchauffement de l'échantillon pendant l'implantation ionique. Les atomes cibles sont excités durant un intervalle de temps très court et l'élévation de température est extrêmement localisée.

Il existe une grandeur appelée « pouvoir d'arrêt », $-dE/dx$, qui représente la perte énergétique des ions par unité de déplacement en profondeur. En simulant les interactions nucléaires et électroniques, il est possible d'estimer l'énergie perdue par collisions par l'équation suivante :

$$-\frac{dE}{dx} = N S(E) = N [S_n(E) + S_e(E)] \quad (1.1)$$

où E est l'énergie de l'ion, x représente la distance parcourue, N (at.cm^{-3}) est la concentration atomique, $S(E)$, $S_n(E)$ et $S_e(E)$ sont respectivement les sections efficaces totale, nucléaire et électronique du matériau implanté. Les valeurs de $S_n(E)$ et $S_e(E)$ sont indépendantes et peuvent être calculées par le modèle développé par Lindhard *et al.* [34]. Dudognon [35] présente dans son étude la simulation du pouvoir d'arrêt massique d'un ion de molybdène implanté dans le fer, réalisé avec le logiciel Srim ® [36, 37]. Cette simulation est représentée sur la Figure 1.11, où on peut observer la transition entre la région dominée par les freinages nucléaires ($S_n(E) > S_e(E)$) et électronique ($S_n(E) < S_e(E)$).

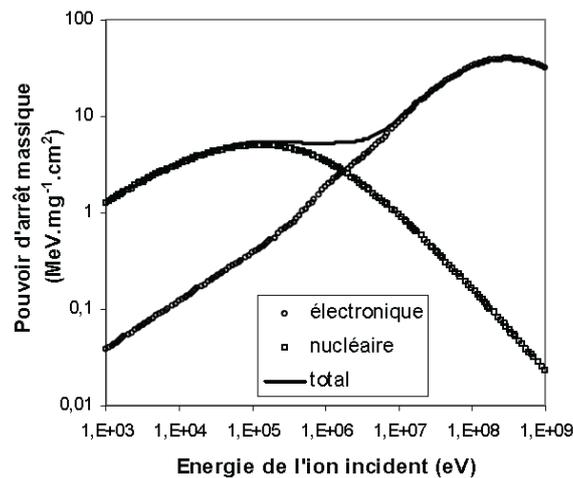


Figure 1.11 - Pouvoir d'arrêt massique du $^{98}\text{Mo}^+$ dans le fer pur (simulé par SRIM ® [36, 37]) [35].

Pour un matériau composé d'atomes différents, la somme pondérée des contributions des différents éléments du matériau est réalisée pour calculer la section efficace totale de ralentissement à travers l'équation suivante :

$$S(E) = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i \cdot S_i(E)}{\sum_i N_i \cdot M_i} \quad (1.2)$$

où N_i et M_i sont respectivement les concentrations et masses des atomes « i » de la cible et $S_i(E)$ la section efficace de ralentissement total des atomes « i ».

Les premières applications des ions énergisés (>100 KeV) sont apparues pour faire de la modification chimique ou structurale d'une sous-couche [38]. En effet, les traitements ioniques classiques avec des ions à basse énergie sont suffisants pour améliorer les propriétés macroscopiques de la couche superficielle. Avec le programme spatial américain (1960), les sources

d'ions ont évolué rapidement à cause de l'utilisation de l'implantation ionique en systèmes de propulsion. Très rapidement, ces types de faisceau ionique ont été utilisés pour modifier les caractéristiques de la surface des matériaux [39]. À partir de là, les études de l'implantation ionique ont été dirigées vers le processus chimique de dopage de semi-conducteurs [40-42], spécialement le silicium, à cause de son utilisation dans la fabrication d'équipements électroniques. Actuellement, 100% des semi-conducteurs modernes sont passés par des étapes d'implantation ionique.

L'implantation ionique peut être utilisée dans le cadre des études des modifications des matériaux métalliques, en particulier sur l'investigation de la réduction de corrosion et d'oxydation des métaux [38, 42]. Par exemple, dans l'industrie électronique, l'aluminium a été substitué par le cuivre dans la construction de dispositifs microélectroniques [42]. Pour que le cuivre devienne un matériau approprié pour ces systèmes, il est indispensable de réduire son taux d'oxydation et augmenter son adhésion métal/oxyde.

À la fin des années 1990 la modification de surface des biomatériaux par des faisceaux d'ions, a focalisé l'intérêt des ingénieurs, spécialisés dans les propriétés des surfaces [43, 44]. Au début de l'application de ces techniques ioniques pour les biomatériaux les processus nommés IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*) ont été mise en œuvre. Cette technique, moins coûteuse que l'implantation ionique à haute énergie, a comme principe de déposer et d'implanter à basse énergie simultanément. L'énergie du faisceau ionique varie de quelques dizaines à quelques milliers d'électronvolts [45]. Dans le cas de l'utilisation IBAD, les changements des couches se produisent progressivement et d'une manière continue suivant l'épaisseur de la couche au cours de sa croissance (Figure 1.12).

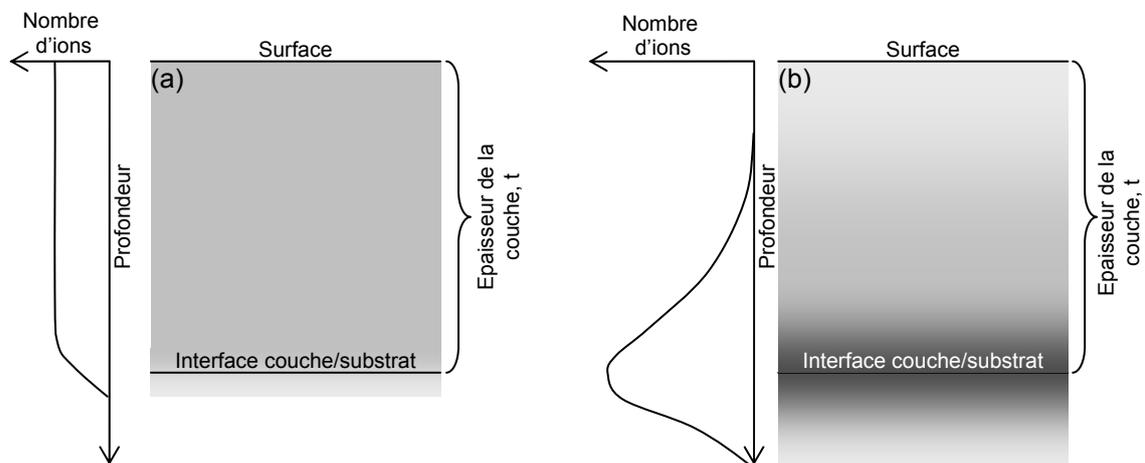


Figure 1.12 - Schéma des procédés de traitement IBAD (a) et d'implantation ionique à haute énergie (b).

Entre la fin des années 90 et début des années 2000 débute l'application des techniques ioniques à haute énergie à des biomatériaux [46, 47]. L'ordre de grandeur des énergies d'accélération employées dans cette technique est de quelques centaines de KeV à quelques MeV. L'objectif principal de l'utilisation de cette technique est de mélanger les atomes de l'interface entre le substrat et le dépôt, ce qui provoque l'amélioration de l'adhésion de la couche [48-50]. Les grandes énergies d'accélération employée reportent (effet tunnel) les interactions avec les éléments du matériau cible

en profondeur. La Figure 1.12 présente la différence entre la technique IBAD et l'implantation ionique à haute énergie. Sur ces images, la distribution des ions est uniforme dans le processus IBAD, car le dépôt et l'implantation se réalisent simultanément. En revanche, pour l'implantation à haute énergie, l'accélération initiale des ions est capable de les envoyer directement à l'interface.

1.3.1. Équipement d'implantation ionique

Pour les implantations ioniques de cette étude, le faisceau d'ions est généré à l'aide d'un implantateur du type Van de Graaff [51]. La Figure 1.13 montre une représentation schématique de l'implanteur utilisé [52]. Il est composé de trois parties principales : la source d'ions, l'électro-aimant de séparation et la chambre de collecte. La source d'ions est constituée d'une chambre graphite, d'une cathode en Tungstène (porté au même potentiel électrique que la chambre) et d'une anode portée à un potentiel positif par rapport à la cathode. Les positionnements de ces électrodes dans la chambre sont réalisés de telle façon que le volume du plasma dans la chambre d'ionisation soit maximum. La circulation d'électrons entre la cathode et l'anode ionise le gaz de l'élément à implanter sur le trajet. Les ions sont accélérés et dirigés vers les aimants de séparation magnétique par un champ électrique créé entre la source d'ions et la fente d'extraction. Dans cette étape, les particules chargées sont déviées différemment en fonction de leur masse.

À l'entrée de la chambre de collecte, un diaphragme permet de sélectionner les ions pour l'implantation. L'homogénéité de l'implantation est garantie par un système de balayage du faisceau d'ions à travers un système de lentilles magnétiques. La dose implantée est déterminée par l'intégrale du courant reçu par l'échantillon pendant l'implantation. Le substrat exposé au faisceau émet des électrons secondaires et des ions positifs, source d'erreur de la mesure de courant sur la cible d'implantation. Pour éviter cela, un repousseur d'électrons est placé devant la cible et est porté à un potentiel négatif par rapport à la masse (-170 V). La température de l'échantillon pendant l'implantation dépend directement des collisions électroniques. L'échauffement de l'échantillon peut provoquer la diffusion de l'espèce implantée mais aussi la recristallisation de l'échantillon. Pour éviter ceci, les porte-cibles sont réalisés en cuivre et refroidis continuellement pendant le processus d'implantation à l'aide d'un système cryogénique constitué d'un réservoir d'azote liquide [46, 51, 53, 54]. Cette température est mesurée par un thermocouple placé dans le porte-cible, proche de la surface, où est fixée la cible implantée. La chambre d'implantation est maintenue sous vide pendant le processus (entre $1,33 \cdot 10^{-4}$ et $6,66 \cdot 10^{-4}$ Pa).

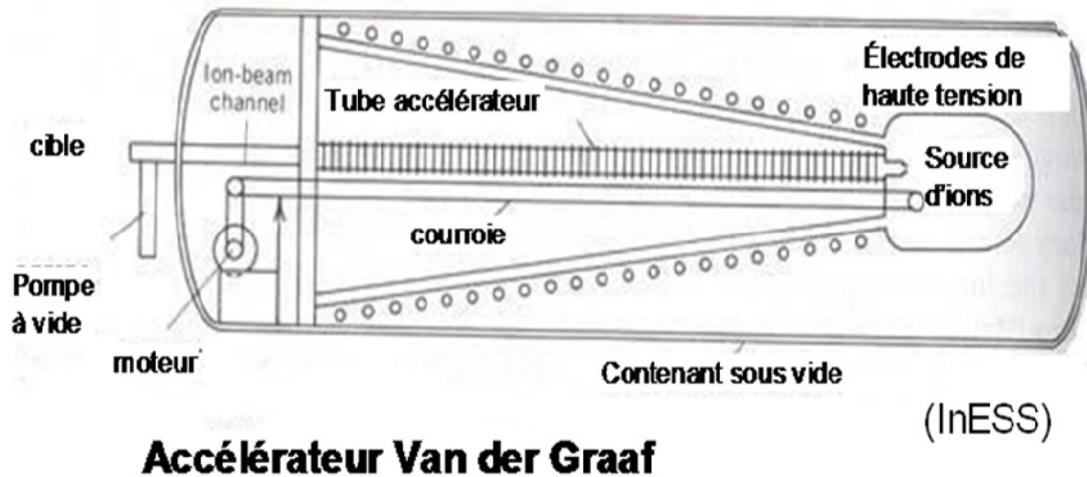


Figure 1.13 - Schéma de l'implanteur d'ions utilisés [52].

1.3.2. Les modifications du matériau

Lorsqu'un ion pénètre dans un matériau, il perd de l'énergie par collisions atomiques et électroniques. Les mécanismes d'implantation peuvent être imaginés comme un ion qui rebondit dû aux collisions atomiques successives, tout en étant freiné dans les parties rectilignes par les collisions électroniques. La superposition de ces deux mécanismes de freinage implique des modifications du matériau irradié. Une partie de l'énergie du mouvement des ions est transmise aux atomes de la matière irradiée par les collisions atomiques successives, provoquant leur déplacement et des cascades de collisions. En imaginant que l'énergie d'un ion incident est de l'ordre de la dizaine, de la centaine ou même du millier de KeV, et que l'énergie minimale nécessaire pour déplacer un atome dans un matériau est de l'ordre de la dizaine d'eV, un très grand nombre de déplacements dans la cible va se produire. Ce phénomène est illustré sur la Figure 1.14. Sur cette figure, les atomes arrêtent leur mouvement dès qu'ils ne possèdent plus l'énergie suffisante pour se déplacer.

Les changements de la composition chimique de la zone implantée sont fonction de la dose d'implantation. Dans notre cas, les doses d'implantation sont assez faibles (cf. chapitre 2) et la formation de nouveaux composés (solution solide, précipités) est improbable, et ceci, d'autant plus que l'azote est un élément inerte chimiquement pour l'hydroxyapatite.

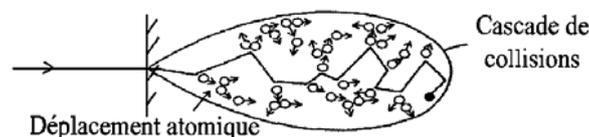


Figure 1.14 - Cascades de collisions générées dans l'implantation ionique [55].

Les collisions nucléaires générées pendant le processus d'implantation et les éventuelles cascades de collisions rendent le parcours de chaque ion aléatoire, sa position finale est décrite par une loi de probabilité de type gaussien. Pour les faibles doses la concentration des ions implantés à une profondeur donnée « x » est représenté par l'équation suivante [35] :

$$C(x) = \frac{\Phi S_u}{\sqrt{2\pi} \cdot N \cdot \Delta R_p} \cdot \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2 \cdot \Delta R_p^2}\right) \quad (1.3)$$

où N est la concentration atomique du matériau, Φ la dose, S_u la surface unitaire, R_p représente le parcours moyen des ions projetés sur la direction du faisceau incident et ΔR_p , son écart type. La Figure 1.15 présente une distribution gaussienne, obtenue par simulation Srim¹ [33, 36, 37] en utilisant une cible d'hydroxyapatite stœchiométrique (densité égale à 2,3 g/cm³) implantées à ¹⁵N⁺ (E = 760 KeV).

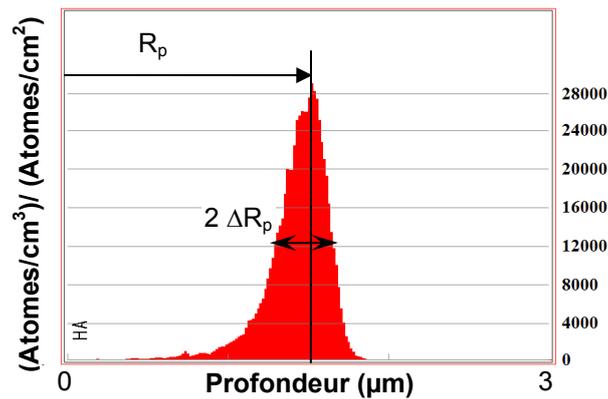


Figure 1.15 - Exemple de distribution gaussienne des ions implantés obtenus par simulation SRIM[®].

L'arrivée d'un ion sur une surface cristalline peut provoquer quatre types de défaut interstitiel : l'ion pénètre dans le matériau sans toucher aucun atome de la matrice, et s'arrête à une distance proportionnelle à son énergie incidence, pour former un défaut interstitiel (i). En pénétrant dans le matériau, l'ion peut générer des collisions et déplacer les atomes de la surface (ii) ou des atomes qui se trouvent dans une zone amorphe (iii), ainsi un interstice supplémentaire sera créé. Avec les collisions en cascade, les atomes du réseau irradié peuvent à leur tour se déplacer et déplacer d'autres atomes (iv). La quantité de défauts générés est directement proportionnelle au nombre d'ions implantés.

a) Modifications de la cristallinité des couches

Les collisions atomiques et les déplacements des éléments du réseau cristallin peuvent conduire à une amorphisation. Pour le silicium, cette amorphisation se réalise seulement après l'implantation d'une dose critique [56-58]. Selon Ottaviani [57], les deux tendances à retenir sont :

- la dose critique d'implantation augmente avec la température d'implantation, grâce à l'auto recuit qui provoque une réorganisation de la matière ;
- la dose critique d'implantation diminue avec l'augmentation de la taille des atomes implantés. Des atomes plus lourds déplacent plus d'atome-cibles, ainsi l'amorphisation se produit à une dose plus faible.

¹ Logiciel classiquement utilisé dans la simulation de l'interaction des ions implantés sur une cible d'un matériau quelconque

Plusieurs modèles tentent de décrire le phénomène d'amorphisation dans un matériau. Ces modèles, divisés en deux catégories, dépendent du caractère homogène ou hétérogène du procédé. Pour le modèle homogène [59], le matériau s'amorphise quand la concentration des défauts atteint une valeur critique en un point donné du système. Le deuxième groupe est basé sur l'idée que chaque ion, en se déplaçant dans le matériau, génère un cylindre de matériau amorphe. La diffusion de ce défaut en dehors du domaine cylindrique, donc la progression de l'amorphisation, varie avec la température [58]. Pour le carbure de silicium SiC, l'amorphisation est souvent décrite par le modèle d'énergie critique. À température ambiante, l'amorphisation du SiC est très peu influencé par la masse de l'ion.

Pour l'hydroxyapatite, il n'existe aucun modèle décrivant son comportement par rapport à l'amorphisation sous faisceau d'ion. Li *et al.* [60] ont caractérisé des couches d'hydroxyapatite ($\sim 1 \mu\text{m}$) déposées par le procédé IBED² (*Ion Beam Enhanced Deposition*). Comme dans la technique IBAD, un faisceau ionique est utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques des couches simultanément à la déposition. Les couches après dépôt, puis implantation ionique (Ar^+ , 60 KeV, à une dose de $5 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$), sont amorphes. En revanche, Nelea [54], en travaillant sur des systèmes similaires déposés par PLD et implantés à haute énergie (Ar^+ , 1,5 MeV, à une dose de $1 \cdot 10^{16} \text{at.cm}^{-2}$), n'observe aucune tendance à l'amorphisation des couches. Les couches obtenues par Li *et al.* [60] ont subi approximativement les mêmes niveaux d'implantation tout au long de la couche, tandis que celles étudiées par Nelea [54] ont été implantées au niveau de l'interface. Pendant l'implantation ionique, même si la plus grande quantité des collisions et d'endommagements se produit en profondeur, certains ont lieu à la surface. Et même, si les doses implantées sont faibles, un certain niveau d'amorphisation aurait dû être mesuré. Lopatin *et al.* [47], en travaillant sur des couches d'hydroxyapatite déposée par procédé Sol-Gel (600 nm d'épaisseur), ont remarqué une diminution de la cristallinité des couches après irradiation à haute énergie des ions Si^- (1 - 2 MeV). Ainsi, le comportement des couches d'hydroxyapatite sous faisceau de particules reste controversé.

b) Modifications de propriétés mécaniques des couches

Dans son travail de thèse, Valentin Nelea [54] a réalisé des essais préliminaires d'implantation ionique à haute énergie sur des couches d'hydroxyapatite. Les systèmes étudiés par Nelea sont composés d'un substrat de TiAlFe, avec ou sans couche barrière (0,5 - 0,7 μm), et la couche hydroxyapatite déposée par PLD (environ 1 μm d'épaisseur). La couche barrière est composée soit de TiN soit de ZrO_2 . Ces systèmes ont été implantés en utilisant Ar^+ comme particules, accélérées à une énergie de 1,5 MeV, à une dose de $1 \cdot 10^{16} \text{at.cm}^{-2}$. Le comportement observé par Nelea sur les propriétés mécaniques des couches est présenté sur la Figure 1.16. Il a pu vérifier une grande augmentation de propriétés mécaniques des couches suite à l'implantation ionique. En contrepartie, il n'y a pas d'explication des phénomènes physiques pour comprendre les modifications de propriétés mécaniques.

² Dans cette technique, une cible est irradiée par des ions de basse énergie en générant de la rétrodiffusion. Le produit rétrodiffusé est utilisé comme matériau de dépôt.

Lopatin *et al.* [47] ont aussi travaillé sur la densification des couches d'hydroxyapatite par implantation ionique. Dans leur travail, une couche fine d'hydroxyapatite a été déposée sur un substrat de silicium en utilisant des techniques sol-gel. Leurs films ont une épaisseur de 600 nm et une densité d'approximativement 36 % de la densité de l'hydroxyapatite massive ($3,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

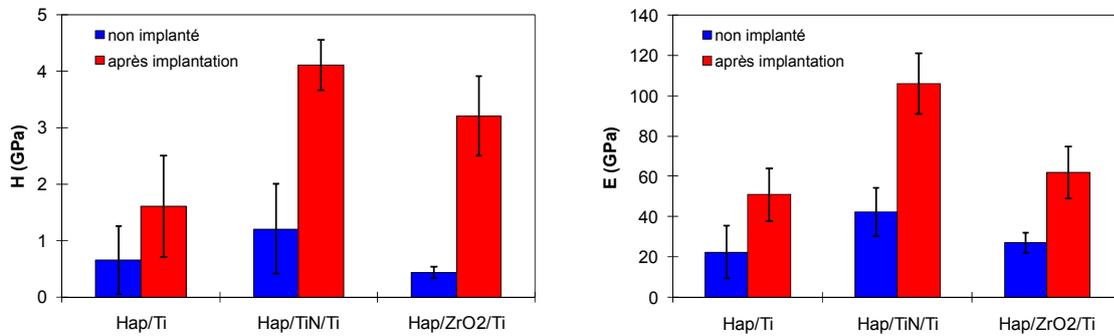


Figure 1.16 - Dureté et module d'élasticité des couches d'hydroxyapatite avant et après implantation ionique (Ar^+ , 1,5 MeV, à une dose de $1\cdot 10^{16} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$) [54].

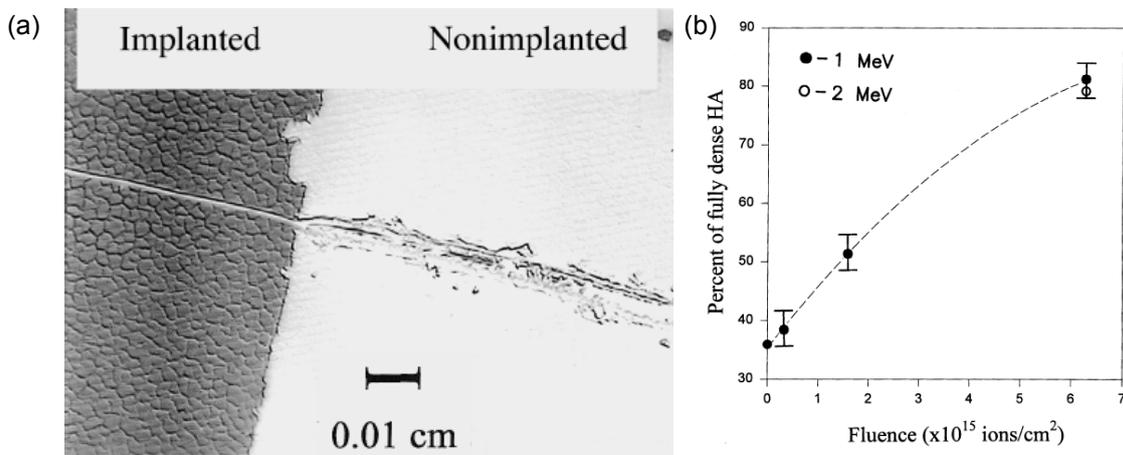


Figure 1.17 - (a) image de microscopie optique illustrant une rayure réalisée au niveau de l'interface de la région implantée et non implantée des échantillons d'hydroxyapatite (600 nm d'épaisseur) implantés (Si^+ , accélérées à 1 MeV, dose : $6\cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$) et (b) augmentation de la porosité en fonction de la dose implantée de mêmes couche [47].

Après dépôt, les films ont été irradiés avec des ions Si^- , accélérées à 1 et 2 MeV, à des doses qui variaient entre 10^{14} et $6\cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$. Selon les auteurs, l'implantation des couches à haute énergie augmente leur dureté d'un facteur 15. La Figure 1.17a, montre une image de microscopie optique d'un essai de rayure des zones implantée et non implantée, issue de leur travail. Il est possible d'apercevoir le changement des caractéristiques du sillon avec des fractures dans la zone non implantée et un sillon lisse et régulier dans la zone implantée. Ceci indique une augmentation de la résistance à la rayure des couches après implantation ionique. Ces auteurs ont aussi remarqué que la

densité des couches augmente avec l'implantation ionique. Sur la Figure 1.17b l'augmentation de la densité des couches est présentée en fonction de l'augmentation de la dose d'implantation. Sur cette figure, l'intensité évolue de 36 % pour l'échantillon non implanté à 80 % pour l'échantillon implanté à la dose $6 \cdot 10^{15}$ at·cm⁻².

Les travaux réalisés par Pelletier *et al.* [49, 50] montrent aussi les changements de comportement des couches d'hydroxyapatite après implantation d'ions sur des systèmes similaires à ceux utilisés par Nelea [11]. Les couches d'hydroxyapatite ont été déposées par PLD sur un substrat de Ti-5Al-2.5Fe recouvert par une couche barrière de nitrure de titane (~0,5 µm d'épaisseur), puis implanté à haute énergie avec N⁺ et Ar⁺ (1 et 1,5 MeV respectivement) à la dose de 10^{16} at·cm⁻². Les essais de nanoindentation [49] mettent en évidence une légère diminution de la profondeur de pénétration après l'implantation, une très sensible augmentation de la pression moyenne de contact, p_m , et du module d'élasticité (Tableau 1.3). L'effet de l'homogénéisation des couches peut être remarqué sur les valeurs de profondeur de pénétration, h . En effet, les dispersions sur la valeur de profondeur de pénétration h diminuent avec l'implantation ionique principalement en utilisant l'azote comme espèce implantée. Ainsi, Pelletier *et al.* [49] ont pu mettre en évidence le changement de comportement mécanique des couches d'hydroxyapatite sans identifier les mécanismes de durcissement liés au traitement ionique des couches.

Tableau 1.3 - Evolution des propriétés mécaniques mesurées par nanoindentation en fonction de la zone mesurée et de l'espèce implantée, pour un rapport de $h_T/t = 10\%$.

Sample	Analysed area	Applied load P_{max} (mN)	Indentation depth h_T (nm)	Contact stress p_m (GPa)	Elastic modulus E (GPa)
S1	Unimplanted	0.5	129 (±51)	0.15 (±0.05)	15 (±11)
S2	Unimplanted	0.5	136 (±115)	0.20 (±0.12)	20 (±10)
S1	Implanted N ⁺ zone 1	3	119 (±12)	1.12 (±0.16)	56 (±7)
S1	Implanted N ⁺ zone 2	3	128 (±10)	1.00 (±0.10)	53 (±5)
S2	Implanted Ar ⁺ zone 1	3	156 (±51)	0.84 (±0.15)	54 (±6)
S2	Implanted Ar ⁺ zone 2	3	285 (±35)	0.39 (±0.13)	43 (±6)

S1 et S2 se réfèrent respectivement aux

Des essais de Nanorayure en utilisant un indenteur sphérique ($R = 5 \mu\text{m}$) et des charges croissantes, ont été aussi réalisés par Pelletier *et al.* [50]. Les résultats montrent l'augmentation de propriétés mécaniques aux sollicitations dynamiques des couches. Ces auteurs ont remarqué une augmentation de la dureté dynamique, H_d , des couches de 0,5 à ~1,0 GPa, pour les couches implantées à l'azote (charge appliquée, $P = 5$ mN). Les mêmes variations ont été observées pour les implantations réalisées avec l'Argon, (0,5 et 1,1 GPa respectivement pour les échantillons non-implanté et implanté). Le coefficient de frottement mesuré est de $0,28 \pm 0,03$ sans présenter de variations significatives. Un condensé de ces résultats est présenté sur le Tableau 1.4. Ces auteurs ont remarqué que, parmi tous les paramètres mesurés, les différences les plus significatives ont été retrouvées pour les charges les plus importantes, quand la profondeur d'indentation est proche de la zone où se trouvent les ions implantés. Ils estiment que les améliorations des propriétés mécaniques observées sont dues à la réduction de porosité et à la recristallisation.

c) Modifications de topographie de surface des couches

Un échantillon d'hydroxyapatite déposée par PLD présente une topographie semblable à celle de la Figure 1.18 [19]. On peut observer sur cette image la structure colonnaire, typique de dépôt PLD [61], avec son aspect granuleux pour l'hydroxyapatite [9]. Les structures de forme hémisphérique, plus visibles sur la Figure 1.18 sont appelés « gouttelettes » (en anglais, *droplets*).

Tableau 1.4 - Propriétés mécaniques des échantillons implantés et non-implantés mesurés par des essais de rayure du [50].

Sample	Area	P (mN)	h (nm)	a (nm)	Strain (%)	Strain rate (s ⁻¹)	H_d (GPa)	μ_0 (a.u.)
1	Unimp.	5	682	2521	10	1.98	0.50	0.25
1	N ⁺ imp.	5	333	1794	7	2.79	0.99	0.28
2	Unimp.	5	688	2531	10	1.97	0.49	0.24
2	Ar ⁺ imp.	5	301	1708	6.8	2.92	1.09	0.26
1	Unimp.	25	1263	3322	13	1.50	1.44	0.26
1	N ⁺ imp.	25	830	2759	11	1.81	2.09	0.32
2	Unimp.	25	790	2697	11	1.85	2.18	0.31
2	Ar ⁺ imp.	25	409	1980	8	2.52	4.05	0.28

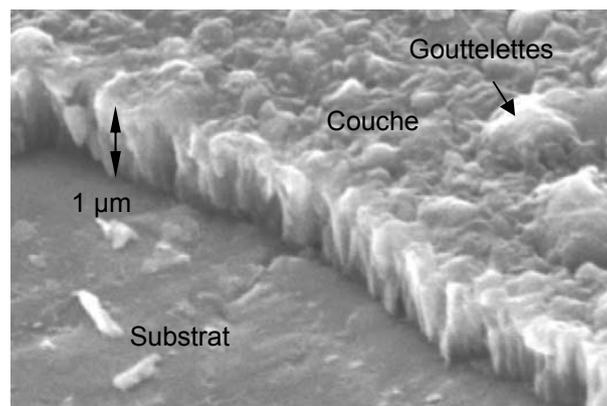


Figure 1.18 - Image de microscopie électronique à balayage de la section transversale d'une couche hydroxyapatite obtenue par PLD [19].

Comme il est annoncé dans la littérature, les couches hydroxyapatite obtenues par PLD présentent une morphologie sensible aux paramètres de dépôt, comme par exemple la température du substrat, l'environnement de dépôt, la densité laser employée, etc. Singh *et al.* [26] ont démontré que la quantité de gouttelettes sur une couche dépend de la longueur d'onde laser employée, de la densité de l'énergie incidente, du nombre de pulse lasers et de la densité de la cible. Wang *et al.* [62] relatent la présence de gouttelettes de 3 et 4 µm dans leurs couches obtenues par PLD. Ils disent aussi avoir obtenu des couches plus lisses et uniformes en utilisant des températures du substrat comprise entre 500 et 600 °C. Bao *et al.* [19] décrivent les gouttelettes comme étant un des plus grands problèmes des couches d'hydroxyapatite déposées par PLD. Ils expliquent que la formation des gouttelettes a

lieu au moment de l'évaporation laser à cause de la pulvérisation de matériaux liquides due aux chocs thermiques survenant dans une couche sous-superficielle de la surface irradiée.

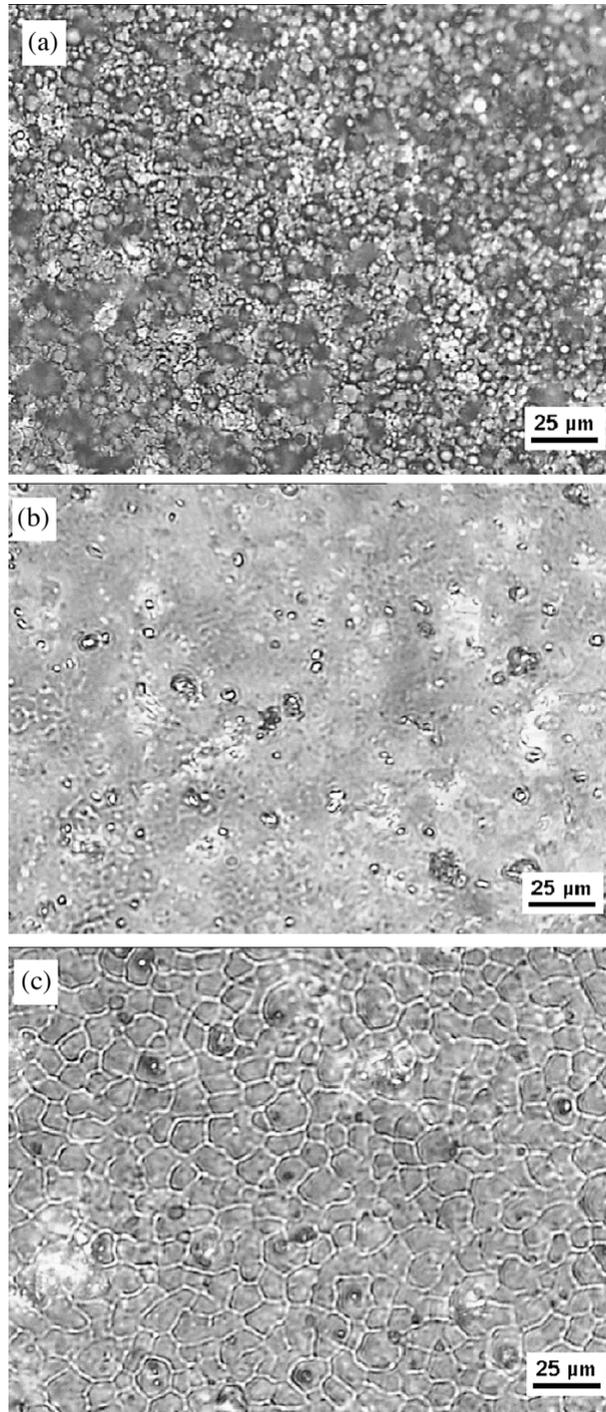


Figure 1.19 - Microscopie optique de surface de couches d'hydroxyapatite non implantée (a), et des systèmes Ha/TiN (b) et Ha/ZrO₂ (c) implantés [63].

Avec l'implantation ionique, des grandes variations de topographie sont observées, même si l'interaction avec les particules incidentes sont minimales en extrême surface pour l'implantation ionique à haute énergie. Nelea *et al.* [63], en travaillant avec des systèmes Ha/TiN et Ha/ZrO₂, ont

obtenu des variations significatives de la topographie de surface des échantillons implantés avec Ar^+ (1,5 MeV) à la dose 10^{16} at·cm⁻². La Figure 1.19 montre des images de microscopie optique de ces systèmes avant (Figure 1.19a) et après implantation ionique (Figure 1.19 b et c). Quand les ions passent à travers le film, les gouttelettes et d'autres défauts sont détruits. L'interaction entre les ions incidents et les gouttelettes, et les mécanismes de destruction ne sont pas très bien définis. Ils ont montré que l'implantation ionique avait un effet positif sur la topographie des couches et que le caractère physico-chimique des couches barrières est très important dans la morphologie du film après implantation. Ils ont observé que les substrats recouverts d'une couche-barrière de nitrure de titane présentent, après implantation ionique, les meilleures caractéristiques mécaniques et de topographie.

1.4. Conclusions

Ce chapitre nous a permis d'introduire les notions de base sur la matière osseuse. Il est nécessaire de comprendre le cycle de la matière osseuse et sa composition chimique pour aborder la problématique des prothèses et des dépôts d'hydroxyapatite de surface pour garantir une meilleure biocompatibilité et une meilleure réinsertion dans le vivant. La conception de systèmes revêtement / couche barrière / substrat, nécessite la compréhension des mécanismes de changement des surfaces irradiées par un faisceau d'ions. Dans la réalisation des dépôts d'hydroxyapatite par PLD, il est nécessaire de connaître l'évolution des couches d'hydroxyapatite soumises à un faisceau ionique pour contrôler l'état de surface. En effet, l'état de surface affecte profondément la façon dont les cellules osseuses vont se différencier et se multiplier sur ces couches après implantation dans le corps humain [64]. Il a été démontré pour le substrat de titane, que la rugosité affecte profondément le profil génétique des ostéoblastes [65]. Cela suggère que l'activité biologique et l'efficacité clinique pourraient être améliorées par la modification de la rugosité de surface [65]. Deligianni *et al.* [66] ont démontré dans leur étude sur des pastilles d'hydroxyapatite frittées que la rugosité de surface augmente la réponse cellulaire *in vitro* à court et long terme. D'autres auteurs comme Nayab *et al.* 2005 [67] et Nayab *et al.* 2007 [68] ont montré les effets bénéfiques de l'implantation ionique (Ca^+ , 40 KeV) sur le Titane commercialement pur sur la prolifération et dans la modulation de la croissance des cellules osseuses. Ainsi, à terme, le but de l'utilisation de l'implantation d'ion est d'unir les effets positifs du mixage ionique (augmentation de l'adhérence entre couche et substrat), avec les effets de changement de topographie pour une meilleure activation de la réponse cellulaire.

Mis à part le travail de Lopatin *et al.* [47], sur des couches sol-gel déposées sur un substrat de silicium, des travaux d'implantation ionique à haute énergie sur des couches biocéramiques en utilisant différentes doses d'implantation et différentes énergies sont très rares dans la littérature. La plupart des travaux caractérisent le matériau dans un état avant implantation et après la réalisation de l'implantation ionique, sans expliquer les transformations du matériau au cours de l'implantation ionique.

Ainsi, le but de cette étude est de mieux comprendre les évolutions induites dans une couche d'hydroxyapatite par irradiation par un faisceau d'ions au niveau des propriétés mécaniques (dureté, module d'élasticité, adhésion entre la couche substrat, fragilité de la couche, etc.), des propriétés

physico-chimiques (cristallinité, stœchiométrie, densité, etc.) et enfin des caractéristiques biologiques. Des essais de caractérisation mécanique à l'échelle nanométrique (nanoindentation et nanorayure avec utilisation de différentes géométries d'indenteur), des essais de caractérisation utilisant des faisceaux de particules (spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, analyse des réactions nucléaires), des essais de caractérisation physico-chimique de matériaux (la diffraction des rayons X en incidence rasante, la spectroscopie d'infrarouge par transformée inverse de Fourier, spectroscopie d'énergie dispersive) et des essais de caractérisation topographique (microscopie électronique à balayage en mode environnemental et microscopie à force atomique) seront employés dans le but d'étudier les systèmes avant et après chaque étape d'implantation. Les essais biologiques menés à la fin de l'étude, ont pour but de montrer les tendances de la « préférence » de cellules par rapport aux systèmes implantés, et guider le développement de travaux futurs.

1.5. Références Bibliographiques

1. Goyenvalle, E., et al., *Osteointegration of femoral stem prostheses with a bilayered calcium phosphate coating*. *Biomaterials*, 2006. **27**(7): p. 1119-1128.
2. Leprêtre, S., *Fonctionnalisation d'hydroxyapatite poreuse pour la délivrance prolongée d'antibiotiques*, in *Chimie Organique et Macromoléculaire*. 2008, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille. p. 165.
3. Kamina, P., *Précis d'anatomie clinique*. Tome I. 2002: Maloine.
4. Tortora, G.J., *Principes d'anatomie et de physiologie (adaptation française de Michel Forest et Louise Martin)* 2007: De Boeck Université, Renouveau pédagogie.
5. Ouedraogo, M., *Développement d'un implant biodégradable à base de gentamicine et de monoléine destiné au traitement des ostéomyélites chroniques*, in *Sciences Biomédicales et Pharmaceutiques*. 2008, Université Libre de Bruxelles.
6. Marieb, E.N., *Anatomie et physiologie humaines*. 2005: Pearson education.
7. Coujard, R., et al., *Précis d'histologie humaine*. 1980: Presses Université Laval.
8. Barone, J.P., G.H. Nancollas, and M. Tomson, *The seeded growth of calcium phosphates. The kinetics of growth of dicalcium phosphate dihydrate on hydroxyapatite*. *Calcified Tissue International*, 1976. **21**(3): p. 171-182.
9. Fernandez-Pradas, J.M., et al., *Deposition of hydroxyapatite thin films by excimer laser ablation*. *Thin Solid Films*, 1998. **317**(393-396).
10. Chrisey, D.B. and G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. 1994: John Wiley & Sons Inc.
11. Nelea, V., *Croissance et caractérisation des couches minces d'hydroxyapatite obtenues par la méthode de dépôt laser pulsé (PLD)* 2003, Université Luis Pasteur - Strasbourg 1: Strasbourg.

12. Ready, J.F., Applied Physical Letters, 1963. **3**(1): p. 11.
13. White, R.M., Journal of Applied Physical, 1963. **34**: p. 3559.
14. Askar'yan, G.A., et al., Sovietic Physics JETP, 1963. **17**: p. 6.
15. Meyerand, R.G. and A.F. Haught, Physical Review Letters, 1963. **9**: p. 403.
16. Smith, H.M. and A.F. Turner, Applied Opt., 1965. **4**: p. 147.
17. Venkatesan, T., et al. in *MRS Bull. XVII*. 1989.
18. Blind, O., et al., *Characterization of hydroxyapatite films obtained by pulsed-laser deposition on Ti and Ti-6Al-4V substrates*. Dental Materials, 2005. **21**: p. 1017–1024.
19. Bao, Q., et al., *Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films*. Applied Surface Science, 2005. **252**(5): p. 1538-1544.
20. Mohammadi, Z., A.A. Ziaei-Moayyed, and A.S.-M. Mesgar, *Adhesive and cohesive properties by indentation method of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings*. Applied Surface Science, 2007. **253**(11): p. 4960-4965.
21. Zeng, H., R.L. William, and M. Mirov, *Structural and morphological study of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coatings: influence of deposition conditions, laser parameters, and target properties*. J. Biomed.Mater.Res, 2000. **50**: p. 248-258.
22. Galerie, A., *Traitements de surfaces en phase vapeur*. 1 ed. Mécanique et Ingénierie des Matériaux. Vol. 1. 2002, Paris: Lavoisier. 395.
23. Cotell, C.M., Applied Surface Science, 1993. **69**: p. 140.
24. Torrissi, L. and R. Setola, Thin Solid Films, 1993. **227**: p. 32.
25. Cotell, C.M. and J.K. Hirvonen, *Effect of ion energy on the mechanical properties of ion beam assisted deposition (IBAD) wear resistant coatings*. Surface and Coatings Technology, 1996. **81**(1): p. 118-125.

-
26. Singh, R.K., et al., *Excimer laser deposition of hydroxyapatite thin films*. Biomaterials, 1994. **15**: p. 522-528.
 27. Jelinek, M., V. Olsan, and L. Jastrabik, *Thin Solid Films*, 1995. **257**: p. 125.
 28. Jelinek, M., T. Dostalova, and C. Fotakis, *Laser Physics*, 1996. **6**(1): p. 144.
 29. Clèries, L., et al., *Application of dissolution experiments to characterise the structure of pulsed laser-deposited calcium phosphate coatings*. Biomaterials, 1999. **20**(15): p. 1401-1405.
 30. Clèries, L., et al., *Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation*. Biomaterials, 2000. **21**(9): p. 967-971.
 31. Skorupa, W., et al., *High energy implantation and annealing of phosphorus in silicon*. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 1987. **19-20**(PART 1): p. 335-339.
 32. Bentini, G.G., et al., *Damage effects produced in the near-surface region of x-cut LiNbO₃ by low dose, high energy implantation of nitrogen, oxygen, and fluorine ions*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(1): p. 242-247.
 33. Ziegler, J.F., *Ion Implantation: Science and Technology*. 1988: Academic Press. 512.
 34. Lindhard, J., N. Scharff, and H.E. Schiott, *Mat. Phys. Medd. Dan. Vid. Velk*, 1963. **33**: p. 14.
 35. Dudognon, J., *Etude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques*. 2006, Université d'Orleans: Orleans. p. 158.
 36. Ziegler, J.F., *The Stopping and Range of Ions in Matter*. 1985. **2**(6): p. 1977-1985.
 37. Ziegler, J.F., J.P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*. 1985, New York: Pergamon Press.
 38. Williams, J.S. and J.M. Poate, *Ion Implantation and Beam Processing*. 1 ed. Vol. 1. 1984, New York: Academic Press Inc. 419.

-
39. Cuomo, J.J., S.M. Rossnagel, and H.R. Kaufman, *Perspective on the Past, Present and Future Uses of Ion Beam Technology*, in *Handbook of Ion Beam Processing Technology*. 1989, Noyes Publications: Park Ridge-New Jersey.
 40. G.Fladda, et al., *Rad. Effec.*, 1969. **1**: p. 243.
 41. Bourgoïn, J.C. and J.W. Corbett, *Phys. Letters*, 1972. **38(A)**: p. 135.
 42. Crowder, B.L. *Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials*. in *Proceedings of the 3rd International Symposium on Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials*. 1972. Yorktown Heights, New York.
 43. Rodriguez, R.J., *The Sprint data base of ion implantation centers*. 1994: European Community Programme for Innovation and Technology Transfer.
 44. Sioshansi, P. and E.J. Tobin, *Surface and Coatings Technology*, 1996. **83**: p. 175.
 45. Cui, F.Z. and Z.S. Luo, *Biomaterials modification by ion-beam processing*. *Surface and Coatings Technology*, 1999. **112**: p. 278-285.
 46. Nelea, V., et al., *Mechanical properties improvement of pulsed laser deposition hydroxyapatite thin films by high energy ion-beam implantation*. *Applied Surface Science*, 2002. **186**: p. 483-489.
 47. Lopatin, C.M., et al., *Ion-beam densification of hydroxyapatite thin films*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1998. **145(4)**: p. 522-531.
 48. Pelletier, H., V. Nelea, and P. Mille, *Nano-scratch study of pulsed laser-deposited hydroxyapatite thin films implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions*. *Journal of Materials Science*, 2004. **39**: p. 4185-4192.
 49. Pelletier, H., et al., *Mechanical properties of pulsed laser deposited hydroxyapatite thin films implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions. Part I: nanoindentation with spherical tipped indenter*. *Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research*, 2004. **216(B)**: p. 269 - 274.

-
50. Pelletier, H., et al., *Mechanical properties of pulsed laser deposited hydroxyapatite thin films implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions. Part II: nanoscratch tests with spherical tipped indenter*. Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research, 2004. **216**(B): p. 275 - 280.
 51. Nelea, V., et al., *Mechanical properties improvement of pulsed laser-deposition hydroxyapatite thin films by high energy ion-beam implantation*. Applied surface science, 2002. **186**: p. 483-489.
 52. Sioshansi, P. and E.J. Tobin, *Surface treatment of biomaterials by ion beam processes*. Surface and Coatings Technology, 1996. **83**(1-3): p. 175-182.
 53. Nelea, V., et al., *Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films on Ti-5Al-2.5Fe substrates with and without buffer layers*. Applied Surface Science, 2000. **168**(1-4): p. 127-131.
 54. Nelea, V.D., *Croissance et caractérisation des couches minces d'hydroxyapatite obtenues par la méthode de dépôt laser pulsé (PLD)*, in *Science des Matériaux*. 2002, Université Louis Pasteur - Strasbourg I: Strasbourg. p. 246.
 55. Rivière, J.P., *Implantation ionique et les dépôts assistés par faisceau d'ions*. 2001: Éd. Hermès.
 56. Bourgoïn, J.C., J.F. Morhange, and R. Beserman, *On amorphous layer formation in silicon by ion implantation*. Radiation Effects, 1974. **22**(3): p. 205-208.
 57. Ottaviani, L., *Réalisation de jonction pn dans le carbure de silicium 6H par implantation ionique d'aluminium*. 1999, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 230.
 58. Morehead, F.F. and B.L. Crowder, *A model for the formation of amorphous Si by ion implantation*. Radiation Effects, 1970. **6**: p. 27-43.
 59. Shih, H., *The formation of amorphous Si by light ion damage*. 1985, University of California: Berkeley. p. 160.

60. Li, X., et al., *Characterization of hydroxyapatite film with mixed interface by Ar⁺ ion beam enhanced deposition*. *Biomaterials*, 1997. **18**(22): p. 1487-1493.
61. Clèries, L., et al., *Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation*. *Biomaterials*, 2000. **21**.
62. Wang, C.K., et al., *Structural characterization of pulsed laser-deposited hydroxyapatite film on titanium substrate*. *Biomaterials*, 1997. **18**: p. 1331-1338.
63. Nelea, V., et al., *High-energy ion beam implantation of hydroxyapatite thin films grown on TiN and ZrO₂ inter-layers by pulsed laser deposition*. *Thin Solid Films*, 2004. **453-454**: p. 208-214.
64. Bigerelle, M., et al., *Improvement in the morphology of Ti-based surfaces: a new process to increase in vitro human osteoblast response*. *Biomaterials*, 2002. **23**(7): p. 1563-1577.
65. Brett, P.M., et al., *Roughness response genes in osteoblasts*. *Bone*, 2004. **35**(1): p. 124-133.
66. Deligianni, D.D., et al., *Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength*. *Biomaterials*, 2001. **22**(1): p. 87-96.
67. Nayab, S.N., F.H. Jones, and I. Olsen, *Effects of calcium ion implantation on human bone cell interaction with titanium*. *Biomaterials*, 2005. **26**(23): p. 4717-4727.
68. Nayab, S.N., F.H. Jones, and I. Olsen, *Modulation of the human bone cell cycle by calcium ion-implantation of titanium*. *Biomaterials*, 2007. **28**(1): p. 38-44.

Chapitre 2. Méthodologie expérimentale :

La procédure d'étude mise en place dans l'évaluation des échantillons d'hydroxyapatite est une procédure purement expérimentale. Ce chapitre sera divisé en quatre parties :

- la première est consacrée à la réalisation des échantillons (préparation des surfaces des substrats, dépôts biocéramiques) ainsi que les paramètres des traitements par implantation ionique utilisée pour modifier le revêtement biocéramique.
- dans une deuxième partie, consacrée au comportement mécanique, nous décrivons les procédures que nous avons mises en place dans la réalisation des essais d'indentation avec les différentes géométries d'indenteurs et les essais de sclérométrie rectiligne à charge variable et à charge constante ;
- ensuite, nous décrivons les méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques comme la spectroscopie rétrodiffusée de Rutherford (RBS, *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) , l'analyse des réactions nucléaires (NRA, *Nuclear Reaction Analysis*), les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante, les mesures d'énergie dispersives des rayons X (EDX), spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS, *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*) ;
- enfin, une quatrième partie présentera les mesures de morphologie de surface, comme la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM, *atomic force microscope*).

2.1. La fabrication des échantillons :

2.1.1. Le tronçonnage et le polissage :

Les échantillons utilisés dans le cadre de ce travail ont été fabriqués à partir de deux matériaux : un alliage bio compatible de Titane (TA6V) et un monocristal de Silicium <100>. Pour l'alliage de titane TA6V, le tronçonnage des pastilles de 20 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur a dû être réalisé à l'aide d'un disque de carbure de tungstène (WC) spécial titane (Figure 2.1). Ensuite, la surface a été préparée par polissage mécanique à l'aide de papier abrasif de granulométries croissantes 180, 320, 600, 1200 et 2400. Le polissage final a été réalisé en utilisant une suspension LapPlan® L1¹ sur un plateau revêtu d'un feutre, jusqu'à obtention d'un poli miroir (Ra d'environ 0,1 µm). La Figure 2.1 montre un schéma décrivant la forme et les dimensions des substrats, ainsi que la région où l'implantation ionique sera effectuée après dépôt du revêtement biocéramique par ablation laser pulsée (PLD).

¹ produit commercial spécial pour la préparation métallographique finale de titane et ses alliages ainsi que des aciers inoxydables

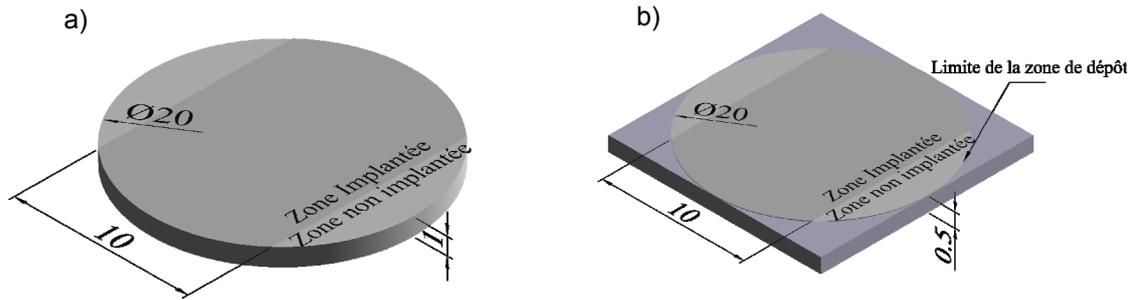


Figure 2.1 - Schéma représentant les échantillons réalisés, (a) les échantillons de titane et (b) les échantillons en Silicium.

2.1.2. Dépôt d'hydroxyapatite par ablation laser pulsé (PLD, *Pulsed laser deposition*) :

Avant la description de méthodes de dépôt employées dans ce travail, une précision doit être faite. Tous les dépôts utilisés dans le cadre de la thèse, ont été fabriqués à l'Institut de Physique Nucléaire de l'Université de Bucarest, Roumanie. Cette équipe est spécialisée dans la réalisation de revêtements par dépôt physique par ablation laser [1-21].

Tout d'abord, une étude préliminaire a été réalisée sur les échantillons d'hydroxyapatite et de phosphate octocalcique (OCP) déposés sur un alliage titane. Cette pré-étude a eu pour but de définir le protocole expérimental de caractérisation des échantillons par les différentes techniques envisagées. Elles seront décrites plus loin dans ce chapitre. Les paramètres de dépôt des échantillons appartenant à ce lot d'échantillons (lot 1) sont regroupés dans le Tableau 2.1. Les couches d'hydroxyapatite ont été déposées sous une atmosphère d'oxygène tandis que les couches OCP ont été déposées sous une atmosphère riche en vapeur d'eau. Le milieu de dépôt, mais aussi la pression de la chambre pendant le dépôt sont des paramètres importants, qui modifient la stœchiométrie des dépôts générés. Des études [22-29] ont démontré que les conditions optimales pour déposer les revêtements biocéramiques sont celles décrites dans le Tableau 2.1. Le paramètre de dépôt variable est la température de traitement thermique. L'énergie du faisceau laser a été maintenue constante et égale à 70 mJ, et l'épaisseur de ces échantillons est de l'ordre de 0,75 μm à 1 μm .

Tableau 2.1 - Paramètres de dépôt des couches d'hydroxyapatite et d'OCP des échantillons du lot 1.

Échantillon	Cible	Conditions du vide		Conditions des traitements thermiques
		Milieu	Pression (Pa)	
Ha109	Hydroxyapatite	O_2	13	Normalisation 6h à 450 °C dans l'air avec vapeur d'eau
Ha111	Hydroxyapatite	O_2	13	Normalisation 6h à 400 °C dans l'air avec vapeur d'eau
Ha112	Hydroxyapatite	O_2	13	Normalisation 6h à 350 °C dans l'air avec vapeur d'eau
OCP113	Phosphate octacalcique	H_2O	50	Normalisation 6h à 150 °C dans l'air avec vapeur d'eau
OCP114	Phosphate octacalcique	H_2O	50	Normalisation 6h à 180 °C dans l'air avec vapeur d'eau
OCP115	Phosphate octacalcique	H_2O	50	Pas de traitement thermique

Des essais préliminaires ont été réalisés pour caractériser les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ces échantillons. Les résultats de ces essais ont permis de définir les paramètres de dépôt pour réaliser un nouveau lot d'échantillons afin de mettre en évidence les effets de l'implantation d'ions à haute énergie. Dans la réalisation de ce nouveau lot, nous avons décidé de déposer une couche barrière de nitrure de titane (TiN) sur la surface du substrat avant le dépôt du revêtement biocéramique. Le but de cette couche barrière est d'homogénéiser le substrat, notamment dans le cas de l'alliage de titane. Par ailleurs, d'autres études [22-25] ont montré les effets bénéfiques de la présence d'une couche barrière sur les propriétés des revêtements biocéramiques obtenus par ablation laser pulsée. Cette couche TiN a également été déposée par ablation laser pulsé. L'épaisseur visée de cette couche barrière est de l'ordre de 500 nm. L'épaisseur de la couche d'hydroxyapatite varie entre 750 nm et 1 μ m. Comme précédemment, l'énergie du faisceau laser a été maintenue constante à 70 mJ pour tous les dépôts et un traitement thermique de normalisation a été réalisé à une température de 400 °C pendant 6 h dans une atmosphère riche en vapeur d'eau (Tableau 2.2). La rugosité moyenne des échantillons, caractérisée par le paramètre Ra après dépôt a été mesurée à 550 nm.

Tableau 2.2 - Paramètres de dépôt des couches d'hydroxyapatite et de nitrure de titane des échantillons du lot 2.

Echantillons	Substrat/ Couche 1 (C1)/ Couche 2 (C2)	Nombre de pulse C1 / C2	Energie C1 / C2 (mJ)	Température de dépôt T1 / T2 (°C)	Épaisseur e1 / e2 (μ m)
Ti02	Ti/TiN/Ha	5000 / 20000	135 / 90	700 / 400	0,08 / 0,75 à 1,00
Ti03	Ti/TiN/Ha	5000 / 20000	135 / 90	700 / 400	0,08 / 0,75 à 1,00
Ti04	Ti/TiN/Ha	5000 / 40000	135 / 90	700 / 400	0,08 / 1,00 à 1,50
Si01	Si/TiN/Ha	5000 / 20000	135 / 90	700 / 400	0,08 / 0,30 à 0,50
Si02	Si/TiN/Ha	5000 / 20000	135 / 90	700 / 400	0,08 / 0,30 à 0,50
Si03	Si/TiN/Ha	5000 / 20000	135 / 90	700 / 400	0,08 / 0,30 à 0,50

D'autres techniques de dépôt peuvent être employées dans l'élaboration des couches de phosphate de calcium comme, par exemple, l'électrodéposition [30-33], le *sputtering* [34, 35] et les

dépôts plasma [36-39]. La dépôt plasma a été la première et la seule méthode commercialement appliquée dans la production de couches d'hydroxyapatite [40].

Ce procédé présente comme principaux avantages (i) la création d'une couche stoechiométrique [41], (ii) la possibilité de créer plus facilement des systèmes multicouches, sans avoir besoin de changer d'enceinte de dépôt, et enfin (iii) les couches formées présentent normalement une meilleure adhérence. Comme montré au chapitre 1.2, la possibilité de contrôler la température et l'atmosphère, mais aussi de mettre en rotation la cible permettent d'améliorer les propriétés des revêtements. Malgré son utilisation courante cliniquement, ce procédé conduit généralement à des dépôts de composition chimique hétérogène, présentant différentes structures de phosphate de calcium et enfin à des problèmes d'adhésion que nous tenterons de minimiser par implantation d'ions.

2.1.3. Implantation ionique

L'implantation d'ions a été réalisée dans le cadre d'un accord entre l'INSA de Strasbourg et les laboratoires IneSS du CNRS Strasbourg (groupe implantation). Dans les travaux précédents [23-29], l'implantation ionique a été réalisée en utilisant des ions ^{14}N et ^{40}Ar avec une énergie incidente de 1 MeV avec comme objectif principal d'atteindre l'interface entre la couche biocéramique et le substrat, et ainsi mélanger (*mixing*) les atomes pour augmenter l'adhérence des revêtements. Pour les échantillons du lot 1 (Tableau 2.1), nous avons décidé d'utiliser des ions encore plus lourds que les ions argon $^{40}\text{Ar}^+$ en sélectionnant des ions Krypton $^{84}\text{Kr}^+$.

Pour le lot 2, un isotope de l'azote $^{15}\text{N}^+$ a été retenu pour réaliser des mesures de profils de concentration par NRA [42-45]. Cette technique a été utilisée avec succès dans le cas d'essais de nitruration par implantation ionique à haute énergie dans le cas d'acier inoxydable et d'alliage de titane [46-49]. Avant de réaliser les traitements par implantation ionique, nous avons réalisé des simulations à l'aide du code Monte Carlo SRIM [50-52], en particulier pour définir l'énergie incidente des ions en fonction de l'espèce et de l'épaisseur de la couche à traiter.

Le type d'implanteur utilisé est un accélérateur de type Van de Graaff, décrit sur la Figure 1.19 du chapitre 1. Tous les traitements par implantation ionique des surfaces de titane ou silicium revêtues d'une couche de phosphate de calcium ont été réalisés avec un système de refroidissement cryogénique, permettant de limiter les phénomènes d'échauffement durant le procédé d'implantation. Pour faciliter les échanges thermiques, les échantillons de titane ont été fixés avec de la laque d'argent sur un support en cuivre (Figure 2.2). Le thermo-couple positionné dans le support en cuivre à une distance d'environ 1 mm de la surface opposée du substrat (face non revêtue), montre des évolutions de température variant de -150°C au début du traitement à -50°C à la fin du traitement ionique. La densité de courant constante sur cible a été fixée à $10^{-5} \mu\text{C}/\text{cm}^2$, afin de limiter le temps de traitement à une heure pour une dose de $5 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$.

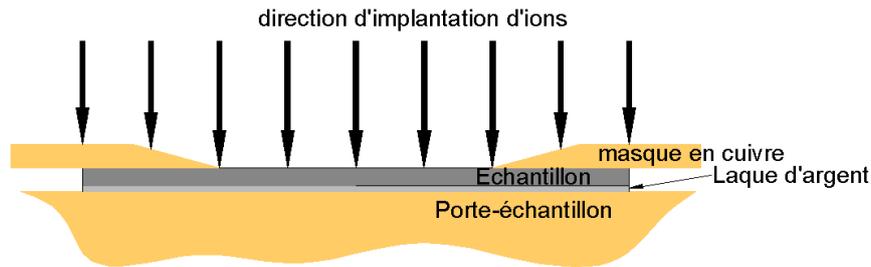


Figure 2.2 - Schéma du collage à la laque d'argent pour augmenter la conductivité thermique de l'ensemble, et échantillon plus porte-échantillon, le masque en cuivre ainsi que la direction d'implantation d'ions.

a) Simulation de l'implantation :

La définition de l'énergie d'implantation pour positionner le profil de concentration de l'espèce implantée proche de l'interface revêtement/substrat est une étape laborieuse, en particulier dans le cas des couches d'hydroxyapatite. En effet, les couches d'hydroxyapatite et plus généralement les revêtements biocéramiques déposées par voie physique sont par nature non homogènes et relativement poreuses avec des distributions aléatoires en taille de pores [53-55]. Par ailleurs, comme indiqué dans les tableaux précédents, les revêtements réalisés par procédé PLD sont très rugueux par rapport aux épaisseurs déposées [20, 56, 57]. Les codes de calculs utilisant des algorithmes de type Monte Carlo [50-52] ne prennent pas en compte ces imperfections des matériaux en surface. Ils ne prennent pas d'avantage en compte les modifications générées au cours du traitement (précipitation, densification, amorphisation), ainsi que les mécanismes de diffusion de l'espèce sous l'effet de l'augmentation de la température de la surface. Malgré des hypothèses simplificatrices, les résultats déduits des simulations conduisent à une estimation du parcours moyen de l'espèce implantée en fonction de l'énergie, de la composition chimique et de la densité du matériau implanté.

Dans ce travail, le logiciel Srim[®] [50-52] a été utilisé pour estimer la profondeur atteinte par les ions lors de l'implantation d'ions (Figure 2.3). Les implantations de six types de couches d'hydroxyapatite différentes ont été simulées en utilisant les valeurs limites de chaque variable (épaisseur, densité) qui peuvent influencer la profondeur d'implantation pour une énergie incidente donnée. La valeur maximale de la distribution d'ions en profondeur dans la couche (R_p) varie entre 800 et 1400 nm (± 150 nm) en fonction de l'épaisseur et de la densité des couches d'hydroxyapatite, pour une énergie de 1.4 MeV pour des ions Krypton $^{84}\text{Kr}^+$. Dans ces calculs on a simulé l'implantation d'une couche à 0,7 et 1,0 μm d'épaisseur et de densités 1,5, 2,5 et 3,5 g/cm^3 .

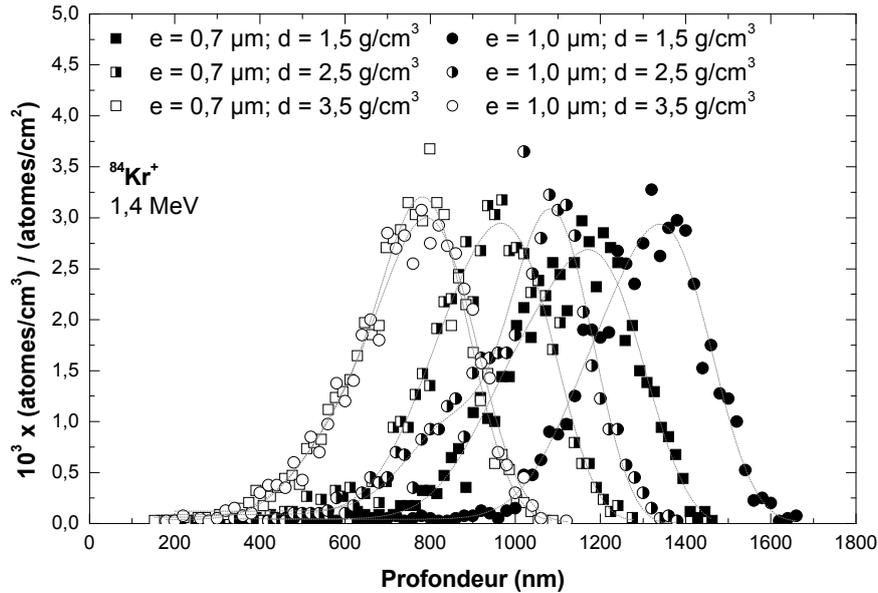


Figure 2.3 - Simulation Srim® de l'implantation ionique de $^{83,8}\text{Kr}$ réalisée sur hydroxyapatite déposée sur Ti6Al4V (lot 1) en fonction de l'épaisseur et de la densité du revêtement.

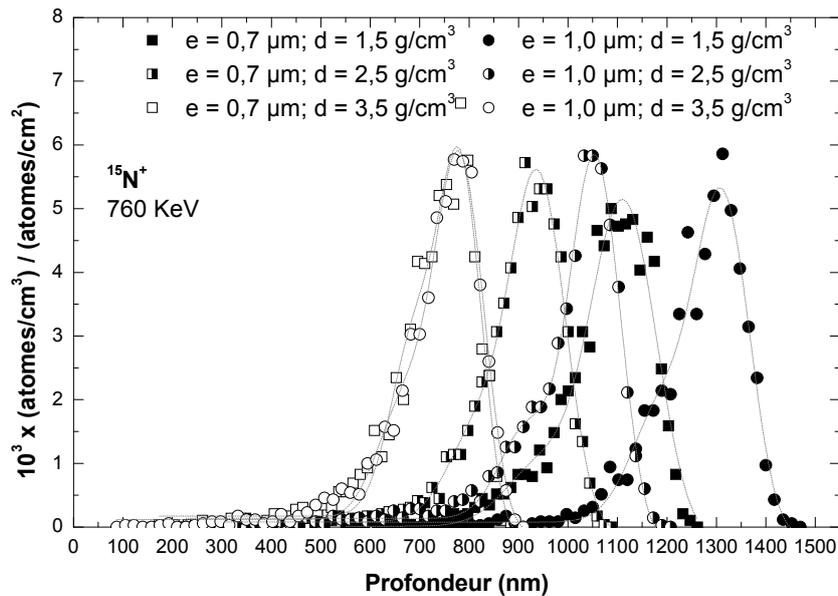


Figure 2.4 - Simulation Srim® de l'implantation ionique de ^{15}N réalisée sur hydroxyapatite déposée sur Ti6Al4V (lot 2) en fonction de l'épaisseur et de la densité du revêtement.

Comme l'élément choisi pour l'implantation du lot 2 est beaucoup plus léger (^{15}N par rapport au Krypton), l'énergie d'implantation nécessaire pour atteindre l'interface revêtement/substrat est inférieure et de l'ordre de 760 KeV. Les valeurs de parcours moyen, R_p , sont situées entre 700 et 1400 nm (Figure 2.4). Dans ces calculs, nous avons simulé l'implantation d'une couche à 0,7 et 1,0 μm d'épaisseur et de densités 1,5, 2,5 et 3,5 g/cm^3 .

b) Paramètres de l'implantation ionique :

La dose d'implantation, choisie pour l'étude préliminaire (lot 1), a été fixée à $\Phi = 10^{16}$ at./cm². Les échantillons du lot 1 ont été conçus pour mettre en place le protocole expérimental. La dose d'implantation choisie est une dose intermédiaire aux doses qui seront appliquées sur les échantillons du lot 2. Pour les échantillons du lot 2, nous avons décidé d'étudier l'influence de la dose d'implantation sur les propriétés mécaniques, physico-chimiques et la topographie de surface. Pour cela, trois doses ont été choisies : $\Phi_1 = 5 \cdot 10^{15}$, $\Phi_2 = 1 \cdot 10^{16}$ et $\Phi_3 = 2 \cdot 10^{16}$ at./cm², appelées dans la suite du manuscrit d_1 , d_2 et d_3 , respectivement. La réalisation de l'implantation ionique à différentes doses sur la même zone permettra de comprendre l'évolution subie par l'échantillon au cours de l'implantation ionique. Dans les travaux précédents [24-29], une seule dose d'implantation a été utilisée, et même si ces travaux ont permis de montrer l'efficacité du traitement ionique, les modifications et transformations du revêtement biocéramique associées à l'implantation ionique n'ont pas pu être établies de façon précise. La compréhension des mécanismes de transformations et de durcissement des couches Ha implantées est un des buts recherchés de ce travail. Pour conserver une trace de différents états d'implantation, un masque en cuivre a été placé pour cacher certaines parties des échantillons (Figure 2.2). Ainsi, il était possible d'avoir différentes doses d'implantation sur la surface d'un échantillon.

Dans les paragraphes suivants, nous décrivons les techniques d'analyses pour déterminer les propriétés physico-chimiques et mécaniques des revêtements biocéramiques avant et après implantation, en fonction des conditions de traitement (dose). Les mesures ont été réalisées dans des zones spécifiques préalablement repérées sur la surface de chaque échantillon. Cette précaution a été prise pour éviter des problèmes dus aux hétérogénéités matière en surface, déjà observées par les travaux précédents [23, 27, 28]. Ainsi, un repère constitué d'empreintes d'essais de microdureté (1 kgf) a été placé à des endroits spécifiques des échantillons pour aider au positionnement de chaque essai.

2.2. Mesures réalisées

2.2.1. Propriétés mécaniques

Pour les mesures de propriétés mécaniques nous avons utilisé un nano indenteur XP ® (Nano instruments Inc., Oak Ridge, Tennessee, USA). La Figure 2.5 présente l'architecture interne du nanoindenteur. On pourra trouver dans les références [58-60] une description plus précise de l'appareil d'indentation instrumentée.

Un résultat de nanoindentation classique est composé d'une courbe appelée courbe charge-enfoncement. Sur la Figure 2.6, nous avons représenté une courbe schématique de l'essai de nanoindentation. Pendant cet essai, la charge appliquée (P) imposée et la profondeur de pénétration sont enregistrées à chaque incrément de charge jusqu'à atteindre une charge maximale (P_{max}). Comme illustré sur la Figure 2.6, un essai d'indentation présente deux phases distinctes : (i) une phase dite de chargement et (ii) une phase de déchargement. La phase de chargement peut présenter un contact initial élastique (fonction de la forme de l'indenteur) suivi d'une déformation

élastoplastique du matériau sous l'indenteur (selon le niveau de charge maximale). La grandeur associée à cette phase est la dureté ou pression moyenne de contact (H ou p_m). Lors de la décharge, la courbe de déchargement présente un parcours différent de la courbe de chargement jusqu'à la charge zéro. La phase de décharge permet la détermination du module d'élasticité du matériau (E).

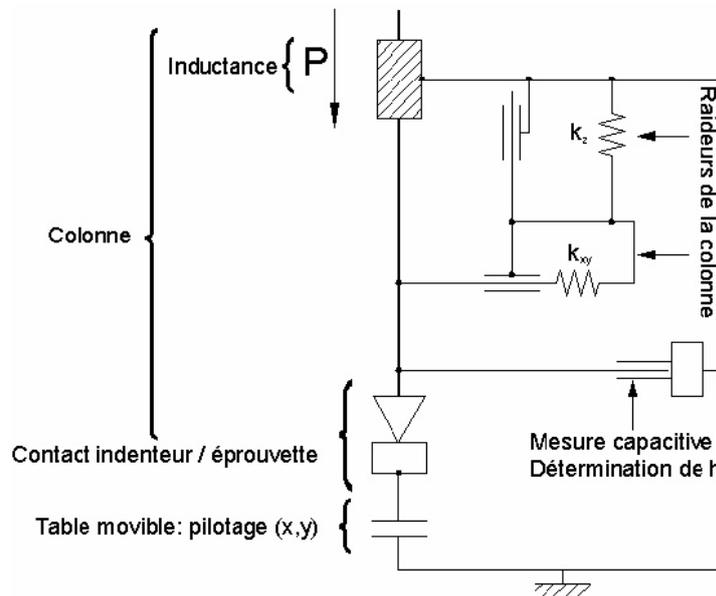


Figure 2.5 - Schéma représentatif du nanoindenteur XP® (MTS).

L'analyse des courbes décrites précédemment est réalisée dans ce travail à l'aide de la méthode proposée par Oliver et Pharr [59] pour l'indenteur Berkovich et la méthode d'Oliver et Pharr modifiée pour les indenteurs sphériques [61]. Dans ces méthodes, la courbe de décharge est ajustée pour la fonction puissance de type :

$$P(h) = A \cdot (h - h_f)^m \quad (2.1)$$

où, h_f est la profondeur de l'empreinte résiduelle et m est une constante qui dépend de la géométrie du contact (par exemple, $m = 1$ pour le cas du poinçon plat, $m = 3/2$ dans le cas de la sphère et $m = 2$ dans le cas du cône) [60].

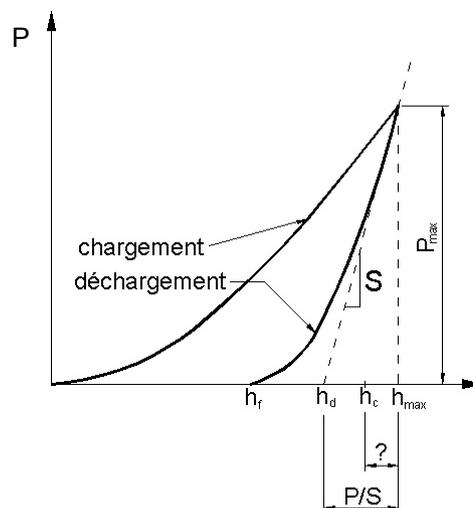


Figure 2.6 - Représentation schématique de courbe charge-enfoncement

Comme la raideur de contact $S = dP/dh$, il est possible d'écrire l'expression de la raideur de contact en fonction des paramètres décrivant la courbe de déchargement :

$$S = \frac{dP}{dh} = m \cdot A \cdot (h - h_f)^{m-1} \quad (2.2)$$

Au début de la phase de décharge, la courbe (P, h) présente un comportement élastique. Ainsi, le module élastique peut être estimé à partir de l'équation analytique proposée par Sneddon [62], qui relie la raideur de contact S, le module élastique réduit du contact, E^* , et l'aire de contact projeté, A_c :

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{\max}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E^* \cdot \sqrt{A_c} \Rightarrow E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (2.3)$$

où

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.4)$$

ν_i, E_i et ν, E sont le coefficient de poisson et le module d'élasticité respectivement pour l'indenteur et le matériau de l'échantillon. Pour la méthode d'Oliver et Pharr, la valeur A_c en fonction de profondeur de contact est définie pour un indenteur Berkovich, par l'équation suivante :

$$A_c = 25,4 \cdot h_c^2 + \sum_{n=1}^8 C_n \cdot h_c^{\frac{1}{2^{n-1}}} \quad (2.5)$$

Dans l'équation 2.5, les coefficients C_n sont déterminés à l'aide d'une régression non-linéaire des données expérimentales obtenues sur un échantillon de référence, en l'occurrence de la Silice fondue, aux propriétés mécaniques connues. Les coefficients sont ajustés de telle sorte que les valeurs de module élastique de la Silice fondue calculée avec les équations 2.3 et 2.4 soient constantes pour toutes les profondeurs de contact h_c du domaine de la régression non-linéaire et égal à 72 GPa. La profondeur de contact, h_c , est déterminée par l'équation suivante :

$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (2.6)$$

Fischer-Cripps [60, 63] propose que les valeurs de ε soit 0,75 pour les indenteur Berkovich et sphériques et 0,72 pour l'indenteur conique. Des expériences et des l'analyses par la méthode des éléments finis [60, 63] ont démontré qu'une correction sur les équations 2.3 et 2.6 est nécessaire. Le facteur de correction $1/\beta$ est appliqué pour corriger la valeur mesurée de la raideur $S = dP/dh$. Ainsi, l'équation (2.3) devient :

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (2.3')$$

La valeur de β est supposée égale 1 pour les indenteurs sphériques ou coniques, et 1,034 pour un indenteur Berkovich.

Dans l'application de la méthode d'Oliver et Pharr pour l'indenteur sphérique [60, 61], la détermination de l'aire de contact est différente. Une fois déterminée la valeur de la raideur de contact S à partir des courbes P-h, la profondeur de contact, h_c , peut être déterminée en utilisant l'éq. 2.6. Ensuite, le rayon de contact, a_c , peut être estimé avec l'équation géométrique suivante :

$$a_c = \sqrt{2 \cdot R \cdot h_c - h_c^2} \quad (2.7)$$

où R est le rayon de la sphère. Une fois le rayon de contact déterminée, l'aire projetée de contact, A_c , est donnée par :

$$A_c = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot h_c \quad (2.8)$$

Quelle que soit la géométrie de l'indenteur utilisée, la dureté du matériau est assimilée à la pression de contact et calculée en utilisant l'expression suivante :

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (2.9)$$

a) Traitement des courbes (P, h)

Pour automatiser et homogénéiser l'analyse des courbes (P, h), le traitement est effectué par une interface MatLab® développé sur la méthode d'Oliver et Pharr. Celle-ci permet d'identifier la phase de charge, de maintien et de décharge, comme l'illustre la Figure 2.7. L'intersection entre les phases de maintien et de décharge est identifiée pour déterminer la valeur précise de la profondeur maximale atteinte par l'indenteur à la consigne P_{\max} . La valeur de la raideur de contact, S , est calculée en utilisant l'équation 2.2. Dans la réalisation de régression de courbes de décharge, nous utilisons les premiers 40% de la courbe enregistrés à partir de la consigne P_{\max} . Les Figure 2.8a et Figure 2.8b présentent les courbes (P, h) enregistrées respectivement avant et après implantation avec des ions $^{83,8}\text{Kr}^+$ (lot 1). Les courbes de l'échantillon non implanté présentent des discontinuités (flèches jaunes sur la Figure 2.8), associés à des phénomènes de fissuration sous l'indenteur, dus à l'effondrement des pores dans la zone de contact et dans la zone affectée par l'indentation (zone de déformation élastoplastique). La présence de ces hétérogénéités sur les courbes P-h rend impossible leur utilisation pour le calcul des propriétés mécaniques E et H . De ce fait, nous avons dû réfléchir à un moyen statistique pour mieux exprimer le degré d'incertitude des mesures effectuées à une charge de consigne donnée. Nous avons opté pour représenter la dispersion des données avec des intervalles de confiance à 95% de certitude. Les intervalles de confiance ont l'avantage d'exprimer en plus de la dispersion des données, le nombre de degré de liberté. La formulation utilisée dans le calcul de ces intervalles de confiance est décrite par l'équation 2.10 :

$$\bar{x} - \frac{S \cdot t_{n,\alpha}}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{S \cdot t_{n,\alpha}}{\sqrt{n}} \quad (2.10)$$

où \bar{x} : moyenne de l'échantillon,

S : l'écart type,

$t_{n,\alpha}$: variable t de *Student* calculé pour n degrés de liberté et l'indice de confiance α

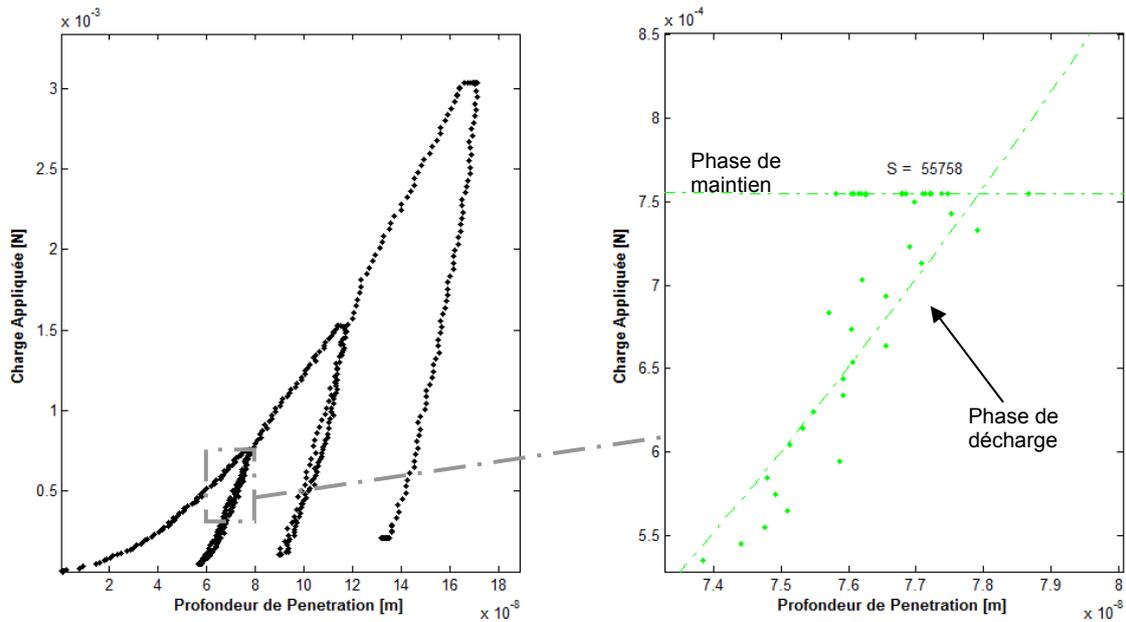


Figure 2.7 - Courbe (P, h) obtenue pour l'échantillon HA111.

Après suppression des essais présentant des sauts sous la courbe charge-enfoncement (P-h), et le repositionnement de l'origine des indentations présentant les problèmes d'identification de surface, la méthode automatique de traitement de données proposée identifie l'intersection entre les phases de maintien et de déchargement. Ensuite, après avoir calculé la valeur de la raideur $S = (dP/dh)|_{P_{max}}$, le module élastique E et la dureté H, ces valeurs sont attribuées au point d'intersection entre les phases de maintien et de déchargement. La méthode numérique regroupe les données des propriétés mécaniques par rapport à la charge d'indentation et calcule quelques paramètres statistiques comme la moyenne, l'écart-type et les intervalles de confiance pour l'ensemble des trois groupes. A la fin, avec l'aide de l'opérateur, cette méthode assemble les différents fichiers de charges distinctes et génère les graphiques de la raideur, du module élastique et de la dureté en fonction de la profondeur d'indentation (h).

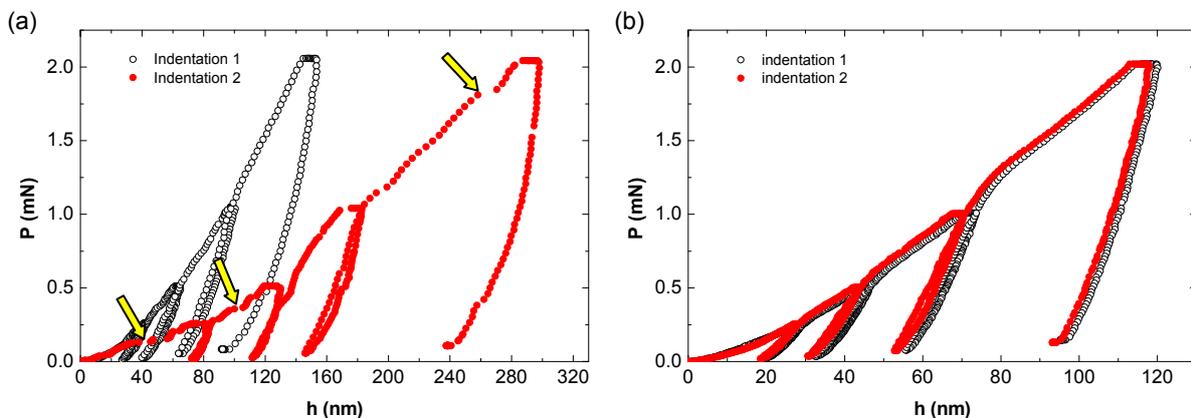


Figure 2.8 - Exemples de courbes P-h obtenues pour les indentations Berkovich sur l'échantillon Ha111 (a) avant implantation et (b) après implantation avec des ions $^{83.8}\text{Kr}^+$.

b) Essais de Nanoindentation instrumentée avec l'indenteur Berkovich

Dans l'analyse de courbes d'indentation Berkovich, la procédure décrite précédemment a été employée. Les coefficients de la fonction d'aire utilisée pour l'indenteur Berkovich (eq. 2.5) sont regroupés dans le Tableau 2.3. Comme des variations significatives de propriétés mécaniques ont été observées entre les différentes zones d'un même échantillon, 3 cycles d'indentation avec des phases de décharge partielle sont réalisés au même point. Sur la Figure 2.9 un exemple d'application du cycle de charge est présenté en fonction du temps pour l'application d'une charge maximale de 40 mN.

Tableau 2.3 - Coefficient de la fonction d'aire employé dans le calcul de $A_c = f(h_c)$, (cf. eq. 2. 5).

Coefficient de la fonction d'aire C_i	Valeur de C_i
C1	1644,00
C2	157,12
C3	50,41
C4	28,87
C5	21,94
C6	19,15
C7	17,90
C8	17,31

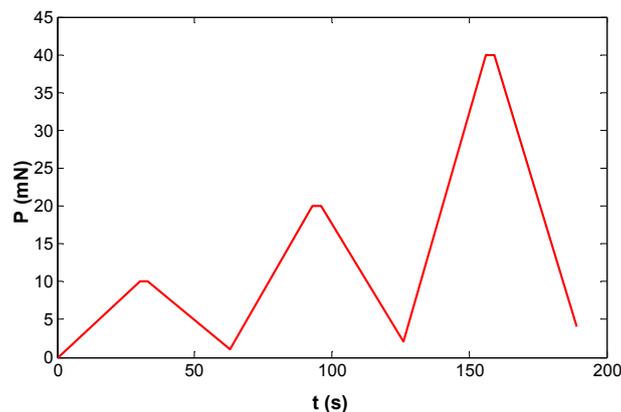


Figure 2.9 - Exemple d'un cycle d'indentation (charge, maintien et décharge) en fonction du temps.

Le fait d'indenter au même point et ainsi obtenir des résultats provenant de différentes profondeurs fait diminuer les dispersions expérimentales. Les Tableau 2.4 et Tableau 2.5 décrivent les paramètres principaux des essais d'indentation réalisés avec un indenteur de type Berkovich. En fonction de la charge maximale imposée, nous avons effectué des tests en statistique variable. Pour les essais à faible charge inférieure à 4 mN, nous avons programmé 20 indentations par charge, tandis que pour des charges supérieures, nous avons réduit le nombre d'essais à 10 indentations par charge. La Figure 2.10 montre les profils de dureté et de module élastique en fonction de la profondeur de pénétration, obtenus pour les échantillons du lot1 avant implantation ionique.

Tableau 2.4 - Paramètres utilisés lors des essais d'indentation Berkovich

Charge maximale (mN)	Nombre de cycles	Charges maximales par cycle (mN)			temps de chargement (s)	taux de chargement (mN/s)		
		1 ^{er} cycle	2 ^e cycle	3 ^e cycle		1 ^{er} cycle	2 ^e cycle	3 ^e cycle
3	3	0,75	1,5	3	15	0.05	0.10	0.20
4	3	1	2	4	15	0.07	0.13	0.27
10	3	2,5	5	10	20	0.13	0.25	0.50
15	3	3,75	7,5	15	25	0.15	0.30	0.60
18	3	4,5	9	18	25	0.18	0.36	0.72
80	3	20	40	80	60	0.33	0.67	1.33
100	3	25	50	100	70	0.36	0.71	1.43
120	3	30	60	120	80	0.38	0.75	1.50

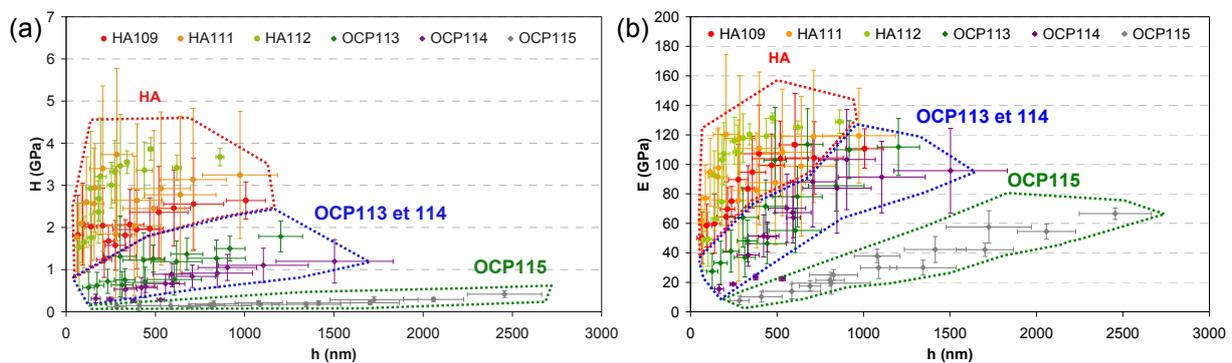


Figure 2.10 - Variation des propriétés mécaniques (a) dureté et (b) module élastique, en fonction de la profondeur d'indentation (h) pour les couches d'hydroxyapatite HA et OCP obtenues par Indentation Berkovich avant l'implantation d'ions.

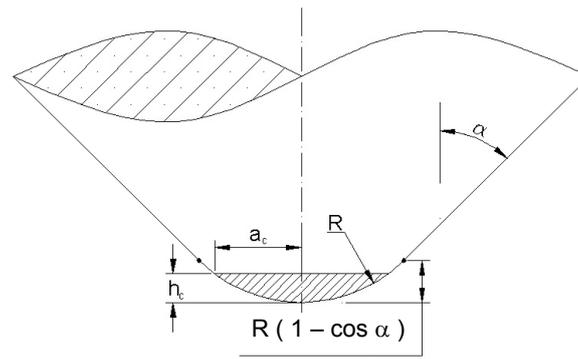
Tableau 2.5 - Paramètres fixes utilisés lors des essais d'indentation Berkovich.

Paramètres	Valeurs
Pourcentage de décharge (%)	90
Vitesse d'approche (nm/s)	10
Dérive admissible (%)	0,5
Temps de maintien (s)	2
Sensibilité d'identification de surface (%)	30
Coefficient de poisson	0,25

c) Essais de Nanoindentation instrumentée avec l'indenteur sphérico-conique de 5 et de 50 µm.

La figure 2.11 décrit schématiquement la géométrie des indenteurs utilisés, possédant une extrémité sphérique de rayon défini et une partie conique d'angle d'ouverture $2\alpha = 90^\circ$. D'après la Figure 2.11, nous devons distinguer deux cas :

- $h_c < R \cdot (1 - \cos(\alpha))$, indentation dans la partie sphérique de l'indenteur, avec une aire de contact définie par l'équation : $A_c = \pi \cdot h_c \cdot (2 \cdot R - h_c)$ (2.11)
- $h_c > R \cdot (1 - \cos(\alpha))$, indentation dans la partie conique de l'indenteur, avec une aire de contact définie par l'équation : $A_c = 2 \cdot \pi \cdot [h_c - R \cdot (\sqrt{2} - 1)]$ (2.12)



$$R = 5 \mu\text{m} \Rightarrow h_{\text{sphérique}} = 1,46 \mu\text{m}$$

$$R = 50 \mu\text{m} \Rightarrow h_{\text{sphérique}} = 14,64 \mu\text{m}$$

Figure 2.11 - Description géométrique des indenteurs sphériques.

On retrouve les mêmes effets associés aux hétérogénéités de la couche avec les deux indenteurs sphériques. Nous avons utilisé le même principe de sélection des courbes (P , h) valides que pour la pointe Berkovich. De la même façon, les intervalles de confiance à 95% de certitude remplacent les écarts types dans les graphiques (cf. 2.2.1.b). Les géométries sphériques présentent une plus grande aire de contact sous l'indenteur pour un incrément de profondeur dh donné (principalement pour les faibles valeurs de h_c), par rapport à l'indenteur Berkovich. Un volume de matière plus important est donc sollicité au moment de l'indentation, en minimisant les effets des porosités/hétérogénéités. Ainsi, avec les indenteurs sphériques un plus grand nombre d'indentations valides a été utilisé. L'utilisation d'indenteurs sphériques, notamment dans le cas de grand rayon, permet également de solliciter de manière plus élastique la matière, plus proche de conditions d'usage. Les paramètres variables et fixes de l'essai d'indentation avec les pointes sphériques sont regroupés dans les Tableau 2.6 et Tableau 2.7.

Tableau 2.6 - Paramètres utilisés lors des essais d'indentation avec les indenteurs sphérico-coniques de rayon $R = 5$ et $50 \mu\text{m}$

Charge maximale programmée (mN)	Nombre de cycles	Charges maximales par cycle (mN)			temps de chargement (s)	taux de chargement (mN/s)		
		1 ^{er} cycle	2 ^e cycle	3 ^e cycle		1 ^{er} cycle	2 ^e cycle	3 ^e cycle
3	3	0,75	1,5	3	15	0,05	0,10	0,20
4	3	1	2	4	15	0,07	0,13	0,27
10	3	2,5	5	10	20	0,13	0,25	0,50
15	3	3,75	7,5	15	25	0,15	0,30	0,60
18	3	4,5	9	18	25	0,18	0,36	0,72
80	3	20	40	80	60	0,33	0,67	1,33
100	3	25	50	100	70	0,36	0,71	1,43
120	3	30	60	120	80	0,38	0,75	1,50
300*	3	75	150	300	100	0,75	1,50	3,00
350*	3	87,5	175	350	100	0,88	1,75	3,50
400*	3	100	200	400	100	1,00	2,00	4,00
500*	3	125	250	500	100	1,25	2,50	5,00

* Utilisé seulement pour l'indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$

Tableau 2.7 - Paramètres fixes utilisés dans les essais d'indentation avec les indentateurs sphériques de rayon 5 et 50 μm .

Paramètres	Valeurs
Pourcentage de décharge (%)	90
Vitesse d'approche (nm/s)	10
Dérive admissible (nm/s)	0,5
Temps de maintien (s)	2
Sensibilité d'identification de surface (%)	30
Coefficient de poisson	0,25

Sur les Figures 2.12 et 2.13, nous pouvons observer les profils de dureté (p_m) et de module élastique obtenus avec un indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$, pour les échantillons du lot 1 avant implantation (Figure 2.12) et après implantation (Figure 2.13). La dispersion avant implantation est inférieure à celle observée pour ces mêmes échantillons indentés à l'aide de l'indenteur Berkovich. L'indenteur Berkovich, beaucoup plus aigu, s'enfonce plus rapidement dans le matériau. Au contact de la surface, le matériau sous l'indenteur plastifie localement tandis qu'avec les indentateurs sphériques cette plastification du matériau débute dans le volume. Nous pouvons remarquer, les comportements mécaniques de tous les revêtements de phosphates de calcium après implantation sont concentrés dans les mêmes zones des graphiques $E(h)$ et $H(h)$ (Figure 2.13).

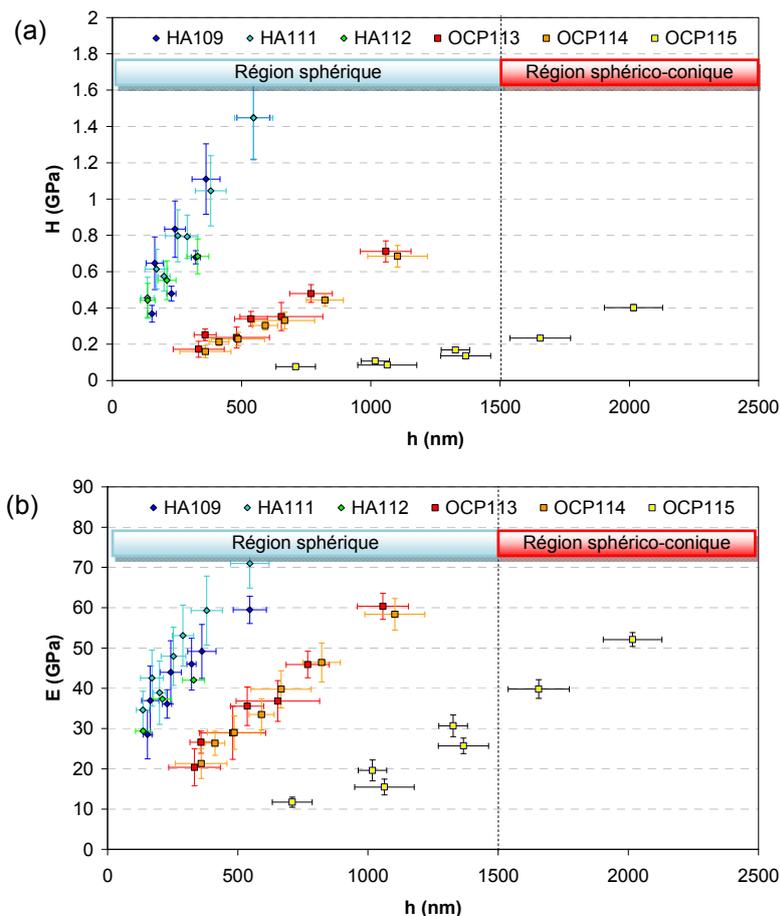


Figure 2.12 - Variations des propriétés mécaniques (a) dureté et (b) module élastique en fonction de la profondeur d'indentation (h) pour les couches d'hydroxyapatite Ha et OCP obtenues par indentation avec un indenteur sphérico-conique de rayon de $5 \mu\text{m}$ avant implantation d'ions $^{84}\text{Kr}^+$.

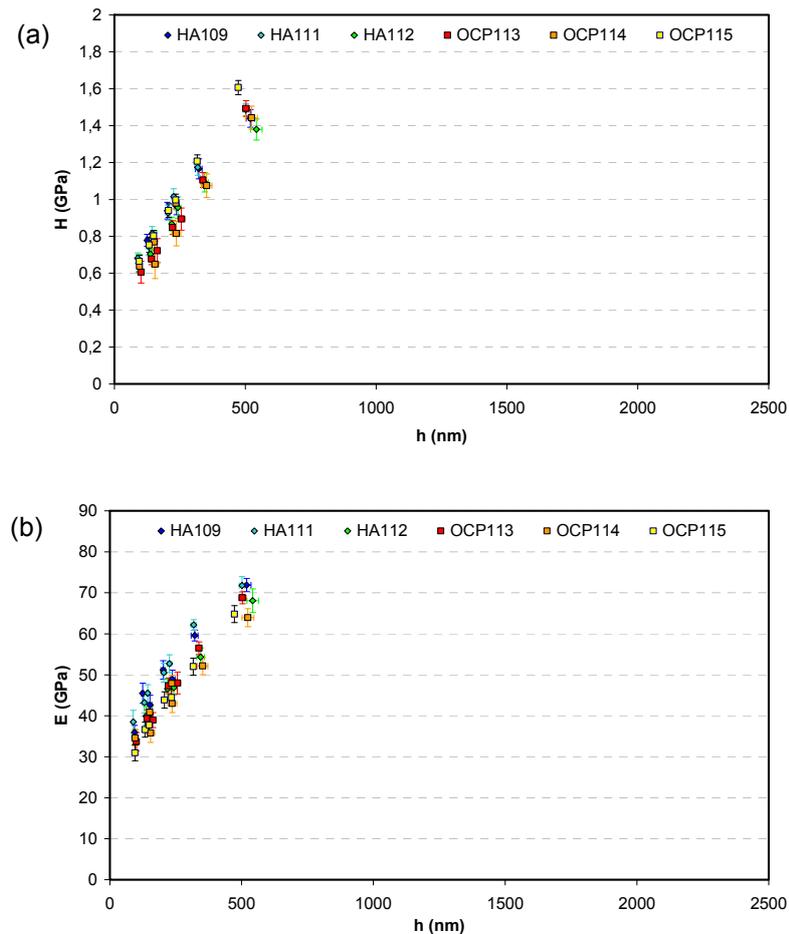


Figure 2.13 - Variations des propriétés mécaniques (a) dureté et (b) module élastique en fonction de la profondeur d'indentation (h) pour les couches d'hydroxyapatite Ha et OCP obtenues par indentation avec un indenteur sphérico-conique de rayon de 5 μm après implantation d'ions $^{84}\text{Kr}^+$

Dans la littérature [24, 26], l'utilisation de la géométrie sphérique pour la caractérisation des matériaux biocéramiques poreux n'est pas répandue. En effet, la complexité du champ de déformation élastoplastique sous l'indenteur dans le cas de système (revêtement/substrat) rend l'analyse des résultats expérimentaux difficile. Classiquement pour les systèmes revêtus, les géométries pyramidales comme Vickers, Berkovich et même Knoop sont plus largement employées [20, 53, 64-68].

Sur le schéma de la Figure 2.14 la comparaison entre le contact macroscopique de corps statiques et le contact de l'indenteur avec la surface implantée est mis en évidence. Sur cette figure sont représentées une zone de déformation plastique ε_p proche de l'indenteur et une zone de déformation élastique ε_e , enveloppant la zone de déformation plastique. En fonction de la géométrie de l'indenteur utilisée (Berkovich ou sphérique) les champs de déformation sous l'indenteur présenteront un degré plus ou moins importante de symétrie. Pour la rayure, les champs de contraintes sont positionnés à l'avant de l'indenteur (figure 2.15). L'analyse de résultats obtenus en statique est plus facile à mettre en œuvre grâce au modèle existant, traduisant la profondeur d'indentation en profondeur de contact. L'analyse employée pour évaluer le comportement dynamique des couches est expliqué par la suite.

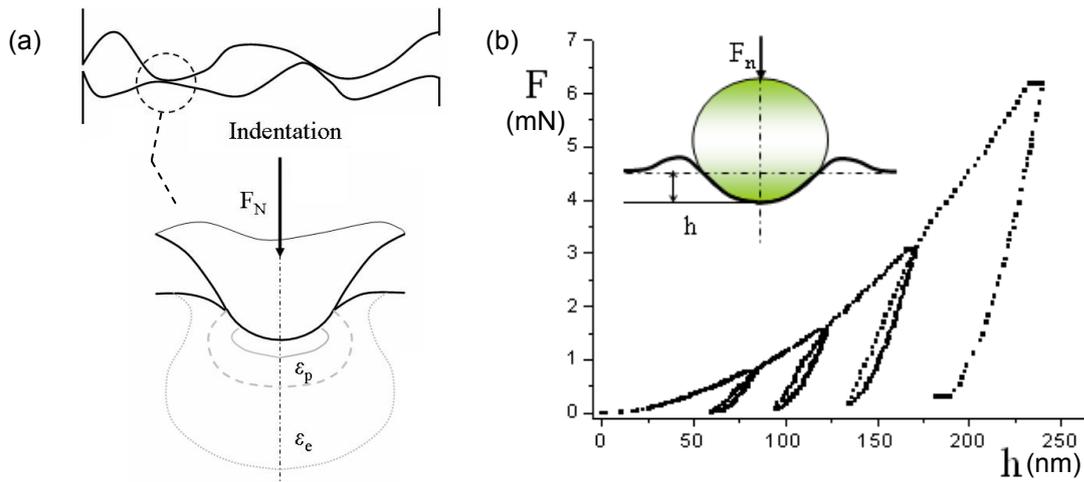


Figure 2.14 - (a) comparaison entre le contact macroscopique à deux corps statiques et un essai d'indentation, (b) ainsi qu'une courbe charge-enfoncement issue de cet essai.

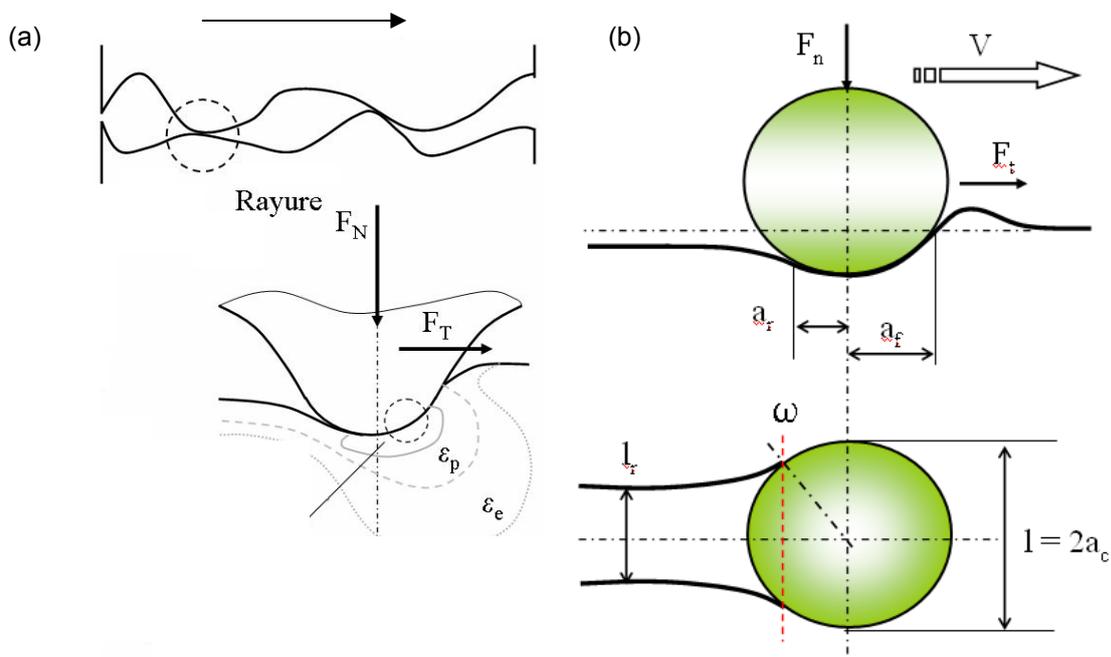


Figure 2.15 - (a) comparaison entre le contact macroscopique dynamique à deux corps et un essai de rayure, (b) coupe longitudinale de la rayure et la vue de dessus de l'indenteur.

d) Essais de Nanorayure

Les essais de nanorayures représentent un puissant outil de caractérisation capable d'évaluer les comportements des matériaux soumis à une sollicitation dynamique. Un essai de rayure est caractérisé par le déplacement de l'indenteur, de géométrie connue, sur une surface. Le pilotage de l'essai de rayure en déplacement simule l'interaction abrasive de particules dures encastrées à la surface d'un deuxième corps aminé d'un mouvement relatif par rapport à la surface du matériau d'intérêt. Pour les applications visées, mais aussi du fait de contraintes technologiques associées à l'appareil de rayure utilisé, nous avons choisi de travailler en pilotage de charge. Durant l'essai de rayure, un capteur de force mesure l'effort tangentiel, F_t , généré par le frottement entre l'indenteur et

la surface rayée. Des capteurs de déplacement mesurent les déplacements verticaux de l'indenteur pendant que le porte-échantillon se déplace à vitesse constante pour générer le sillon. Une description plus détaillée de l'essai de rayure peut être trouvé dans la référence [69].

Les essais de rayure ont été aussi réalisés à l'aide de l'appareil Nanoindenteur XP ®. Seuls les indenteurs de géométrie sphérique ($R = 5 \mu\text{m}$ et $R = 50 \mu\text{m}$) ont été utilisés pour endommager les surfaces revêtues. Les essais ont été conduits à charge variable croissante linéairement (vitesse de rayage imposée constante). Trois gammes de charge ont été utilisées :

- C1, de 0,5 à 10 mN ;
- C2, de 7,5 à 17,5 mN ;
- C3, de 15 à 25 mN.

Pour chaque gamme de charge, nous avons réalisé une statistique de 5 essais de rayure. Pendant le traitement par implantation ionique, un masque a été positionné sur la surface traitée pour préserver une partie de l'échantillon dans son état d'origine (cf. Figure 2.2). Nous avons réalisé des essais de rayure à charge constante ($P = 10 \text{ mN}$) aux niveaux des zones frontières entre les zones non implantées et les zones implantées.

Le cycle machine pour un essai de rayure se décompose en trois étapes (Figure 2.16) :

- i. **Palpage initial** : la machine recherche la surface et, dès son identification, commence à déplacer l'indenteur sur une distance de 140% de la distance de rayure ($L = 1000 \mu\text{m}$). Cette étape a pour but d'identifier la topographie de surface. Pour ne pas endommager la surface, une microcharge ($50 \mu\text{N}$) est utilisée dans cette étape de balayage.
- ii. **Rayure** : De retour à l'origine, la pointe indente de nouveau le matériau à microcharge sur une distance de 20% de L ($200 \mu\text{m}$). Ensuite, le matériau est indenté avec la charge initiale et la pointe commence à se déplacer à une vitesse de $10 \mu\text{m/s}$ jusqu'à atteindre la longueur L de rayure et la charge maximale. Après la décharge complète, l'indenteur finit son parcours (20% de L) à microcharge.
- iii. **Palpage final** : une fois la rayure réalisée, un dernier palpage à microcharge similaire à celui de la première phase est effectué sur la surface rayée. Cette étape a pour but de déterminer la profondeur du sillon résiduel. Cette étape génère normalement des résultats avec beaucoup d'imprécision car après le passage de l'indenteur, les sillons ont tendance à se refermer. Pour cela nous avons décidé de nous affranchir de ces mesures et de travailler avec les phases de Palpage initial et de rayure.

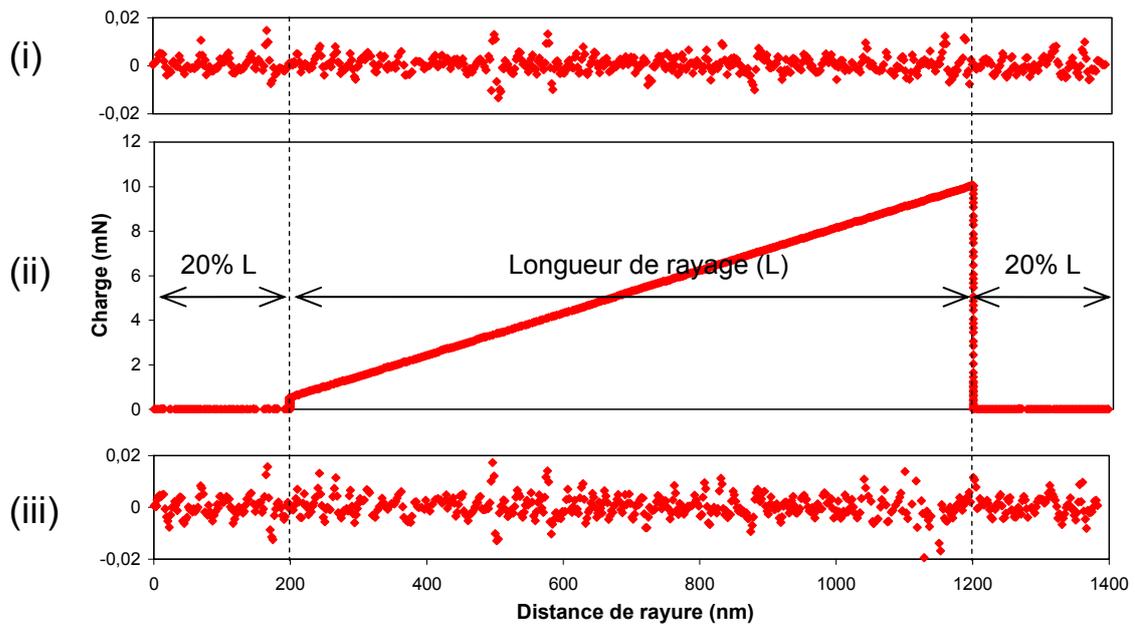


Figure 2.16 - Schéma représentatif des étapes de palpation initiale, rayure et palpation finale.

Pour l'analyse de ces courbes enregistrées lors d'un essai de rayure, nous avons également développé une procédure numérique à l'aide de l'interface MatLab®. Cette routine, en identifiant les différentes phases de la rayure, permet le calcul de données comme la profondeur de pénétration lors de la phase de rayure, la pression moyenne de contact dans la direction normale, H_{sn} , la pression moyenne de contact dans la direction tangentielle, H_{st} , et le coefficient de frottement apparent, μ_{app} .

$$H_{sn} = \frac{F_n}{A_n} \quad (2.13)$$

$$H_{st} = \frac{F_t}{A_t} \quad (2.14)$$

$$\mu_{app} = \frac{F_t}{F_n} \quad (2.15)$$

où F_n et F_t sont les forces normale et tangentielle appliquées sur l'indenteur, et A_n et A_t sont les aires projetées de contact respectivement dans les directions normale et tangentielle [69].

Dans son fonctionnement, la routine numérique identifie les débuts et les fins de rayure dans les phases de palpation initiale et de rayure. La Figure 2.17 montre un exemple de rayure réalisée sur l'échantillon HA111 à la charge C1, et les traitements réalisés pour la détermination de la profondeur de pénétration lors de la rayure. Sur cette figure, on peut identifier la phase i (en rouge) et ii (en bleu) décrites précédemment. Comme les données de ces deux phases ont été obtenues par des étapes de balayage distinctes, les valeurs des abscisses ne sont pas les mêmes. Pour résoudre ce problème, une interpolation du 2^e degré robuste¹ a été réalisée pour trouver les points sur le profil de la phase i, mais avec les abscisses de la phase ii. De cette manière, nous avons pu calculer plus précisément la

¹ Interpolation selon laquelle un poids est donné à chaque point mesuré. Ce poids est déterminé par un algorithme qui évalue la distance entre un point donné et son voisinage. Le poids donné à un point sera d'autant plus grand que la distance entre ce point et son voisin est petite.

profondeur de pénétration des rayures (dh) comme étant la différence des ordonnées des phases i et ii :

$$dh = h_{ii} - h_i \quad (2.16)$$

Sur la Figure 2.17a, nous pouvons observer la forte ondulation de la courbe mesurée lors de la phase (i), directement associée à la topographie initiale de l'échantillon. La Figure 2.17a montre le profil initial fonction de la topographie (—), le profil obtenu sous charge (—), pendant l'essai de rayure et les points obtenus par interpolation utilisant une fonction du 2^e degré robuste (●). Avec l'application de la charge, il existe une légère différence entre le profil initial (i) et le profil sous charge (ii) montrés sur la Figure 2.17b, avec le profil obtenu sous charge (—) et la courbe lissée associée (—). Du fait de la rugosité initiale, la courbe enregistrée est fortement bruitée. Pour déterminer une courbe de tendance, un lissage mathématique des courbes robuste a été également mis en place. Toutes ces étapes d'interpolation, de calcul de la profondeur de pénétration et de lissage mathématique ont été développées à l'aide du logiciel MatLab[®]. Cette interface, spécialement dédiée aux traitements des données d'essais de rayure, conduit à une analyse rapide et homogène pour tous les essais réalisés (opérateur indépendant), malgré des signaux fortement bruités, avec un gain de temps substantiel.

Dans le traitement de ces données, nous avons également programmé une routine permettant l'assemblage des trois gammes de charge en utilisant la force normale appliquée comme repère. Les Figure 2.18 et Figure 2.19 montrent un exemple obtenu pour l'assemblage de données pour les échantillons HA109 et OCP115 non implantés. Après rassemblement, une régression de ces données est réalisée pour évaluer les comportements de la couche tout au long de trois gammes de charge. Dans le calcul de cette régression, les intervalles de confiance avec 95 % de certitude ont été créés.

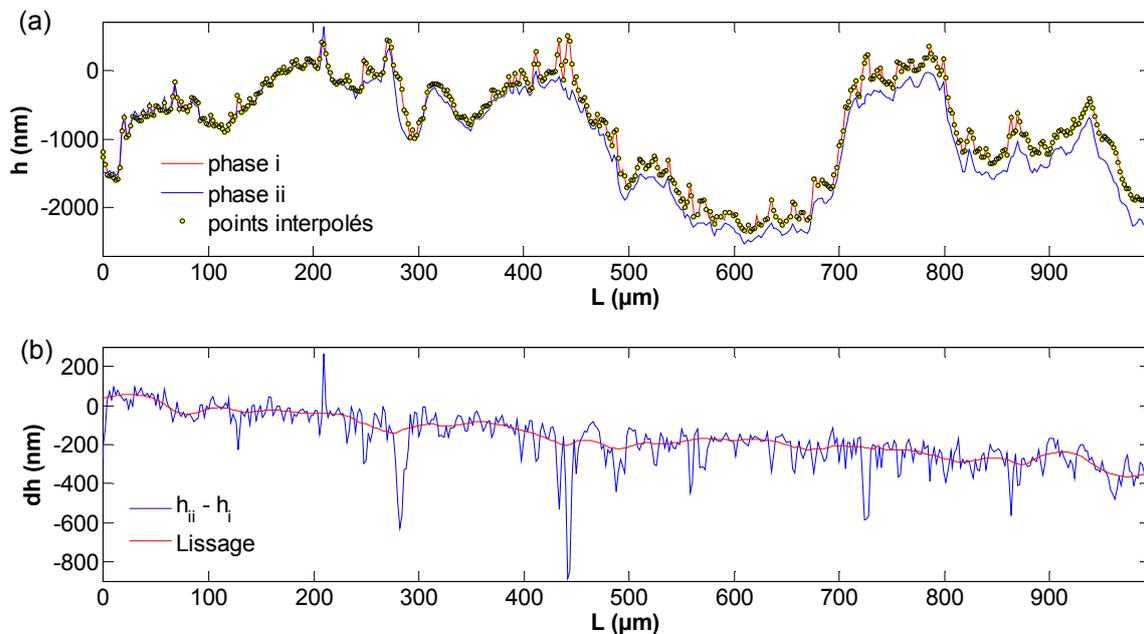


Figure 2.17 - Essais de rayure réalisée avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ sur l'échantillon HA109 avec la charge normale variant de 0,5 à 10 mN (gamme de charge C1).

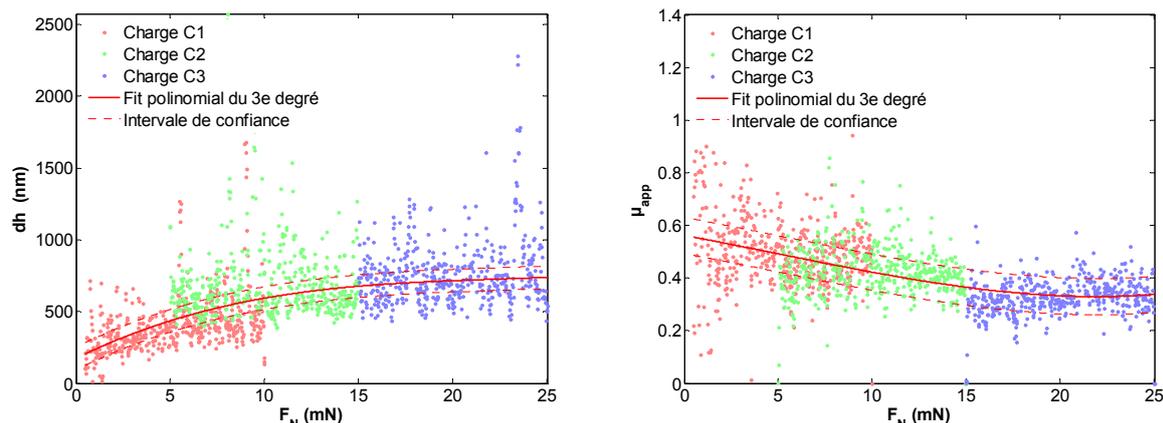


Figure 2.18 - Rassemblement de données de rayures réalisées avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ obtenues pour l'échantillon HA109, avec les gammes des charges C1, C2 et C3.

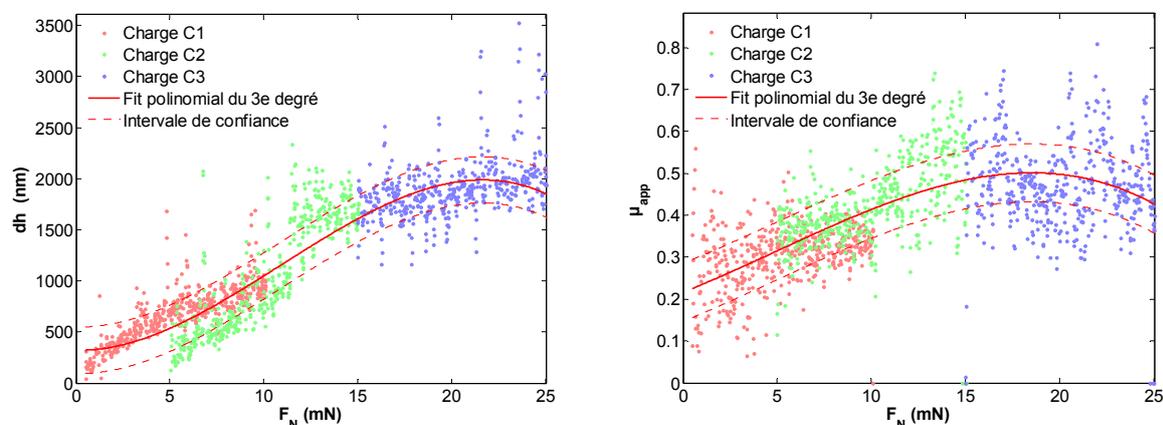


Figure 2.19 - Rassemblement de données de rayures réalisées avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ obtenues pour l'échantillon OCP115, avec les gammes des charges C1, C2 et C3.

2.2.2. Propriétés physico-chimiques

Après la caractérisation mécanique, la caractérisation physico-chimique des couches est réalisée à différentes échelles d'analyse.

a) Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La technique de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) est basée sur la collision élastique d'une particule de type $^4\text{He}^+$ sur le noyau cible des éléments du matériau analysé. Le bombardement est réalisé normalement par un faisceau de particules $^1\text{H}^+$ ou $^4\text{He}^+$, accélérée entre 0,6 et 3,5 MeV [70]. Le but de cette analyse est d'évaluer la stœchiométrie des couches en profondeur (composition chimique, épaisseur). Associée à d'autres techniques comme la microscopie électronique à balayage (MEB), par exemple, cette technique permet de réaliser une estimation de la densité volumique moyenne des matériaux analysés.

Dans cette analyse, les particules incidentes pénètrent dans le matériau en perdant une partie de leur énergie cinétique par interaction avec les nuages électroniques (collision inélastique) des atomes rencontrés. Dans leur parcours, les particules incidentes vont aussi faire des collisions

avec les noyaux des atomes présents à différentes profondeurs d'un échantillon (collision élastique). Ces particules vont être déviées selon l'angle des collisions. La Figure 2.20a montre un schéma de collisions élastiques qui ont lieu entre les particules incidentes et les atomes de la cible. Dans cette figure, la masse m_2 initialement au repos, se déplace avec une énergie E_2 du fait de la collision élastique avec la particule m_1 . Il est important de noter que la particule m_1 change de direction après la collision élastique. Un détecteur, placé dans une position spécifique dans la chambre collecte les particules rétrodiffusées dans cette direction. La Figure 2.20b montre un schéma de ces particules dans leur parcours (direction θ) vers le détecteur, qui possède un angle solide Ω . Une grande partie de particules rétrodiffusées ne sont pas prises en compte car elles se déplacent, après collision, dans une direction différente.

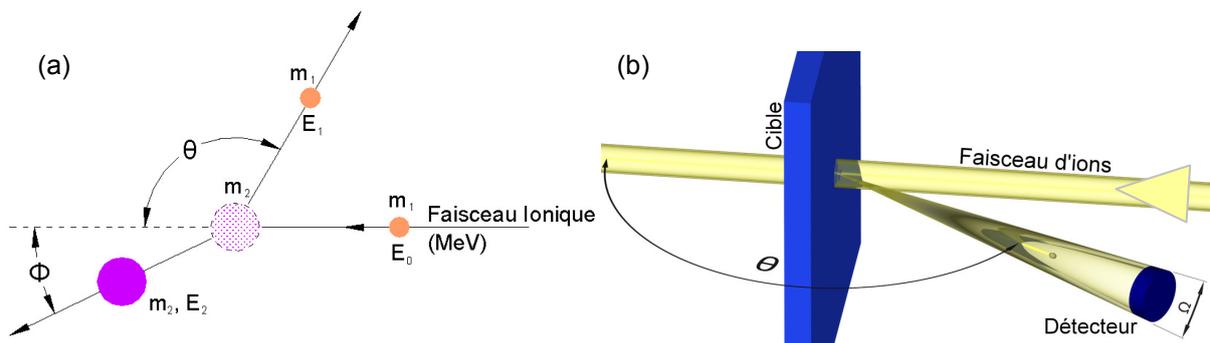


Figure 2.20 - (a) schéma représentatif des collisions élastiques d'une particule m_1 animée d'une énergie E_0 avec une particule m_2 initialement au repos et (b) présentation du positionnement du détecteur d'angle solide Ω dans une direction θ .

Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permettent de décrire la cinématique de cette interaction et de lier l'énergie initiale des particules incidentes à l'énergie finale. L'énergie cinématique après collision E_1 est égale au produit du facteur cinématique K par l'énergie de la particule incidente E_0 [70] :

$$E_c = K \cdot E_0 \quad (2.17)$$

$$\text{avec } K = \left(\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (2.18)$$

où m_1 et m_2 sont respectivement les masses de la particule incidente et de la particule cible et θ l'angle de rétrodiffusion (Figure 2.20b).

La Figure 2.21 montre un schéma illustrant l'obtention des spectres par RBS. Dans ce schéma, on observe que les collisions de particules avec des atomes cible de masses différentes produisent des pertes d'énergie différentes. Plus un atome donné est en profondeur, plus la perte d'énergie due aux collisions inélastiques est grande. Ainsi, dans ce schéma, les atomes de masse m_a , plus lourds, vont restituer de façon élastique plus d'énergie et leur profil correspondant vont apparaître en premier. Les variations de l'énergie ΔE_a et ΔE_b peuvent être corrélés aux profondeurs dans laquelle l'atome rétrodiffusé a heurté les atomes cible.

Russell *et al.* [71] ont démontré l'applicabilité des techniques ioniques dans la caractérisation des couches minces formées à partir de phosphate de calcium. Dans leur travail, les couches minces

déposées sur silicium, créées par des techniques Sol-Gel, de composition chimique $\text{Ca}_{1,63}\text{O}_{5,4}\text{H}_{1,8}\text{C}_{0,24}\text{P}$ ont été caractérisées par RBS. Cette technique a permis de déterminer précisément et de façon reproductible le rapport Ca/P.

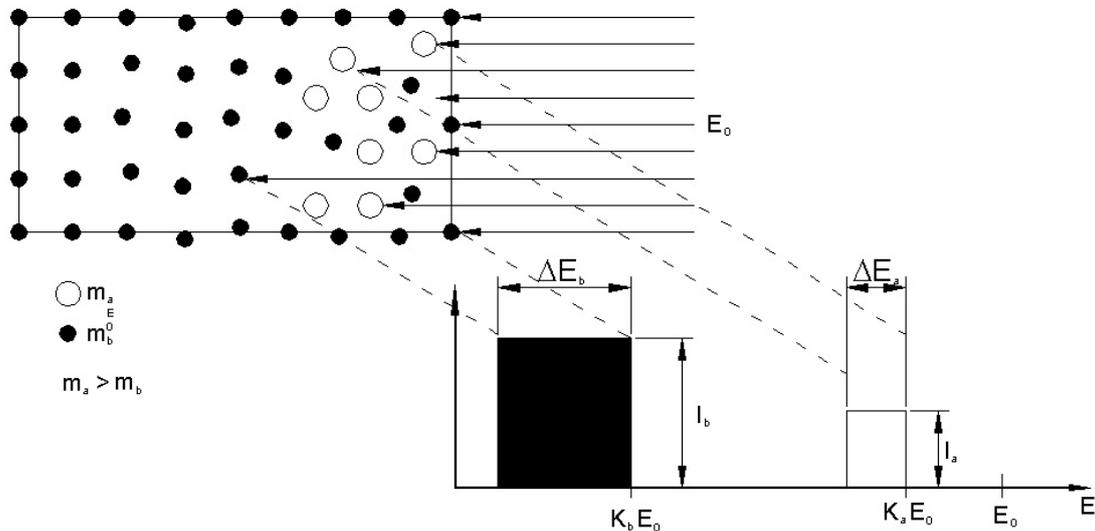


Figure 2.21 - Schéma représentatif de l'obtention de spectres par RBS.

Dans notre cas, les couches d'hydroxyapatite présentent des atomes avec le même ordre de grandeur de numéro atomique (les deux principaux éléments sont le calcium ^{40}Ca et le phosphore ^{31}P). Ainsi, avec un faisceau incident orienté normalement à la surface analysée (angle d'incidence de 90° par rapport à la surface), les zones représentatives du calcium et du phosphore sont superposées. Un autre inconvénient pour la mesure des spectres RBS en incidence normale concerne aussi la superposition des raies du titane et du phosphore. Pour éviter cela, nous avons réalisé les mesures RBS en utilisant deux angles différents d'incidence, soit 90° et 135° (Figure 2.22). Nous avons utilisé des particules incidentes de type $^4\text{He}^+$ à une énergie $E_0 = 2,9 \text{ MeV}$ et une statistique de $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Nous avons conservé l'angle de diffusion θ entre le faisceau incident et le faisceau rétrodiffusé constant et égal à 20° pour toutes les mesures.

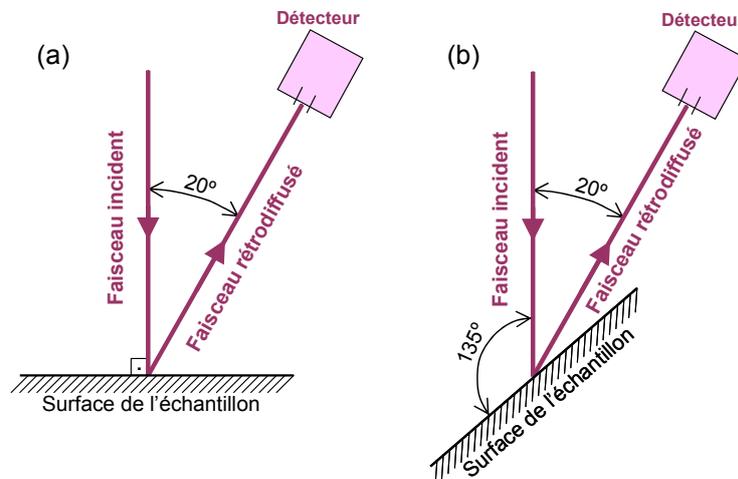


Figure 2.22 - Configurations utilisées dans la réalisation des essais RBS. (a) angle d'incidence normal à la surface et (b) angle d'incidence à 135° par rapport à la surface de l'échantillon.

Nous avons représenté sur la Figure 2.22 les deux configurations utilisées dans la réalisation des mesures RBS. La calibration du système électronique est effectuée avec un échantillon de Si possédant une couche de SiO₂. Cette calibration a pour but de déterminer, à travers une régression, dans quel canal chaque élément chimique allait ressortir.

La validation de ces paramètres expérimentaux a été réalisée sur les échantillons du lot1 avant et après implantation d'ions (Figure 2.23). Les spectres RBS sont analysés en utilisant les données de l'essai comme l'angle d'incidence, l'angle de rétrodiffusion, la composition chimique de la couche et sa densité, ainsi que le spectre de l'échantillon étalon (système SiO₂/Si) pour réaliser la simulation des spectres et pouvoir les comparer avec les spectres obtenus. Ces simulations, associées aux résultats de MEB, ont pour but de trouver la densité volumique des couches, ρ_v . Un autre but de ces simulations est de déterminer la stœchiométrie des couches, en particulier le rapport Ca/P (Figure 2.23). La valeur du rapport Ca/P déterminée par RBS sur l'échantillon HA 112 avant et après implantation est identique à la valeur trouvée pour l'hydroxyapatite stœchiométrique. Les simulations reproduisent les spectres RBS obtenus pour l'échantillon d'hydroxyapatite non implanté. Une petite différence est observée pour le titane, explicable par la porosité de ces échantillons et par la présence des interfaces multiples. Par ailleurs, l'inclinaison du début du profil correspondant au titane Ti est plus importante pour l'échantillon implanté que pour l'échantillon non implanté. En effet, l'implantation d'ions a été réalisée de telle sorte que l'interface soit atteinte. Ainsi, cette inclinaison plus importante montre qu'un certain degré de diffusion entre les atomes de l'interface et de la couche a pu avoir lieu.

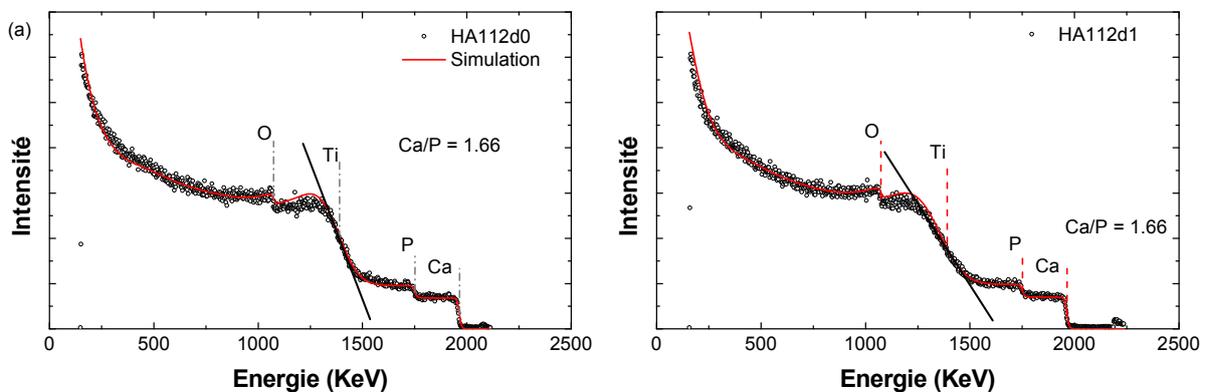


Figure 2.23 Spectres RBS de l'échantillon HA112 (a) avant et (b) après implantation de $^{83,8}\text{Kr}^+$ avec un angle d'incidence normal du faisceau de particules $^4\text{He}^+$.

b) Analyse par réactions nucléaires (NRA, *Nuclear Reaction Analysis*)

L'analyse des réactions nucléaires (NRA) est utilisée pour déterminer la concentration et la distribution des éléments légers proches de la surface. Ces éléments légers de type carbone, azote ou encore oxygène sont présents dans le matériau sous une forme isotopique. Par exemple, dans un échantillon de nitrure de titane TiN ou encore de nitrure de silicium Si₃N₄, un pourcentage d'azote se trouve sous la forme isotopique ^{15}N . Pour doser cet élément, un faisceau d'ions de type proton $^1\text{H}^+$ est généré à l'aide d'un accélérateur de particules et projeté sous incidence normale contre la surface de l'échantillon. Des réactions nucléaires vont avoir lieu entre les isotopes ^{15}N présents dans l'échantillon en profondeur et les particules en générant, comme produit de cette réaction, des protons, des

déutons, ^3He , ou encore des photons-gamma. Dans notre cas, on va s'intéresser plus particulièrement à la radiation gamma générée pendant le bombardement de la surface avec des protons. Le but de cette mesure est de déterminer les profils de concentration de l'isotope ^{15}N qui a été implanté préalablement dans les surfaces des échantillons. Ainsi, la réaction qui va nous intéresser dans le développement de ces mesures est la suivante :



La réaction décrite dans l'équation 2.22 aura lieu à des énergies de protons très spécifiques avec quelques KeV d'écart type [70]. Cette réaction (avec une énergie de résonance 429 KeV et une énergie des photons émis de 4,43 MeV) a été utilisée pour suivre l'évolution de la distribution d'ions azote implantés dans un acier inoxydable (316L) en fonction des conditions de recuit [72]. Quand une particule chargée, accélérée avec une énergie E_0 , pénètre la surface d'un matériau donné, elle perd de l'énergie au fur et à mesure qu'elle se déplace dans le matériau, à cause de collision avec les électrons et les noyaux. À ce phénomène on associe une grandeur, $S = dE/dx$, nommée pouvoir d'arrêt du matériau et qui exprime la quantité d'énergie perdue par une particule quand elle se déplace d'une distance dx dans le matériau cible. Cette grandeur est dépendante de l'énergie de la particule et de la nature physico-chimique de la surface du matériau (composition chimique, densité, etc.). La Figure 2.24 décrit la variation du pouvoir d'arrêt, S , avec l'énergie d'accélération des protons, quand ces derniers pénètrent dans une couche d'hydroxyapatite. Ce graphique a été obtenu par simulation en utilisant le logiciel projstop2, développé par Stoquert *et al.* [73]. Dans cette simulation, nous avons considéré la couche hydroxyapatite comme étant stœchiométrique, homogène et non poreuse. Tout d'abord, les valeurs du pouvoir d'arrêt S sont d'autant plus grandes que les valeurs de la densité sont élevées. Cela montre que la détermination de la bonne valeur de la densité de la couche est essentielle dans le traitement des résultats NRA. Cependant, la densité surfacique d'atomes, ρ_s , est également un paramètre important, car cette grandeur exprime la quantité d'atomes trouvés sur le parcours des ions incidents. La valeur de la densité surfacique ρ_s peut être estimée à partir des spectres RBS (paragraphe 2.1.5a).

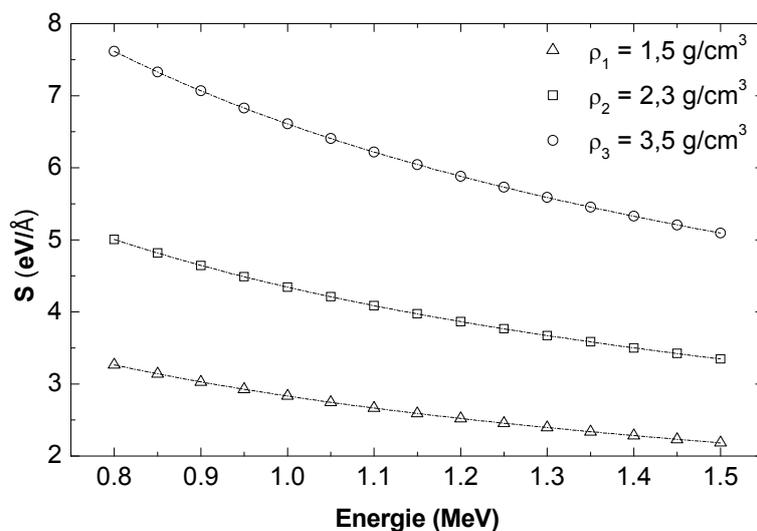


Figure 2.24 - Évolution du pouvoir d'arrêt, S , des ions $^1\text{H}^+$ en fonction de l'énergie de particules.

Dans le Tableau 2.8 nous avons regroupé les valeurs de l'énergie de résonance pour les réactions nucléaires sur l'isotope ^{15}N . Deux des données présentes dans ce tableau ont été plus particulièrement utilisées dans le choix de l'énergie de la réaction : la section efficace et la largeur de la réaction. La section efficace exprime l'intensité de radiation gamma générée par la réaction et la largeur de la réaction exprime la résolution énergétique. D'une manière générale, on essaie d'avoir la plus grande section efficace pour la plus petite largeur de réaction. Ainsi, la réaction $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$, qui a lieu avec une énergie de 898 KeV, a été retenue.

Un autre point important pour le traitement des analyses NRA réside dans la valeur de l'énergie des protons à la surface. Si un proton est accéléré à une énergie incidente E_0 , proche de l'énergie de résonance E_R , en arrivant à la surface du matériau, il réagira en libérant une radiation gamma et des particules alpha (voir Figure 2.25a). Si l'énergie d'accélération des protons est supérieure à l'énergie de résonance, il sera freiné selon la valeur du pouvoir d'arrêt indiquée sur la Figure 2.24. En atteignant l'énergie de résonance, ils réagiront cette fois-ci en profondeur (voir Figure 2.25b) :

$$x = (E_R - E_0) / (dE/dx) \quad (2.23)$$

L'étalonnage est réalisé en enregistrant l'énergie de la réaction d'un faisceau de protons avec une énergie proche de l'énergie de résonance dirigé sur un échantillon revêtu d'une couche épaisse de TiN. La Figure 2.26a présente la transition d'intensité de radiation gamma au niveau de l'interface. L'énergie de résonance à la surface est de 903 KeV au lieu de la valeur théorique 898 KeV. La Figure 2.26b montre deux exemples de spectres obtenus pour la mesure de la radiation gamma : l'un correspondant à la radiation gamma générée pour les protons accélérés à 902 KeV et l'autre à 904 KeV. La région d'intérêt, où la réaction $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ apparaîtra, a été repérée par le carré rouge.

Tableau 2.8 - Réactions de résonance (p,γ) pour l'isotope ^{15}N en fonction de l'énergie d'accélération des protons.

Energie des Protons (KeV)	Réaction	Energie de radiation gamma (MeV)	Section efficace (mb)	Largeur (KeV)
360	$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	4,43	0,03	94
429	$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	4,43	300	0,9
898	$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	4,43	800	2,2
1040	$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	4,43	15	130
1210	$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	4,43	425	22,5
1640	$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	4,43	340	68
1979	$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	4,43	35	23

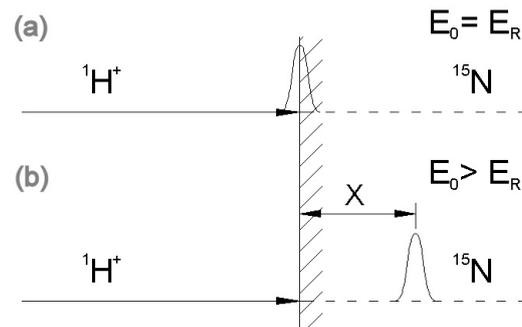


Figure 2.25 - Schéma du profil de résonance d'une réaction nucléaire.

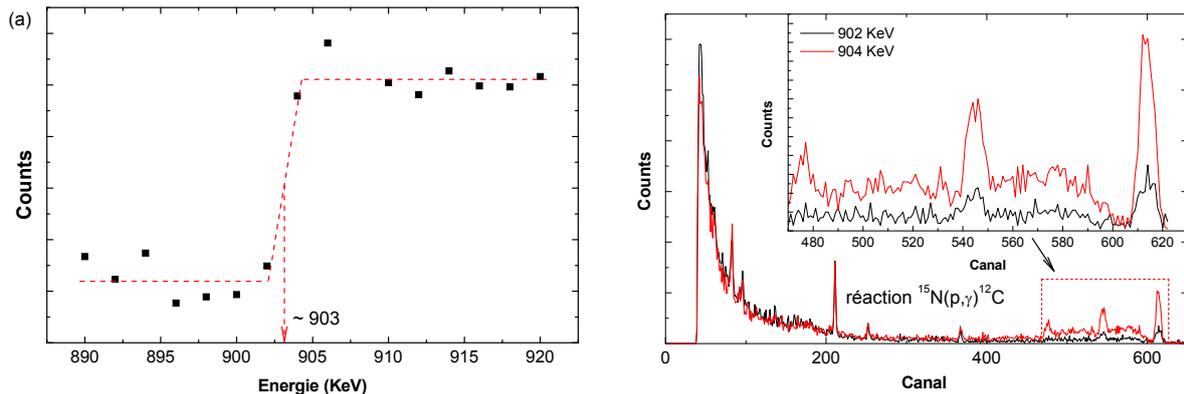


Figure 2.26 - (a) calibration de l'énergie de protons à la surface pour les mesures NRA réalisées sur un échantillon revêtu de TiN. (b) spectres NRA obtenus dans les mesures de l'énergie de protons à la surface avec les particules incidentes accélérées à 902 et 904 KeV, illustrant les changements de comportement dans une zone en dehors de la surface (902 KeV) et dans la surface (904 KeV).

c) Diffraction des rayons X en incidence rasante

La cristallinité des revêtements biocéramiques sera évaluée par la technique de diffraction des rayons X en incidence rasante à l'aide d'un appareil de type D5000 SIEMENS Brücker AXS [70]. La source de rayons X est un tube scellé à foyer fini linéaire (TRX) émettant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,154178$ nm). La géométrie du dispositif, montrée sur la Figure 2.27, est basée sur la méthode faisceau quasi-parallèle. L'optique première composée d'ensemble de fentes divergentes (F_1) et de fentes de Soller horizontales (FS_1), permet d'éliminer les divergences horizontales mais surtout la divergence verticale ($<0,03^\circ$). L'optique secondaire est composée de fentes de Soller de divergence verticale (FS_2), d'un monochromateur de graphite plan (MGP) et du détecteur (D), et assure la détection de faisceau diffracté.

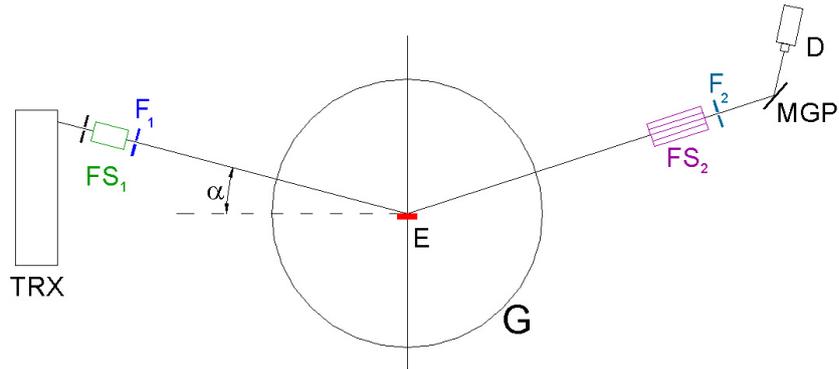


Figure 2.27 - Schéma de l'équipement D5000 utilisés dans les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante.

Dans cette expérience, les échantillons d'hydroxyapatite, après nettoyage à l'éthanol dans un bain à ultrasons ont été mesurés selon quatre angles d'incidence, $0,6^\circ$, $0,9^\circ$, $1,2^\circ$ et $2,0^\circ$, avec comme objectif de sonder la matière à différents niveaux de profondeur. Les balayages ont été réalisés sur une plage angulaire variant de 20° à 55° pendant 50 s par pas de $0,02^\circ$ pour obtenir un spectre de bonne qualité.

La validation de cette méthodologie expérimentale a été réalisée sur les échantillons du lot1. La Figure 2.28 montre les résultats de diffraction en incidence rasante obtenus avant et après implantation ionique pour les échantillons d'hydroxyapatite. On remarque la réduction de cristallinité et le début d'amorphisation pour les échantillons après implantation d'ions (Figure 2.28b, Figure 2.28d et Figure 2.28f). Les profils pour chaque angle sont décalés arbitrairement pour plus de lisibilité.

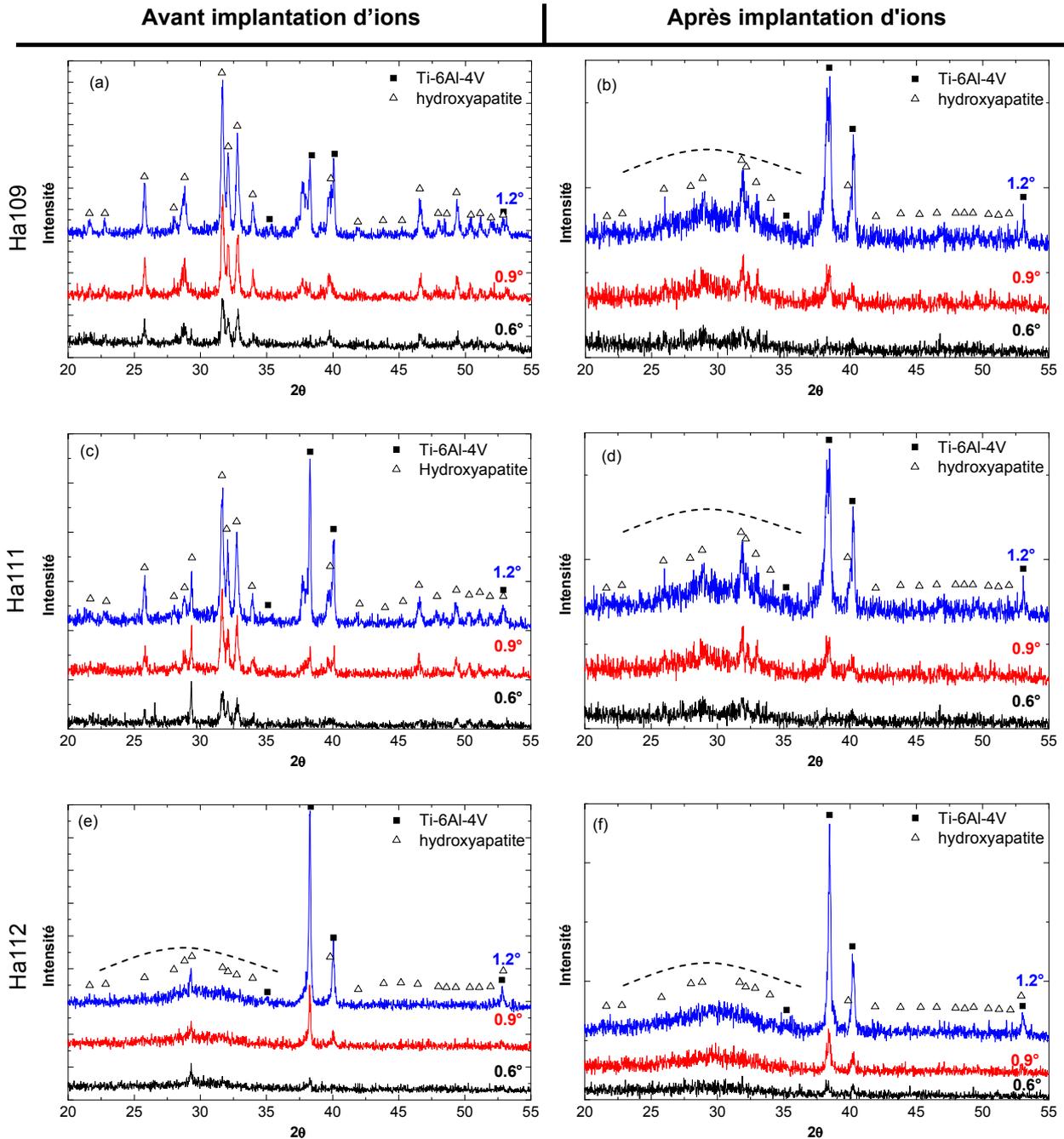


Figure 2.28 - Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante pour les échantillons Ha109 (a et b), Ha111 (c et d) et Ha112 (e et f), avant implantation d'ions (a, c et e) et après implantation d'ions (b, d et f).

d) Les mesures d'énergie dispersives des rayons X (EDX)

Cette technique est associée à la microscopie électronique à balayage [70]. Comme l'hydroxyapatite est une mauvaise conductrice d'électricité, le mode environnemental doit être employé avec une pression partielle d'eau dans la chambre. Pour éliminer ou minimiser les effets de l'absorption des rayons X à cause de la présence de particules d'eau dans la chambre, chaque spectre a été acquis deux fois avec des pressions différentes en vapeur d'eau (0,1 et 0,9 Torr). Un

logiciel traite simultanément ces deux spectres et minimise l'influence de la vapeur d'eau dans les mesures de composition chimique. Une tension de 20 KV a été employée pour réaliser les mesures. Sur la Figure 2.29, nous montrons deux exemples de spectres obtenus pour les échantillons OCP113 et HA111 ainsi que les valeurs du rapport Ca/P calculées avant et après implantation d'ions. Pour l'échantillon OCP113, les profils avant et après implantation sont identiques. La valeur du rapport Ca/P calculée pour cet échantillon est 1,32 avant implantation et 1,31 après implantation. Ces valeurs sont en accord avec la valeur de la littérature attendue de 1,33 pour l'OCP cristallin [74]. Pour l'échantillon HA111, malgré la différence entre l'intensité des raies des spectres avant et après implantation, on observe que les valeurs du rapport Ca/P sont 1,67 et 1,65 respectivement pour les états implantés et non implantés. Cette valeur est également en accord avec la valeur trouvée dans la littérature, montrant un rapport Ca/P = 1,67 pour de l'hydroxyapatite [74].

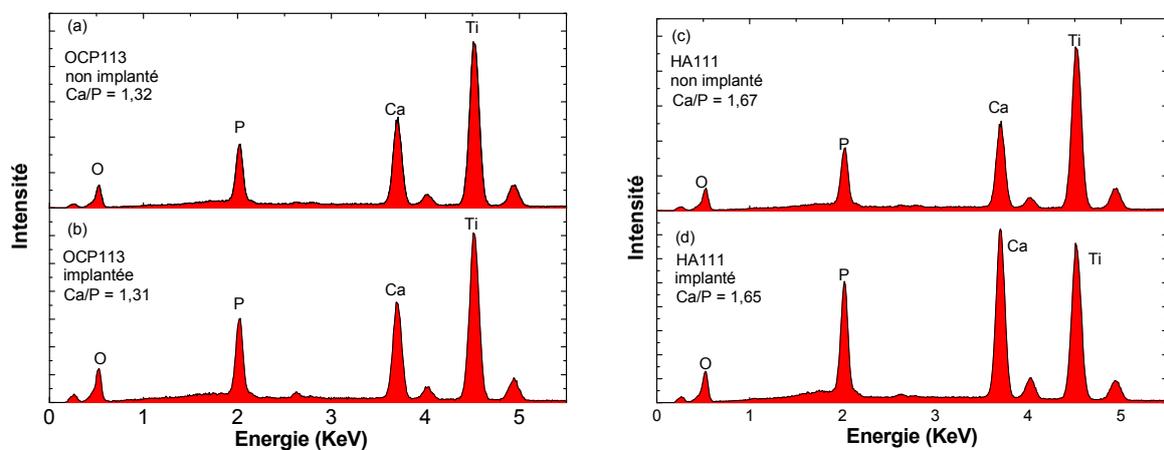


Figure 2.29 Spectres EDX obtenus que l'échantillon OCP113 (a et b) et HA111 (c et d), avant et après implantation d'ions.

e) Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS, *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*)

La spectroscopie infrarouge consiste à envoyer une radiation infrarouge en surface de l'échantillon et enregistrée le signal transmis. La radiation infrarouge envoyée, balaye les spectres de 4000 jusqu'à 400 cm^{-1} . Une fois sur la surface, la radiation va exciter les molécules qui entreront en résonance et vibreront en consommant une partie de l'énergie émise à une longueur d'onde caractéristique. En reprenant le faisceau infrarouge réfléchi par la surface, et en faisant la transformée de Fourier du signal mesuré, on peut produire des spectres d'absorbance ou de réflectance et ainsi indiquer les longueurs d'onde absorbées ; à chaque longueur d'onde correspond une famille chimique et un mode de vibration. Dans cette étude nous avons utilisé un spectromètre infrarouge Brucker PMA 37 situé à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces à Mulhouse.

2.2.3. Mesures de morphologie de surface

a) Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Dans ce travail, un microscope électronique à balayage environnemental de type XL 30 Phillips a été employé pour l'acquisition des images de topographie des surfaces des échantillons d'hydroxyapatite avant et après implantation d'ions. Ces images, obtenues avec un détecteur pour électrons secondaires, montrent bien l'influence de l'implantation ionique sur la morphologie des surfaces des revêtements biocéramiques.

La Figure 2.30a montre l'état de surface initiale de l'échantillon HA112 après dépôt et traitement thermique. On remarque bien la présence d'une structure globulaire caractéristique des dépôts PLD. Après implantation d'ions et malgré la forte énergie d'implantation, on peut observer un grand changement de la morphologie de la surface de l'hydroxyapatite qui ne présente plus des gouttelettes mais à la place une structure en cupules (Figure 2.30b). Les changements morphologiques de surface sont encore plus visibles à la frontière entre les zones implantées et non implantées. La Figure 2.30c montre cette zone pour l'échantillon OCP113. Dans cette zone, nous avons procédé à des essais de sclérométrie à charge constante. La microscopie électronique à balayage a été aussi utilisée dans ce cas pour identifier les micromécanismes d'usure (Figure 2.30d).

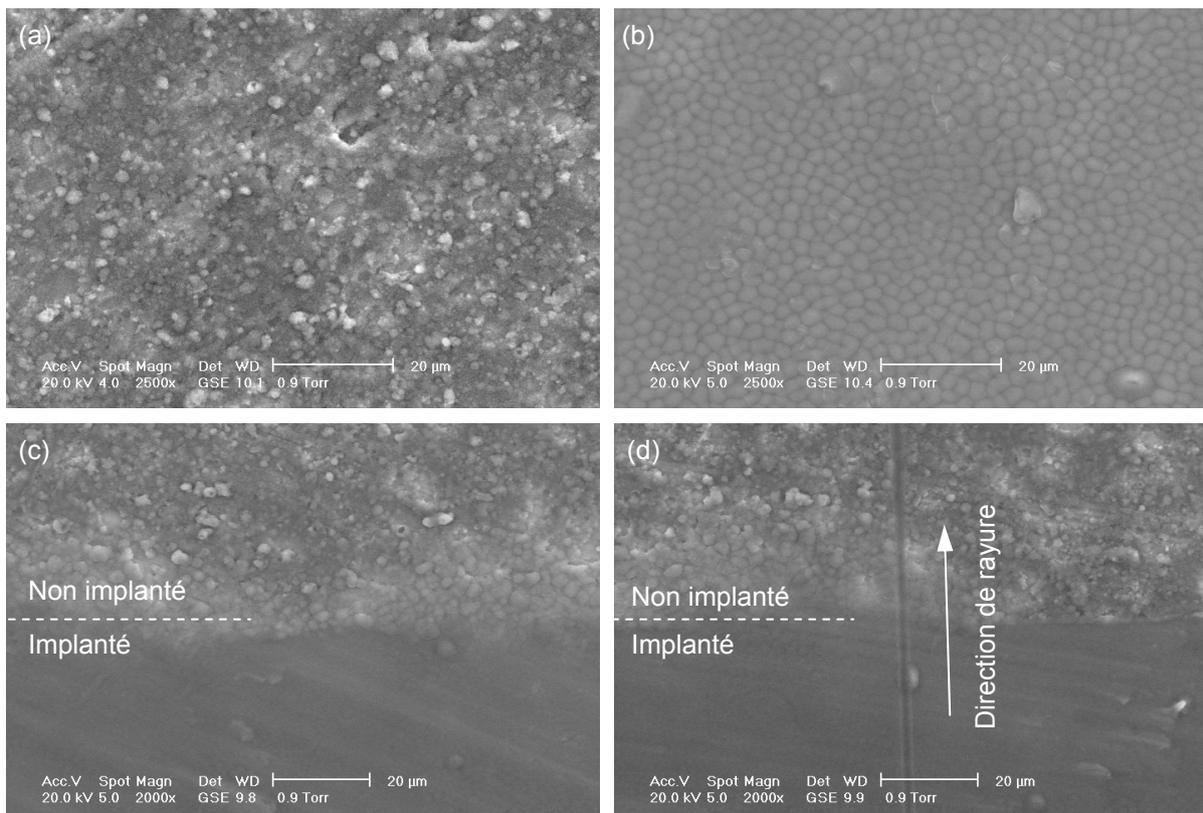


Figure 2.30 - Image de microscopie électronique à balayage des échantillons HA111 (a et b) et OCP113 (c et d).

b) Microscopie à force atomique (AFM, *atomic force microscope*).

La microscopie à force atomique est un outil utilisé pour balayer une surface et acquérir la topographie locale d'un échantillon [70]. D'une façon générale, on peut mesurer des surfaces jusqu'à $2500 \mu\text{m}^2$, avec une résolution en profondeur de l'ordre de l'atome.

L'utilisation de techniques de microscopie à force atomique est courante dans la caractérisation de matériaux biocéramiques comme l'hydroxyapatite, en particulier les dépôts obtenus par PLD [31, 56, 75, 76]. L'équipement employé présente une résolution latérale de l'ordre du centième et une résolution verticale de l'ordre du dixième de nanomètre. Une des limitations de cette technique réside dans la course limitée à $1 \mu\text{m}$ du levier et du capteur piézo-électrique associé, et dans les dimensions des surfaces analysées, de dimensions maximales $50 \times 50 \mu\text{m}$. Pour analyser les topographies des revêtements Ha obtenus par PLD avant et après implantation, nous avons dû sélectionner les zones d'intérêt. Des observations ont été également réalisées au niveau des frontières entre les zones implantées et non implantées. Le post traitement de données a été réalisé à l'aide d'une routine numérique créée en code MatLab®.

Sur la figure 2.31, il est présenté un exemple d'image obtenue par microscopie à force atomique.

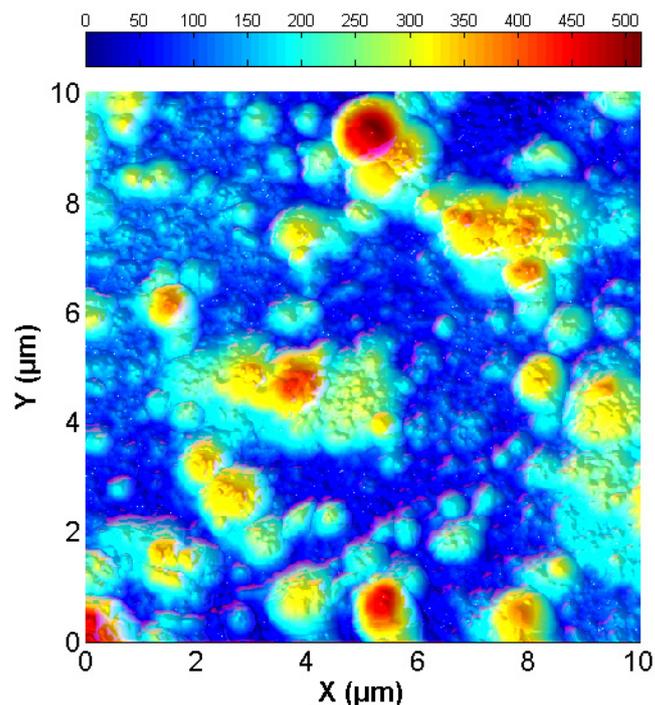


Figure 2.31 – Exemple d'image AFM obtenue pour l'échantillon TiO3 (lot 2).

2.3. Références Bibliographiques

1. Floroian, L., et al., *Nanostructured bioglass thin films synthesized by pulsed laser deposition: CSLM, FTIR investigations and in vitro biotests*. Applied Surface Science, 2008. **255**(5 PART 2): p. 3056-3062.
2. Capuccini, C., et al., *Strontium-substituted hydroxyapatite coatings synthesized by pulsed-laser deposition: In vitro osteoblast and osteoclast response*. Acta Biomaterialia, 2008. **4**(6): p. 1885-1893.
3. Carradò, A., et al., *A perspective of pulsed laser deposition (PLD) in surface engineering: Alumina coatings and substrates*. Key Engineering Materials, 2008. **384**: p. 185-212.
4. Tanaskovic, D., et al., *Synthesis of functionally graded bioactive glass-apatite multistructures on Ti substrates by pulsed laser deposition*. Applied Surface Science, 2007. **254**(4): p. 1279-1282.
5. Grigorescu, S., et al., *Study of the gradual interface between hydroxyapatite thin films PLD grown onto Ti-controlled sublayers*. Applied Surface Science, 2007. **254**(4): p. 1150-1154.
6. Nelea, V., et al., *Interfacial titanium oxide between hydroxyapatite and TiAlFe substrate*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2007. **18**(12): p. 2347-2354.
7. Gyorgy, E., et al., *Bioactive glass and hydroxyapatite thin films obtained by pulsed laser deposition*. Applied Surface Science, 2007. **253**(19): p. 7981-7986.
8. Koch, C.F., et al., *Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films*. Materials Science and Engineering C, 2007. **27**(3): p. 484-494.
9. Iliescu, M., et al., *Morphological and structural characterisation of osseointegrable Mn²⁺ and CO₃²⁻-doped hydroxylapatite thin films*. Materials Science and Engineering C, 2007. **27**(1): p. 105-109.
10. Narayan, R.J., et al., *Laser processing of advanced bioceramics*. Advanced Engineering Materials, 2005. **7**(12): p. 1083-1098.
11. Bigi, A., et al., *Human osteoblast response to pulsed laser deposited calcium phosphate coatings*. Biomaterials, 2005. **26**(15): p. 2381-2389.
12. György, E., et al., *Biocompatible Mn²⁺-doped carbonated hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition*. Journal of Biomedical Materials Research - Part A, 2004. **71**(2): p. 353-358.
13. Iliescu, M., et al., *Transmission electron microscopy investigation of pulsed-laser deposited hydroxylapatite thin films prepared by tripod and focused ion beam techniques*. Surface and Coatings Technology, 2004. **187**(1): p. 131-140.
14. Socol, G., et al., *Biocompatible nanocrystalline octacalcium phosphate thin films obtained by pulsed laser deposition*. Biomaterials, 2004. **25**(13): p. 2539-2545.
15. Verestiuc, L., et al., *Chemical growth of calcium phosphate layers on magnetron sputtered HA films*. Journal of Crystal Growth, 2004. **264**(1-3): p. 483-491.
16. Nelea, V., et al., *Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2003. **173**(2-3): p. 315-322.
17. Nelea, V., et al., *Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films on Ti-5Al-2.5Fe substrates with and without buffer layers*. Applied Surface Science, 2000. **168**(1-4): p. 127-131.
18. Martin, C., et al., *Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin layer on Ti alloys collectors with and without buffer interlayers*. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1999. **3571**: p. 333-338.
19. Pichugin, V.F., et al., *The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium by rf-magnetron-sputtered deposition: Composition, structure and micromechanical properties*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(16): p. 3913-3920.
20. Nelea, V., et al., *Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron sputtering: Comparative study*. Applied Surface Science, 2004. **228**(1-4): p. 346-356.
21. Pecqueux, F., et al., *Influence of microporosity and macroporosity on the mechanical properties of biphasic calcium phosphate bioceramics: Modelling and experiment*. Journal of the European Ceramic Society. **30**(4): p. 819-829.
22. Nelea, V., et al., *Mechanical properties improvement of pulsed laser-deposition hydroxyapatite thin films by high energy ion-beam implantation*. Applied surface science, 2002. **186**: p. 483-489.
23. Nelea, V., *Croissance et caractérisation des couches minces d'hydroxyapatite obtenues par la méthode de dépôt laser pulsé (PLD)* 2003, Université Luis Pasteur - Strasbourg 1: Strasbourg.

24. Pelletier, H., et al., *Mechanical properties of pulsed laser deposited hydroxyapatite thin films implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions. Part I: nanoindentation with spherical tipped indenter*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2004. **216**(B): p. 269 - 274.
25. Pelletier, H., et al., *Mechanical properties of pulsed laser deposited hydroxyapatite thin films implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions. Part II: nanoscratch tests with spherical tipped indenter*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2004. **216**(B): p. 275 - 280.
26. Pelletier, H., V. Nelea, and P. Mille, *Determination of mechanical properties of pulsed laser-deposited hydroxyapatite thin film implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions, using nano indentation*. Journal of Materials Science, 2004. **39**: p. 3605-3611.
27. Nelea, V., et al., *Mechanical properties improvement of pulsed laser deposition hydroxyapatite thin films by high energy ion-beam implantation*. Applied Surface Science, 2002. **186**: p. 483-489.
28. Nelea, V., et al., *High-energy ion beam implantation of hydroxyapatite thin films grown on TiN and ZrO₂ inter-layers by pulsed laser deposition*. Thin Solid Films, 2004. **453-454**: p. 208-214.
29. Pelletier, H., V. Nelea, and P. Mille, *Nano-scratch study of pulsed laser-deposited hydroxyapatite thin films implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions*. Journal of Materials Science, 2004. **39**: p. 4185-4192.
30. Wang, J., et al., *Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition*. Acta Biomaterialia, 2009. **In Press, Corrected Proof**.
31. Eliaz, N. and M. Eliyahu, *Electrochemical processes of nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium supported by real-time electrochemical atomic force microscopy*. Journal of Biomedical Materials Research - Part A, 2007. **80**(3): p. 621-634.
32. Eliaz, N., et al., *Electrochemical and electrophoretic deposition of hydroxyapatite for orthopaedic applications*. Surface Engineering, 2005. **21**(3): p. 238-242.
33. Eliaz, N., et al., *The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells*. Acta Biomaterialia, 2009. **5**(8): p. 3178-3191.
34. Ozeki, K., et al., *A functionally graded titanium/hydroxyapatite film obtained by sputtering*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2002. **13**(3): p. 253-258.
35. Chen, W., et al., *In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating*. Biomaterials, 2006. **27**(32): p. 5512-5517.
36. Mohammadi, Z., A.A. Ziaei-Moayyed, and A.S.-M. Mesgar, *Adhesive and cohesive properties by indentation method of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings*. Applied Surface Science, 2007. **253**(11): p. 4960-4965.
37. Park, E., R.A. Condrate Sr, and D. Lee, *Infrared spectral investigation of plasma spray coated hydroxyapatite*. Materials Letters, 1998. **36**(1-4): p. 38-43.
38. McPherson, R., N. Gane, and T.J. Bastow, *Structural characterization of plasma-sprayed hydroxylapatite coatings*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1995. **6**(6): p. 327-334.
39. Sun, L., et al., *Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review*. Journal of Biomedical Materials Research, 2001. **58**(5): p. 570-592.
40. Bao, Q., et al., *Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films*. Applied Surface Science, 2005. **252**(5): p. 1538-1544.
41. Kaczmarek, S.M., *Pulsed laser deposition - today and tomorrow*. Applied Materials Science Engineering, 1997: p. 129-134.
42. Boscher-Barre, N. and P. Trocellier, *Nuclear microprobe study of a woman's skeleton from the sixth century*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1993. **73**(3): p. 413-416.
43. Solla, E.L., et al., *Study of the composition transfer in the pulsed laser deposition of silicon substituted hydroxyapatite thin films*. Applied Surface Science, 2007. **253**(19): p. 8282-8286.
44. Johnson, P.B., V.J. Kennedy, and A. Markwitz, *Atom ingress from synthetic body fluid into nanoporous layers formed in titanium by helium ion-implantation*. Current Applied Physics, 2006. **6**(3): p. 327-330.
45. Baer, D.R., S. Thevuthasan, and M.M. Peter, *Characterization of Thin Films and Coatings*, in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, William Andrew Publishing: Boston. p. 749-864.
46. Muñoz, C., et al., *Determination of nitrogen partitioning coefficients in superduplex stainless steels by NRA using a nuclear microprobe*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2009. **267**(12-13): p. 2208-2211.

47. Tsubouchi, N., et al., *Nitrogen diffusion in stainless steel during irradiation with mass-selected low-energy N⁺ ion beams*. Surface and Coatings Technology, 2005. **196**(1-3): p. 271-274.
48. Koskinen, J., et al., *Arc discharge deposition of stainless steel coatings at different nitrogen pressures*. Surface and Coatings Technology, 1996. **80**(1-2): p. 57-60.
49. Pelletier, H., et al., *Correlation between distribution of nitrogen atoms implanted at high energy and high dose and nanohardness measurements into 316L stainless steel*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **178**(1-4): p. 319-322.
50. Ziegler, J.F., J.P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*. 1985, New York: Pergamon Press.
51. Biersack, J.P. and L. Haggmark, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 1980. **174**: p. 257.
52. Ziegler, J.F., *The Stopping and Range of Ions in Matter*. 1985. **2**(6): p. 1977-1985.
53. He, L.H., et al., *Mechanical behaviour of porous hydroxyapatite*. Acta Biomaterialia, 2008. **4**(3): p. 577-586.
54. Hoepfner, T.P. and E.D. Case, *The porosity dependence of the dielectric constant for sintered hydroxyapatite*. Journal of Biomedical Materials Research, 2002. **60**(4): p. 643-650.
55. Lopatin, C.M., et al., *A new technique for characterization of pore structures in materials--application to the study of hydroxyapatite thin films*. Materials Letters, 1998. **37**(4-5): p. 211-214.
56. Blind, O., et al., *Characterization of hydroxyapatite films obtained by pulsed-laser deposition on Ti and Ti-6Al-4V substrates*. Dental Materials, 2005. **21**: p. 1017-1024.
57. Tri, L.Q. and D.H.C. Chua, *An investigation into the effects of high laser fluence on hydroxyapatite/calcium phosphate films deposited by pulsed laser deposition*. Applied Surface Science, 2009. **256**(1): p. 76-80.
58. Charleux, L., *Micromécanique des essais d'indentation : expériences et simulations.*, in *Génie physique et mécanique des matériaux (GPM2) Thermodynamique et Physico-Chimiques Métallurgiques (LTPCM)*. 2006, Institut National Polytechnique de Grenoble: Grenoble. p. 170.
59. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1580.
60. Fischer-Cripps, A.C., *Nanoindentation*. 2 ed. Mechanical Engineering Series. Vol. 1. 2004, New York: Springer. 197.
61. Herbert, E.G., et al., *On the measurement of stress-strain curves by spherical indentation*. Thin Solid Films, 2001. **398-399**: p. 331-335.
62. Lowengrub, M. and I.N. Sneddon, *The distribution of stress in the vicinity of an external crack in an infinite elastic solid*. International Journal of Engineering Science, 1965. **3**(4): p. 451-460.
63. Fischer-Cripps, A.C., *Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(14-15): p. 4153-4165.
64. Rodriguez-Lorenzo, L.M., et al., *Hydroxyapatite ceramic bodies with tailored mechanical properties for different applications*. Journal of Biomedical Materials Research, 2002. **60**(1): p. 159-166.
65. Lopes, M.A., F.J. Monteiro, and J.D. Santos, *Glass-reinforced hydroxyapatite composites: Fracture toughness and hardness dependence on microstructural characteristics*. Biomaterials, 1999. **20**(21): p. 2085-2090.
66. Hoepfner, T.P. and E.D. Case, *The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite*. Ceramics International, 2003. **29**(6): p. 699-706.
67. Kumar, R., et al., *Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered zirconia-hydroxyapatite nano-composite powders*. Acta Materialia, 2005. **53**(8): p. 2327-2335.
68. He, B., et al., *Measurement of hydroxyapatite density and Knoop hardness in sound human enamel and a correlational analysis between them*. Archives of Oral Biology, 2010. **55**(2): p. 134-141.
69. Williams, J.A., *Analytical models of scratch hardness*. Tribology International, 1996. **29**(8): p. 675-694.
70. Brundle, C.R., C.A.E. Jr., and S. Wilson, *Enciclopédia of materials characterisation*. 1 ed. Materials characterization series - Surfaces, interfaces, thin films, ed. C.R. Brundle and J. Charles A. Evans. 1992, Boston: Butxetworch-Heinemann, a division of Reed Publishing (USA) Inc. 751.
71. Russell, S.W., et al., *The application of ion beam analysis to calcium phosphate-based biomaterials*. Journal of Biomedical Materials Research, 1996. **30**(2): p. 165-174.

72. Pelletier, H., *Amélioration des propriétés mécaniques des alliages métalliques par implantation d'ions à haute énergie*. 2001, ULP: Strasbourg.
73. Stoquert, J.P., et al., *A new high energy implantation facility for materials research at the CRN, Strasbourg*. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 1993. **79**(1-4): p. 664-667.
74. Nelea, V.D., *Croissance et caractérisation des couches minces d'hydroxyapatite obtenues par la méthode de dépôt laser pulsé (PLD)*, in *Science des Matériaux*. 2002, Université Louis Pasteur - Strasbourg I: Strasbourg. p. 246.
75. Ananda Sagari, A.R., et al., *Wettability and compositional analysis of hydroxyapatite films modified by low and high energy ion irradiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2008. **266**(10): p. 2515-2519.
76. Hamdi, M., S. Hakamata, and A.M. Ektessabi, *Coating of hydroxyapatite thin film by simultaneous vapor deposition*. Thin Solid Films, 2000. **377-378**: p. 484-489.

Chapitre 3. Résultats

3.1. La topographie des couches

Les mesures de morphologie de surface ont été réalisées à l'aide de techniques de microscopie électronique à balayage et de microscopie à force atomique. Les résultats concernant ces expériences sont présentés ci-dessous.

3.1.1. Microscopie électronique à balayage

L'hydroxyapatite déposée par PLD présente une structure typique, composée d'un empilement de gouttelettes [1-4]. En effet, au moment de la croissance de ces couches, l'interaction entre le faisceau laser pulsé et le matériau cible conduit à l'atomisation de la matière irradiée. Compte tenu du caractère fragile des cibles frittées d'hydroxyapatite et au gradient thermique généré dans la cible au moment du dépôt, quelques *clusters* sont ainsi « arrachés » et projetés en direction du substrat. Ces gouttes vont se fixer dans la structure de la couche par la partie de matière atomisée, en formant des gouttelettes de taille variable et distribuées aléatoirement en surface et dans l'épaisseur. On peut remarquer la présence de cette structure en gouttelettes dans les cas des figures 3.1a et 3.1b. Sur ces images, on ne remarque aucune différence sur la morphologie ou la distribution de ces gouttelettes entre les échantillons TiO3 et TiO4 (respectivement d'épaisseur moyenne 750 et 1450 nm).

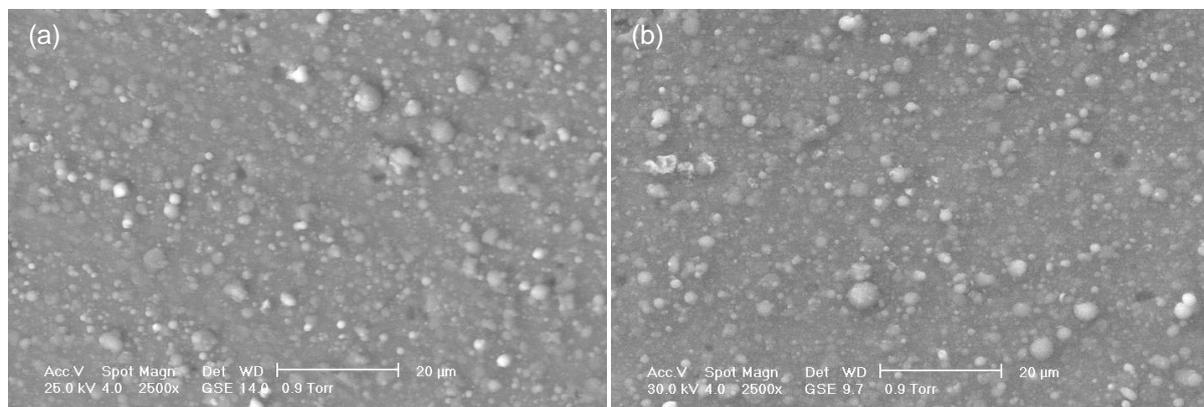


Figure 3.1 - Topographies de surface des échantillons (a) TiO3 et (b) TiO4 montrant la présence de gouttelettes sur la surface des couches hydroxyapatite déposées par PLD.

La dispersion en tailles des gouttelettes peut être observée sur la figure 3.2a. Les gouttelettes possèdent une taille variant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à quelques micromètres. Cette structure, classique pour des revêtements biocéramiques obtenus par PLD, présente une forte topographie de surface. Ce facteur, étudié par la suite, influence de façon considérable la croissance et l'accrochage cellulaire. Par ailleurs, la rugosité affecte les résultats obtenus par indentation instrumentée (problèmes de détection de surface, saut sur la courbe P-h à faible charge). La distribution des hauteurs des irrégularités peut être également observée en section transverse sur la

figure 3.2b. La hauteur des gouttelettes dépasse largement quelques micromètres, ce qui correspond à 1,5 fois l'épaisseur de la couche. La microstructure et la topographie des dépôts PLD analysés avant traitement par implantation ionique, sont différentes de celles classiquement observées. En effet, d'après Clèries *et al.* [5], les dépôts PLD réalisés en utilisant un laser de type excimère présentent en général une croissance de type colonnaire et une topographie associée. Dans notre cas, les conditions de dépôts ainsi que la qualité de la pastille cible utilisée ont généré une quantité importante de gouttelettes déposées durant le procédé de dépôt, modifiant et affectant la croissance colonnaire du revêtement.

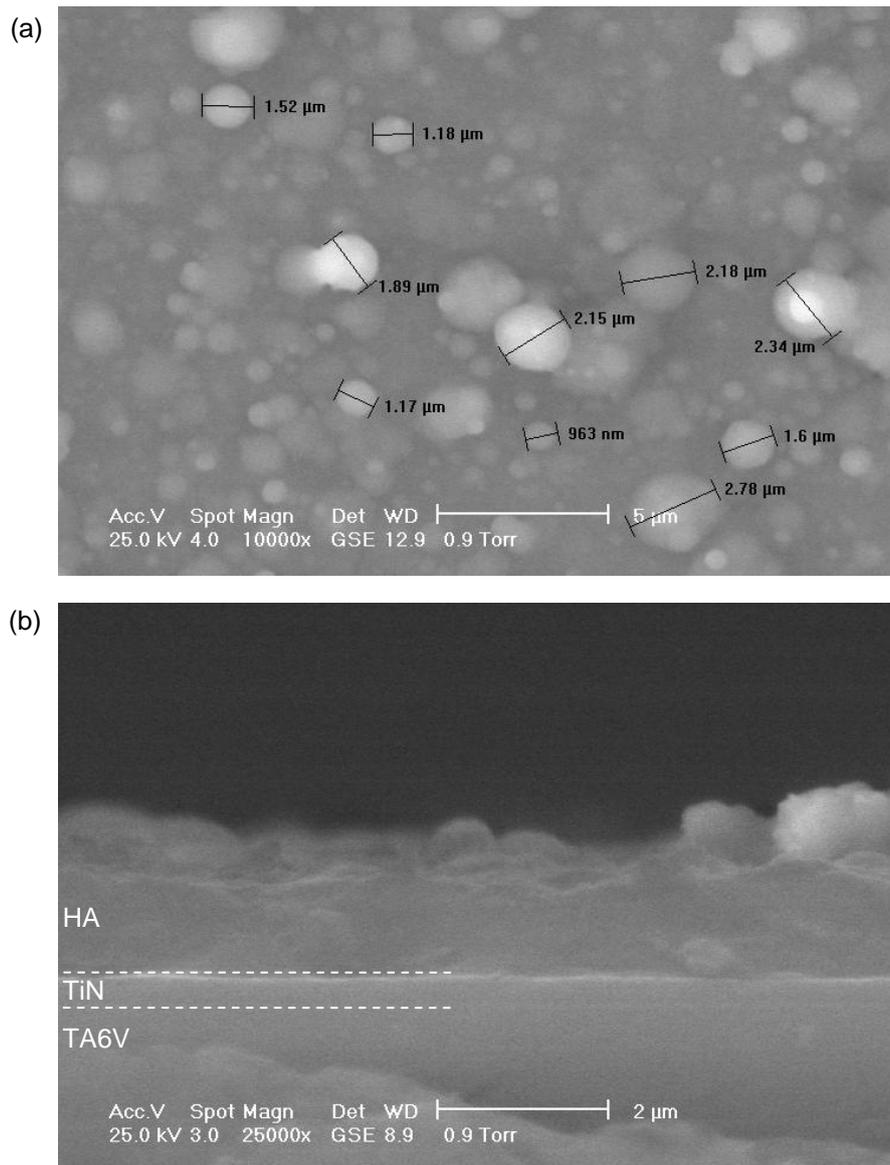


Figure 3.2 - Distribution des gouttelettes à la surface de l'échantillon TiO₄, avant implantation ionique.

(a) vue de dessus et (b) section transverse.

Pour mettre en évidence les effets de l'implantation, des observations ont été réalisées sur les zones irradiées, sur les zones limitrophes (interface entre les régions implantées et non implantées) et enfin sur les zones non irradiées (cf. figure 3.1). Après implantation et en fonction de la dose, la surface initiale est fortement modifiée avec un aplatissement de la topographie de surface (figure 3.3). Par aplatissement, on entend une diminution de la hauteur pic-à-creux. Pour une dose d'implantation $d_1 = 5 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻², on peut noter un affaissement des gouttelettes, qui ont tendance à s'étaler sur la surface (figures 3.3a et 3.3b). Sur ces images il est possible d'observer la présence des régions sous la forme de disques dans les zones irradiées. Ces formes circulaires correspondent aux gouttelettes après implantation. Pour une énergie donnée (760 KeV), aucune différence majeure n'est à signaler en fonction de l'épaisseur des couches traitées.

Pour une deuxième dose d'implantation $d_2 = 10^{16}$ at.cm⁻² (Figures 3.3c et 3.3d), on remarque que les changements entamés par la première dose continuent d'évoluer. Malgré quelques rayures laissées par la préparation métallographique avant la réalisation du dépôt de la couche d'hydroxyapatite, la comparaison entre les zones implantées et non implantées met en évidence une nette diminution de la topographie de l'échantillon. Par diminution de la topographie on entend la diminution des différents paramètres de rugosité. Dans la zone implantée on observe aussi l'apparition de quelques régions en cupules. Pour la dose d'implantation $d_3 = 2 \cdot 10^{16}$ at.cm⁻² (Figures 3.3e et 3.3f), la couche d'hydroxyapatite après implantation de la surface est complètement en forme de cupules. Pour cette dose, on observe la disparition des gouttelettes qui peuvent laisser localement des cavités plus ou moins importantes en fonction du rayon initial de la gouttelette. De façon qualitative, avec l'augmentation de la dose, le bombardement ionique de l'implantation ionique génère un phénomène de décapage (arrachement/effondrement), qui donne naissance à une structure en forme de cupules. Les modifications de topographie observées sont en accord avec les travaux similaires de la littérature. En effet, pour des épaisseurs de revêtements comparables et des implantations à haute énergie (1-2 MeV) avec des ions ²⁸Si⁺, Lopatin *et al.* [6] ont observé une forte modification de la topographie, avec la formation d'une structure sous forme de cupules, illustrée au chapitre 1 sur la Figure 1.17. De la même façon, les travaux de Nelea *et al.* [3, 7-9] ont également mis en évidence des modifications de la topographie après implantations à haute énergie de revêtements Ha déposés par PLD. Ils ont observé également la formation de ce relief particulier, décrit sur la Figure 1.19. Ces auteurs n'ont pas réellement expliqué les mécanismes survenant durant le traitement par implantation à haute énergie, et permettant de comprendre les transformations de la surface. Les simulations SRIM[®] indiquent clairement que les taux de rétrodiffusion des éléments du matériau traité restent très faibles, voire nuls pour l'espèce implantée à ces niveaux d'énergie. Ces résultats numériques démontrent que cette microstructure en extrême surface n'est pas générée par un éventuel décapage ionique. Différentes possibilités peuvent être avancées à ce stade de la présentation des résultats pour expliquer notamment les variations de forme et de dimensions des gouttelettes : (i) des augmentations locales de la température, associées aux nombreuses collisions et (ii) une modification de l'état de contraintes résiduelles dans le revêtement et à l'interface, soit directement sous l'effet du bombardement, soit sous l'effet combiné du bombardement et de l'augmentation de température associée.

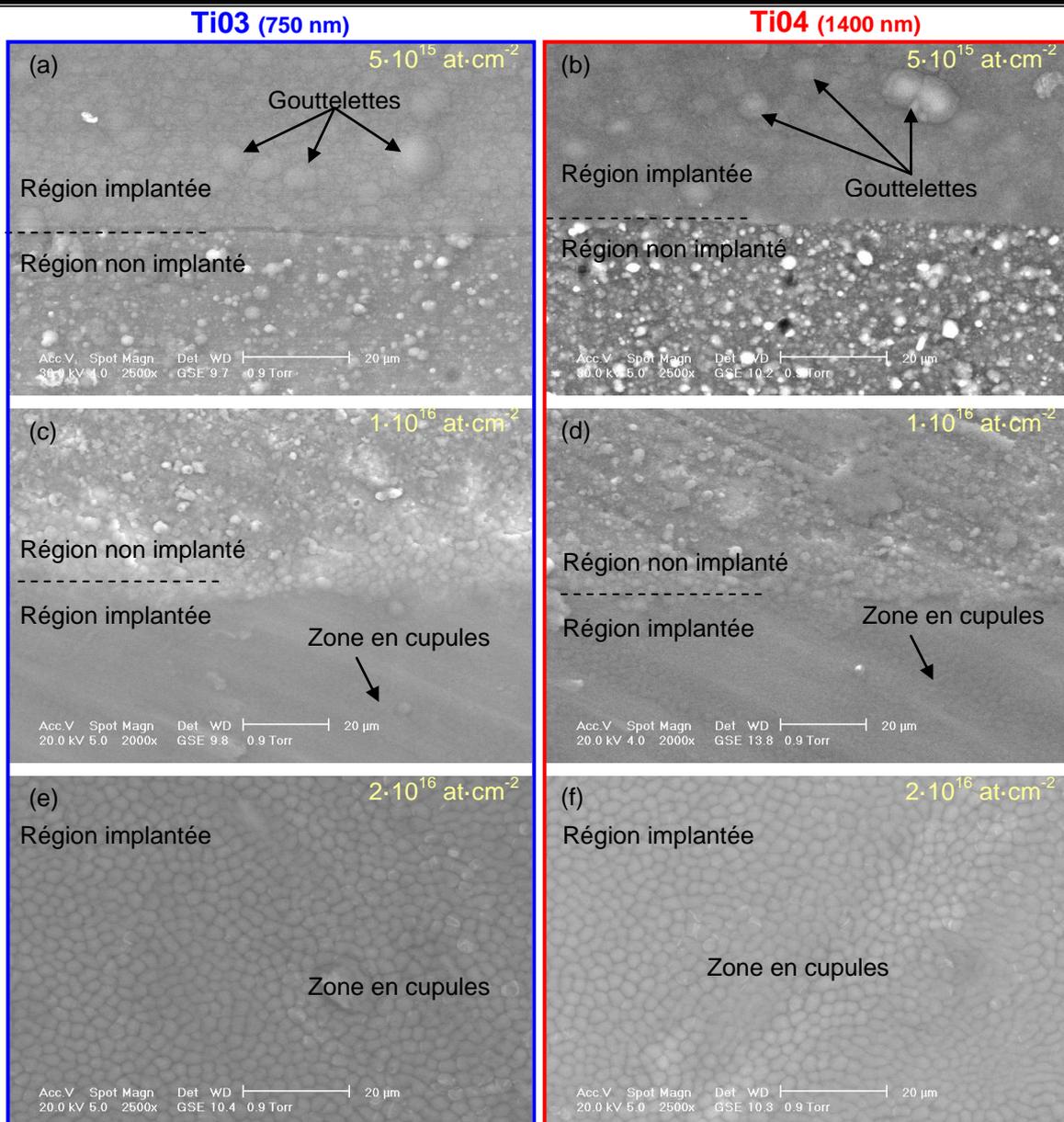


Figure 3.3 - Topographies de surfaces des échantillons TiO3 et TiO4 implantés (^{15}N , 760 KeV) en fonction de la dose.

3.1.2. Microscopie à force atomique.

Cette diminution de topographie a été quantifiée par microscopie à force atomique. Ces résultats sont décrits sur les figures 3.4 et 3.5, où les variations de la topographie de surface sont présentées en fonction de la dose implantée sur une région de $10 \times 10 \mu\text{m}$. Nous montrons également la distribution des hauteurs de cette topographie. Dans le cas des zones non implantées, les mesures de microscopie à force atomique ont été réalisées en choisissant des régions spécifiques possédant des gouttelettes de faibles hauteurs, pour rester dans la plage d'observation du microscope à force atomique ($1 \mu\text{m}$). Ainsi, les régions possédant une topographie moins chaotique ont été choisies. Sur les figures 3.4 et 3.5, la dispersion des données de topographie (distance pic-à-creux maximale de la surface analysée) reste avant implantation comprise entre 0 et 500 nm pour l'échantillon TiO3 et entre 0 et 800 nm pour l'échantillon TiO4. Ce résultat est logique, car la distance pic-à-creux maximale est

liée au temps de dépôt et donc à l'empilement chaotique des gouttelettes (caractère stochastique de la croissance des dépôts PLD).

La figure 3.6 décrit les régions frontières entre les zones implantées avec les doses d'implantation d_0 et d_2 pour les échantillons Ti03 et Ti04, respectivement. La région non implantée présente une structure typique de gouttelettes, révélée par microscopie électronique à balayage. Après implantation, l'effondrement des gouttelettes, mis en évidence par les mesures AFM, conduit à la création d'une structure en forme de cupules. Cette structure, décrite sur la Figure 3.6, vient confirmer les observations MEB présentées à la figure 3.3, car la distribution et les formes des cupules sont très semblables.

La mesure de topographie sur une grande surface déposée par PLD est difficile en raison des grands écarts de la distance pic-creux liés à la présence de gouttelettes. Les régions mesurées ont été choisies parmi celles les plus éloignées des grosses gouttelettes (diamètre moyen supérieur à $1 \mu\text{m}$)². Cependant, une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}$ est représentative de la taille des cellules et plus exactement de l'interaction des cellules ostéoblastes (de dimensions comprises entre 10 et 20 μm) avec la surface du revêtement biocéramique.

Après la première dose d'implantation $d_1 = 5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, on remarque un affaissement complet de toutes les gouttelettes formées lors de la croissance du revêtement. Ces résultats sont en accord avec les premières observations qualitatives obtenues par MEB (cf. figure 3.3). Sur les figures 3.4 et 3.5, on peut remarquer une diminution du niveau des *irrégularités topographiques*¹ supérieure à 50 % en comparaison avec les échantillons non implantés. Une distance pic-à-creux maximale de 200 nm et de 250 nm sont observées respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04 (cf. figures 3.4d et 3.5d). Pour la dose d_2 , une diminution encore plus conséquente peut être observée. Pour l'échantillon Ti03, la dispersion de la distance pic-à-creux maximale est de l'ordre de 60 nm contre 150 nm pour l'échantillon Ti04 (cf. figures 3.4f et 3.5f respectivement pour l'échantillon Ti03 et Ti04). La dose d_2 présente les variations de la distance pic-à-creux les plus faibles pour les deux épaisseurs de couches. Les variations de topographie entre ces deux échantillons sont principalement dues aux différences initiales des couches non implantées. En effet, l'échantillon Ti04 présente un niveau de la distance pic-à-creux supérieur à celui de l'échantillon Ti03 pour toutes les doses d'implantation.

Avec la dose d_3 , on observe une augmentation de la topographie, à la fois pour l'échantillon Ti03 (figures 3.4g et 3.4h) et pour l'échantillon Ti04 (figures 3.5g et 3.5h). Les dispersions de la distance pic-à-creux pour ces échantillons sont d'environ 250 nm pour les deux échantillons. Cette augmentation par rapport aux valeurs mesurées pour la dose d_2 est liée à l'apparition de dépressions sur la surface (voir indications sur les figures 3.4 et 3.5) qui ressemblent à des « cavités » creusées sur la surface dues à un phénomène d'érosion / relaxation de contrainte. Les dimensions (3-7 μm de diamètre moyen) et la distribution de ces cavités sont approximativement les mêmes que celles des gouttelettes déposées initialement sur la surface des échantillons (cf. figure 3.2a). Ainsi, deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'apparition de ces cavités : (i) un affaissement plus prononcé des gouttelettes ; (ii) un arrachement des gouttelettes dû à l'implantation ionique ;

¹ Variation en hauteur entre le pic le plus élevé et la vallée la plus profonde.

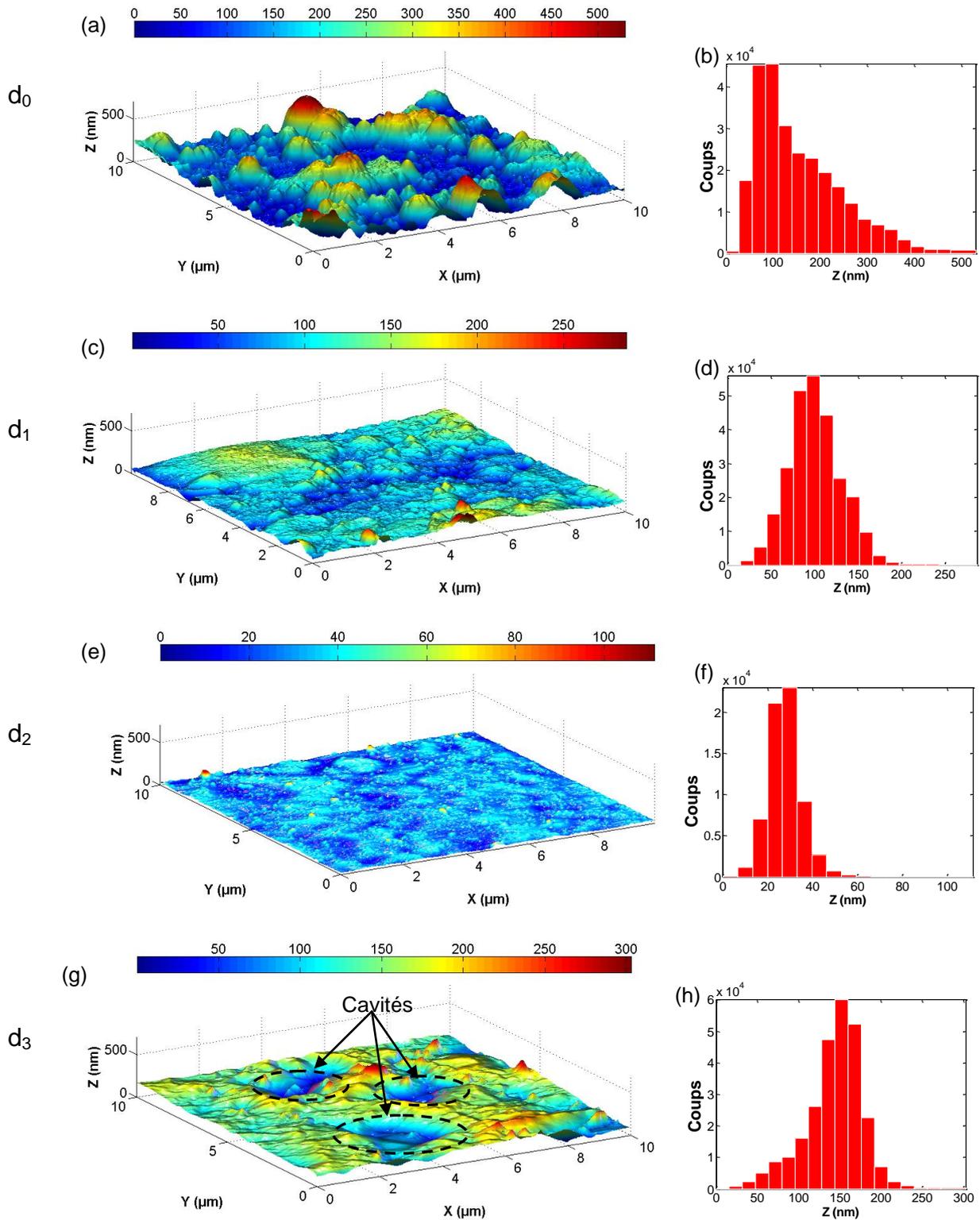


Figure 3.4 - Topographies de surface et distributions des irrégularités de surface obtenues pour l'échantillon TiO₃ non implanté et implanté en fonction de la dose.

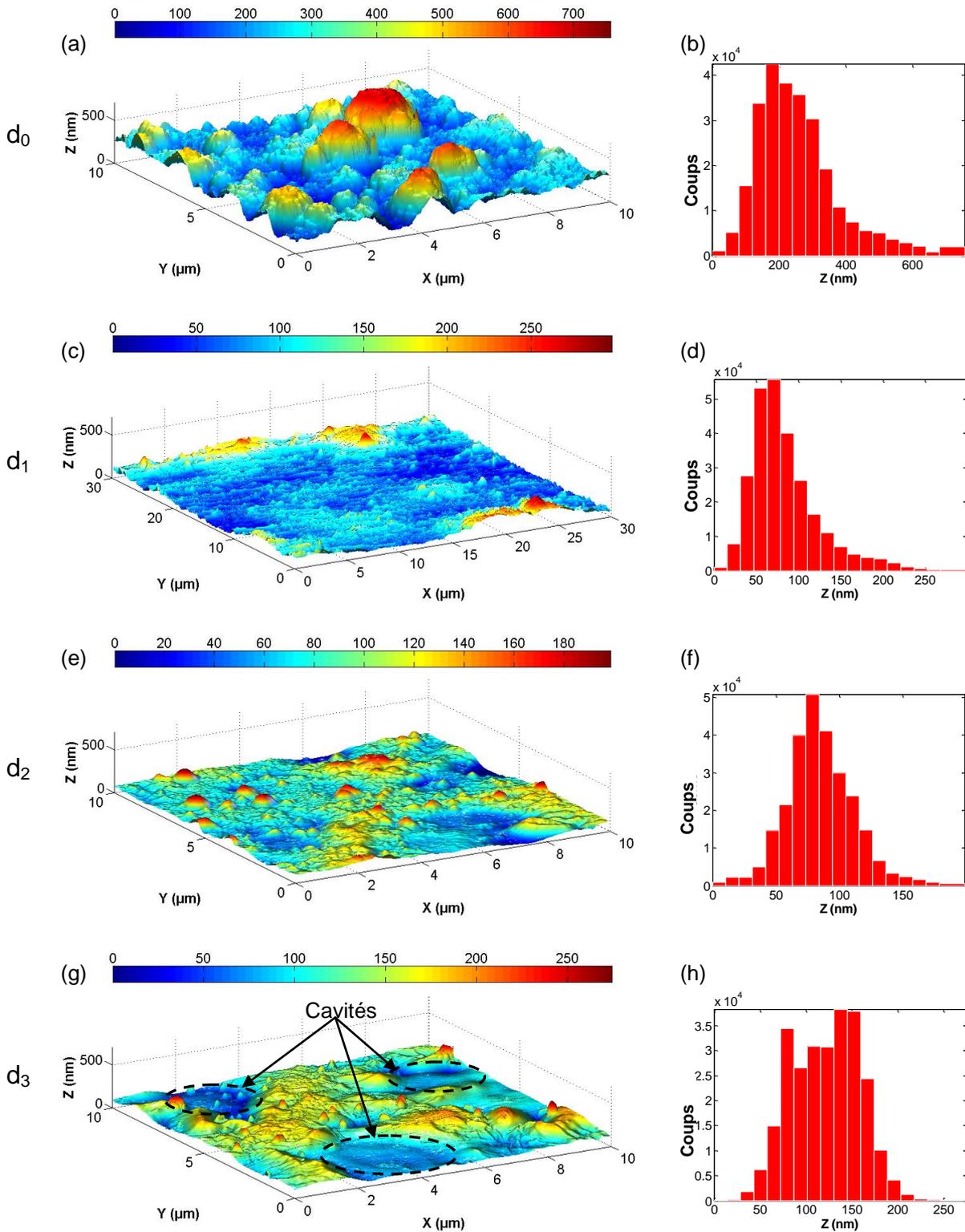


Figure 3.5 - Topographies de surface et distributions des irrégularités de surface obtenues pour l'échantillon Ti04 non implanté et implanté en fonction de la dose.

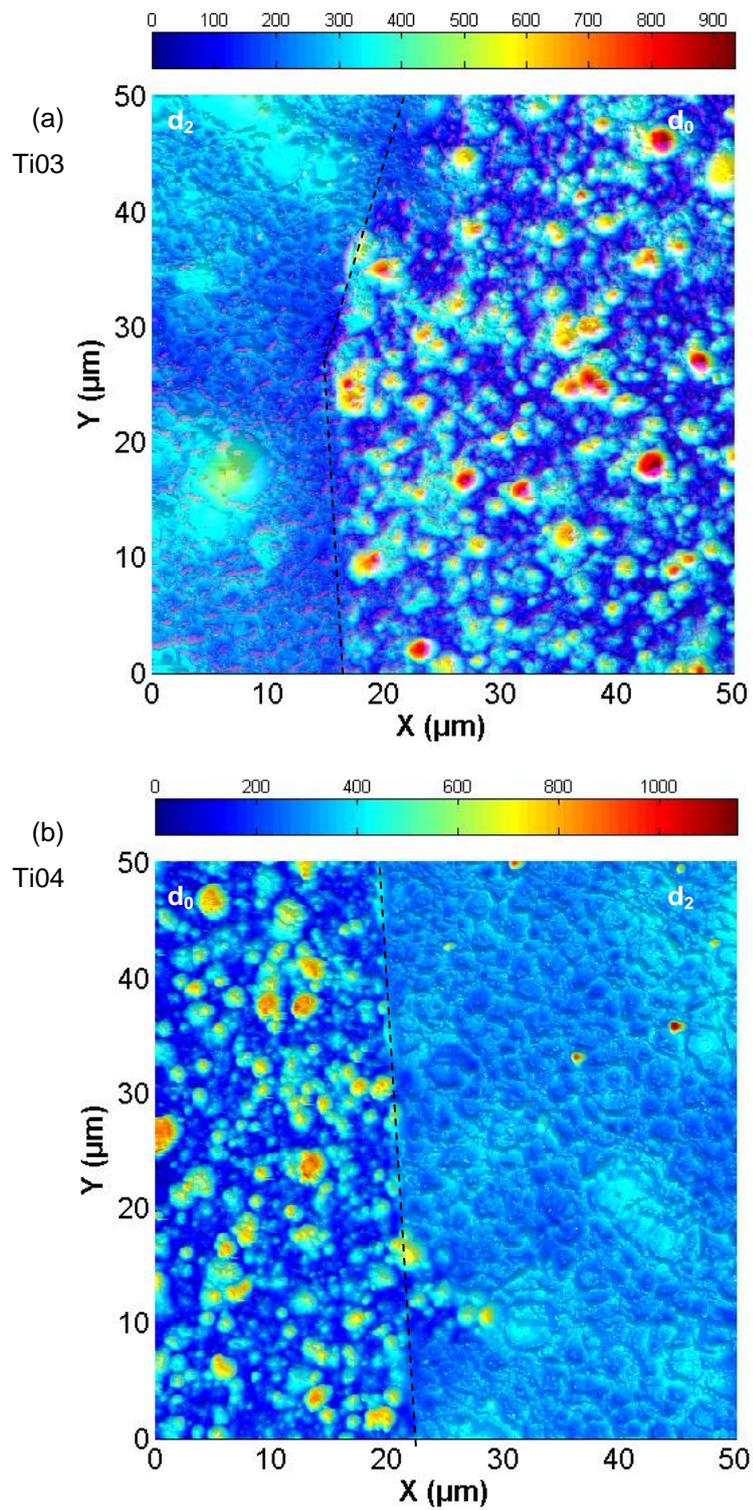


Figure 3.6 - régions frontières entre les zones non implantées et implantées à la dose d_2 pour les échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b).

La couche est composée de deux types principaux de structures issues des cibles PLD, (i) une partie constituée de matière de forme sphérique [10], qui sont à l'origine des gouttelettes, et (ii) une autre partie de matière atomisée durant le procédé de dépôt PLD. La matière sous la forme sphérique, constituée principalement de « petites gouttes » des cibles fondues et arrachées au cours du dépôt, forment une partie de la couche avec des caractéristiques proches de celles des cibles PLD (porosité, densité, etc.). La matière atomisée sert de ciment pour consolider la liaison au substrat et entre les gouttelettes.

Après implantation ionique, les deux types de structures sphériques sont contraints de se modifier : les gouttelettes s'étalent sur le substrat tandis que la matière atomisée suit le nouveau contour qui lui est imposé. Le procédé d'implantation conduit à une diminution de la porosité et tend à conférer les propriétés des matériaux massifs aux couches poreuses. L'hypothèse d'affaissement (i) suppose une différence importante de densité / porosité entre les structures et le ciment, qui doit conduire à un affaissement complet des gouttelettes, et donc à la formation d'une cavité.

La deuxième hypothèse (ii) suppose un arrachement des gouttelettes sous l'action de la relaxation de contraintes de l'étape de déposition, contraintes principalement localisées au niveau des interfaces entre les gouttelettes et le ciment (liant entre les gouttelettes). Ces contraintes peuvent être relaxées au cours du traitement d'implantation ionique par l'effet des transformations microstructurales et par l'effet balistique des collisions (effet cinétique de l'implantation ionique).

Dans le Tableau 3.1, on peut observer les valeurs des principaux paramètres de rugosité obtenus pour les échantillons Ti03 et Ti04 en fonction de la dose. Une diminution des valeurs de la rugosité moyenne (R_a) et de la rugosité quadratique moyenne (R_q) peut être notée à partir de la dose d_0 jusqu'à la dose d_2 . Cette diminution de rugosité est suivie d'une augmentation des paramètres R_a et R_q pour la dose d_3 , et ceci pour les deux épaisseurs de couches. Si l'on s'intéresse plus particulièrement à la distribution de cette topographie exprimée par les histogrammes des Figures 3.4 et 3.5, les couches non implantées présentent une distribution asymétrique à gauche. Cette asymétrie est quantifiée dans le Tableau 3.1 à l'aide du coefficient d'asymétrie, R_{sk} (de l'anglais *skewness*), donné par l'équation suivante :

$$R_{sk} = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^3}{(N-1) \cdot S^3}, \quad (3.1)$$

où \bar{Y} représente la moyenne de rugosité (R_a), Y_i est la hauteur de chaque point mesuré, S , l'écart-type de la rugosité (R_q) et N , le nombre de mesures réalisées. Pour les échantillons non implantés, la valeur de R_{sk} est de l'ordre de 1,01 et de 1,33 respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04. La topographie présente donc une tendance plus marquée, avec la présence de plans et de pics ($R_{sk} > 0$). Après implantation à la dose d_1 , les valeurs des coefficients d'asymétrie sont approximativement constantes, suivi d'une décroissance pour les échantillons implantés à la dose d_2 . Les valeurs proches de zéro observées pour les échantillons implantés à la dose d_2 indiquent que ces échantillons présentent une topographie plane, sans pics ni vallées. Les échantillons implantés à la dose d_3 présentent une inversion de symétrie par rapport aux autres doses d'implantation. En effet, les valeurs

de coefficient d'asymétrie sont négatives, indiquant la présence sur la surface de plans et de creux ($R_{sk} < 0$).

L'évolution de la rugosité liée à l'évolution de l'asymétrie de la topographie des échantillons sont suivies par des modifications au niveau de l'aplatissement exprimé à travers le coefficient, R_{ku} (de l'anglais, *kurtosis*). Cette grandeur est définie par l'équation suivante :

$$R_{ku} = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^4}{(N-1) \cdot S^4}, \quad (3.2)$$

Cette expression exprime une comparaison entre les données mesurées et celles d'une distribution normale² ($R_{ku}=3$). Pour des valeurs de R_{ku} supérieures à 3, la distribution des points Y_i est étalée sur une plage de hauteur plus importante que pour une distribution normale. Pour des valeurs de R_{ku} inférieures à 3, les valeurs mesurées de la topographie se resserrent autour de la moyenne R_a , caractéristique d'une surface plate. Les valeurs de R_{ku} , regroupées dans le tableau 3.1 indiquent que la surface s'aplatit avec la dose d'implantation ionique jusqu'à la dose d_2 . Une diminution de l'aplatissement de surface est remarquée pour la dose d_3 .

Tableau 3.1 - Valeurs de rugosité R_a , R_q , R_{sk} et R_{ku} obtenues pour les différentes doses d'implantation sur les échantillons Ti03 et Ti04.

		Dose d_0	Dose d_1	Dose d_2	Dose d_3
Ti03	R_a (nm)	73	24	6	26
	R_q (nm)	90	30	8	35
	R_{sk}	1.01	0.96	0.39	-0.62
	R_{ku}	2.65	2.04	0.95	1.08
Ti04	R_a (nm)	94	30	20	31
	R_q (nm)	126	40	26	36
	R_{sk}	1.33	1.34	0.34	-0.60
	R_{ku}	2.54	2.01	1.29	1.35

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence de l'énergie d'implantation ionique sur les caractéristiques de topographie. Pour cela, les échantillons Si02 et Si04 ont été utilisés. Ces échantillons possèdent une couche barrière de nitrure de titane (TiN) d'environ 120 nm et une couche d'hydroxyapatite d'épaisseur environ 450 nm. Ces couches ont été réalisées sur un substrat de silicium. Pour les deux échantillons, nous avons réalisé une seule dose d'implantation $d_2=10^{16}$ at.cm⁻². L'implantation d'azote ¹⁵N⁺ a été réalisée à deux énergies d'implantation :

- (i) $E = 60$ KeV, pour laquelle les ions restent dans la couche déposée, avec un parcours moyen de l'ordre de 182 ± 62 nm, soit un rapport $R_p/e = 0,45$ (cf. simulations SRIM ® de la figure 3.33) ;

² La distribution normale ou distribution gaussienne est une distribution symétrique donnée par l'équation de densité de

probabilité $f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$, où x est une variable aléatoire (comme, par exemple, chaque mesure de topographie),

μ la moyenne de la population et σ l'écart-type de la population.

- (ii) $E = 1520$ KeV, pour laquelle le parcours moyen des ions est de l'ordre de 1962 ± 173 nm, soit un rapport $R_p/e = 4,9$ (simulations SRIM ® de la figure 3.33), donc largement supérieure à l'épaisseur de la couche Ha.

Les topographies pour ces deux échantillons peuvent être observées sur la figure 3.7. La topographie initiale des échantillons non implantés (figure 3.7a) est très proche de la topographie des échantillons TiO3 et TiO4 non implantés étudiés précédemment (cf. figures 3.4 et 3.5). La comparaison des histogrammes de l'échantillon SiO2 (figure 3.7b) avec ceux des échantillons TiO3 et TiO4 pour la même dose d'implantation montre que les dispersions sont équivalentes (hauteur pic-à-croix d'approximativement 600 nm).

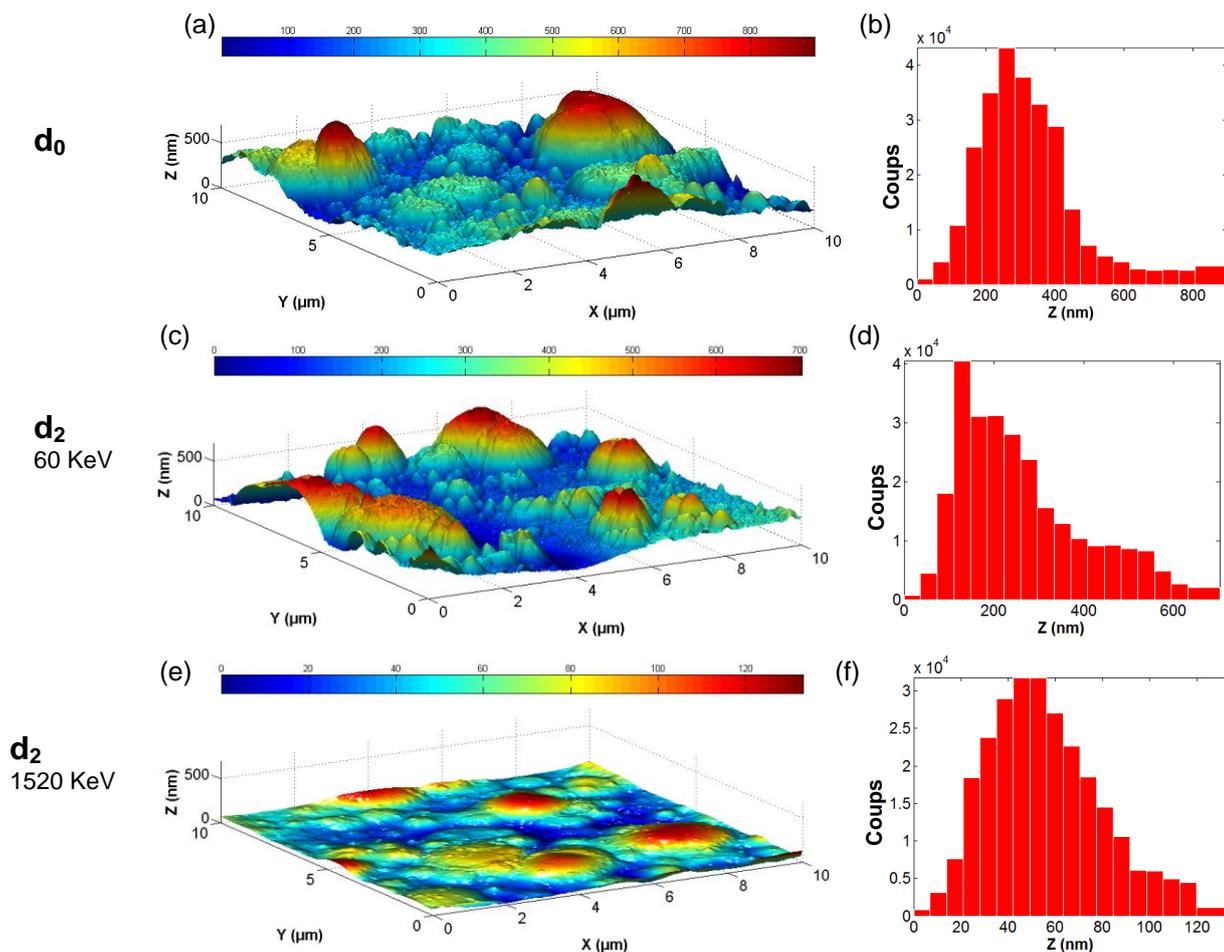


Figure 3.7 - Topographies de surface et distributions des irrégularités de surface obtenues pour l'échantillon SiO2 non implanté et implanté et SiO4 implanté.

Sur la figure 3.7c, les effets de l'implantation ionique à 60 KeV sur la topographie de l'échantillon SiO2 sont observés. Les implantations à basse énergie ne présentent pas de grands effets sur la topographie et sur la distribution des irrégularités (Figure 3.7d). La topographie de l'échantillon implanté à 60 KeV est proche de la topographie initiale. La distance pic-à-croix est de 600 nm. Pour cet échantillon, l'énergie d'accélération des ions n'est pas suffisante pour aplatir et donc densifier la couche, comme les résultats observés pour les implantations à 760 KeV réalisées sur les

échantillons TiO₃ et TiO₄ pour la même dose. Braceras *et al.* [11] ont obtenu des résultats similaires pour les implantations à basse énergie (~30 KeV). Leurs mesures montrent que la modification de la rugosité pour ces niveaux d'énergie est de l'ordre du nanomètre.

Dans le cas d'une implantation à plus forte énergie réalisée à 1520 KeV, les changements de structure de la couche sont décrits sur la figure 3.7e. Contrairement à l'échantillon implanté à $E = 60$ KeV, l'aplatissement des irrégularités de cette surface est très visible. La topographie de cet échantillon présente une valeur du paramètre R_{ku} de 1,3 contre 2,8 pour l'échantillon implanté à $E = 60$ KeV. Il est possible pour cet échantillon, malgré l'aplatissement des irrégularités, d'observer un motif, associé à la trace initiale des gouttelettes.

Les simulations SRIM®, réalisées pour un échantillon d'hydroxyapatite massive (densité, ρ_v , égal à $2,3 \text{ g/cm}^3$ et composition stœchiométrique) permettent de mettre en évidence l'effet de l'énergie d'implantation sur le nombre de collisions générées dans le matériau. Les simulations indiquent clairement que les interactions entre les ions incidents et les atomes cibles sont plus importantes dans la région proche de la surface pour les basses énergies. La modification de la topographie est fonction de l'effet balistique lié au nombre total de collisions et de leurs positionnements dans le revêtement irradié et donc fonction de l'énergie d'implantation. Ainsi, la topographie des échantillons implantés à 60 KeV est peu modifiée, car le nombre total de collisions est inférieur aux deux autres énergies.

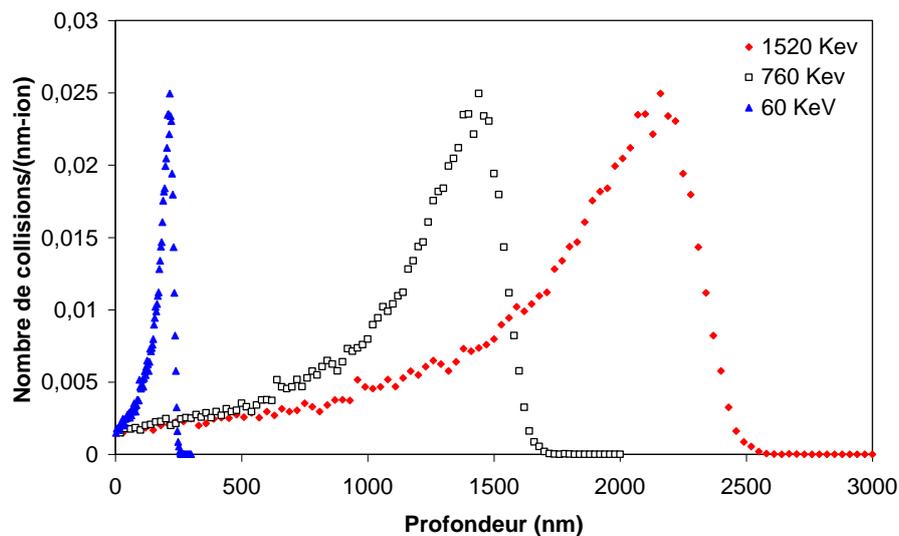


Figure 3.8 - Événement de collision sur l'hydroxyapatite massive ($\rho_v = 2,3 \text{ g/cm}^3$) durant l'implantation ionique à différentes énergies d'accélération.

Avec le traitement ionique, nous avons pu mettre en évidence des changements topographiques et morphologiques des surfaces des couches biocéramiques déposées par PLD. L'évolution de ces changements avec la dose d'implantation a été mise en évidence avec des échantillons d'épaisseurs différentes (TiO₃ et TiO₄). L'épaisseur du revêtement n'a pas d'influence sur les changements de topographie. Les deux échantillons ayant subi le même traitement ionique ($E = 760$ KeV, correspondant à des rapports $R_p/e = 1,93$ et $R_p/e = 1$, respectivement pour les échantillons TiO₃ et TiO₄) présentent approximativement la même topographie. On a pu noter une

diminution des valeurs de rugosité moyenne suivie d'un aplatissement de la topographie pour les échantillons implantés avec les doses d_1 et d_2 . Avec l'augmentation de l'endommagement causé par le faisceau ionique, on observe une dégradation de la surface avec l'apparition de quelques cavités. Ces cavités présentent approximativement les mêmes distributions en taille et en forme, que celles des gouttelettes présentes sur les surfaces initiales non implantées. Ces gouttelettes, une fois endommagées, finissent par se détacher de la couche en laissant derrière elles un creux. Ces changements de topographie sont bien visibles par rapport aux paramètres de rugosité. Le paramètre caractérisant l'asymétrie est positif pour les échantillons non implantés et implantés à la dose d_1 , indiquant la prédominance des pics pour ces deux surfaces. Une fois implantée à la dose d_2 , ce coefficient présente une valeur presque nulle, caractéristique d'une surface avec une légère prédominance des pics. Pour la dose d_3 , avec le détachement des gouttelettes, les valeurs de coefficient d'asymétrie deviennent négatives. Ceci indique la prédominance des creux en surface.

La variation de l'énergie d'implantation ionique a été également étudiée. Ces expériences montrent que les changements causés par l'implantation ionique à 60 KeV (correspondant à un rapport $R_p/e = 0,4$) sont faibles. Pour une énergie de 1520 KeV, soit un rapport $R_p/e = 4,4$, la topographie a complètement changé par rapport à l'état initial. Cette énergie a produit une topographie plus chaotique que celles observées pour les échantillons TiO3 et TiO4.

Ainsi, en guise de conclusion intermédiaire, on a pu observer que les modifications de topographie de surface dépendent du rapport R_p/e . Pour les revêtements biocéramiques, trois comportements distincts sont à retenir :

(i) $R_p/e < 1$ (SiO2, $E = 60$ KeV), les ions sont implantés dans la couche, sans causer une variation significative de la topographie ;

(ii) $R_p/e \approx 1$ (TiO3, TiO4, $E = 760$ KeV), les ions sont implantés au niveau de l'interface entre le revêtement biocéramique et le substrat. Pour cette énergie d'implantation les gouttelettes sont affaissées tandis que leur diamètre moyen augmente considérablement ;

(iii) $R_p/e \gg 1$ (SiO4, $E = 1520$ KeV), les ions sont implantés profondément dans le substrat. Les changements de topographie sont principalement liés à un affaissement des gouttelettes. Pour cette énergie, les gouttelettes sont affaissées sans présenter de variations de dimensions.

3.2. Propriétés physico-chimiques

3.2.1. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La technique RBS a été appliquée pour déterminer les changements de stœchiométrie des couches d'hydroxyapatite avant et après chaque étape de mixage ionique. Russell et al. [12] ont démontré la faisabilité des techniques de traitement ionique, notamment par la technique RBS, pour l'analyse des matériaux composés de phosphate de calcium. Les Figures 3.9 et 3.10 montrent les résultats respectivement pour les échantillons TiO3 et TiO4.

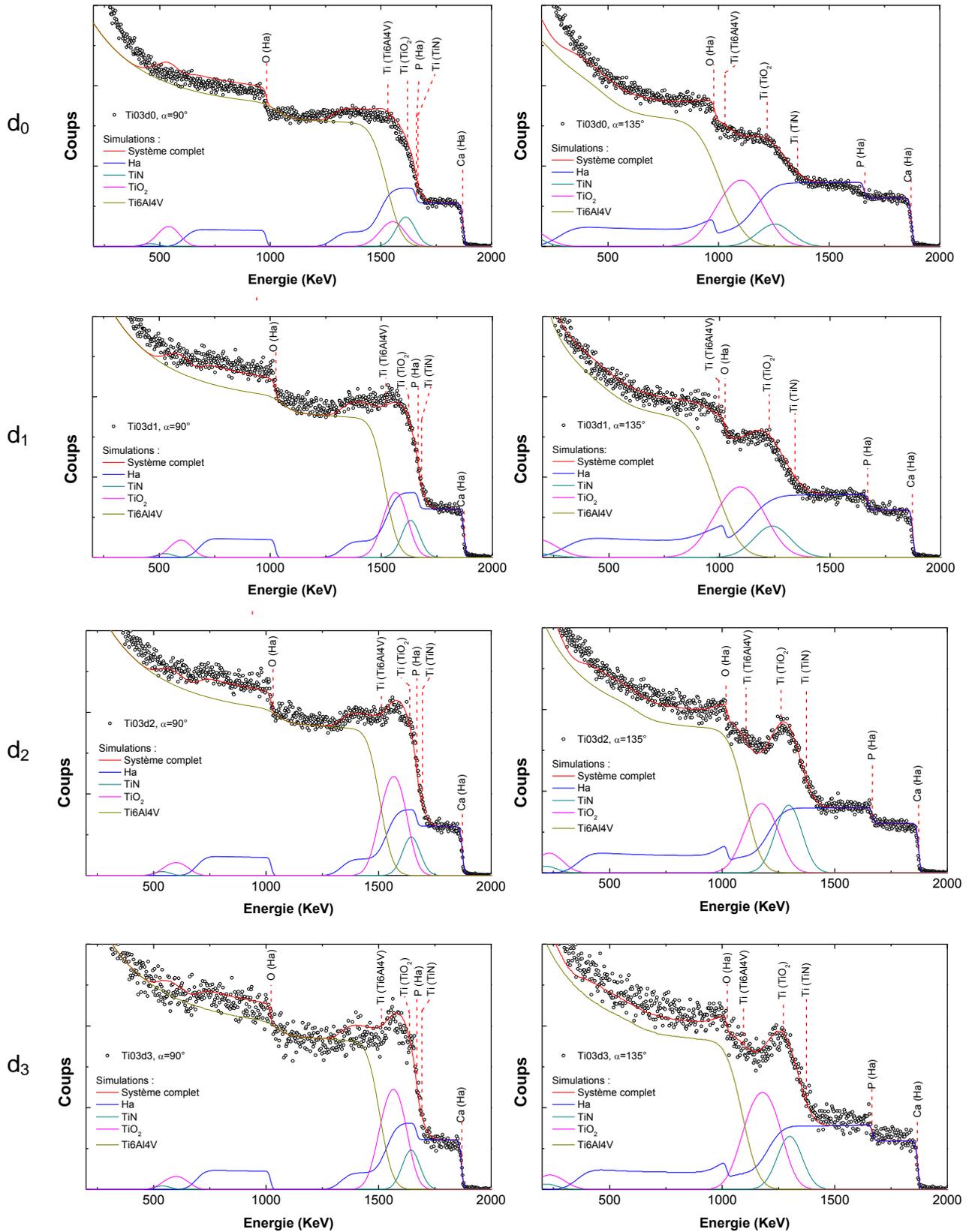


Figure 3.9 - Spectres RBS réalisés sur l'échantillon TiO3 avec des angles d'incidence $\alpha = 90^\circ$ et $\alpha = 135^\circ$, en fonction de la dose d'implantation

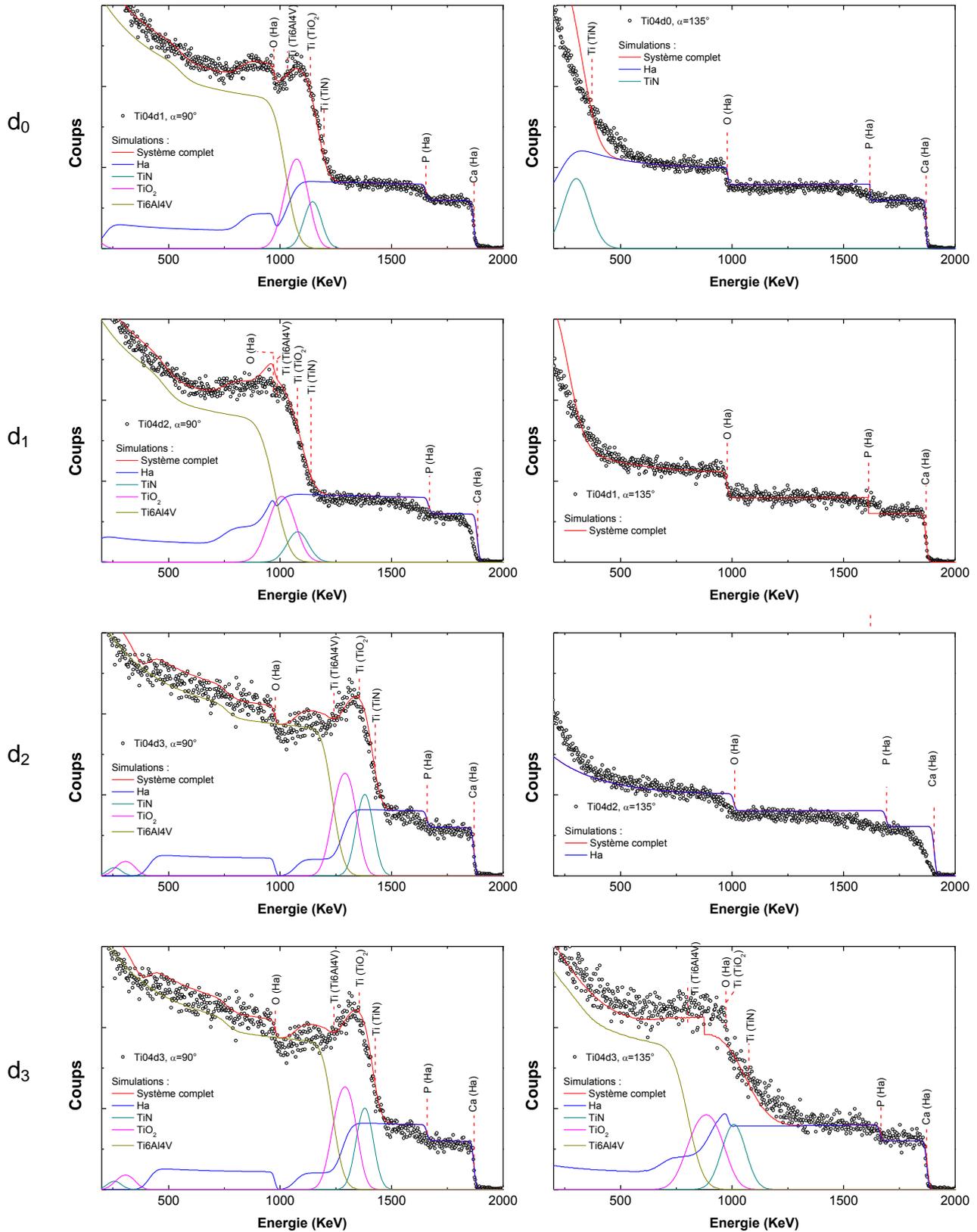


Figure 3.10 - Spectres RBS réalisés sur l'échantillon TiO4 avec un angle d'incidence $\alpha = 90^\circ$ et $\alpha = 135^\circ$, en fonction de la dose d'implantation.

Une fois les spectres RBS obtenus, l'analyse est réalisée par simulation à l'aide du logiciel SAM[®] [13]. La complexité des systèmes étudiés nous a conduit à la simulation de chaque couche indépendante avant sommation pour donner la simulation finale en fonction de la dose implantée. Ces simulations partielles sont aussi représentées sur les figures 3.9 et 3.10. Sur ces figures, nous avons identifié les énergies de rétrodiffusion pour chaque élément.

La simulation des spectres RBS permet d'identifier la stœchiométrie et la densité surfacique des matériaux des couches (g/cm^2) *a priori* inconnue dans la composition des systèmes étudiés. Cette simulation permet aussi de mettre en évidence la présence de couches supplémentaires, comme par exemple la présence d'une couche d'oxyde de titane. Après avoir simulé le système couches/substrat, comme décrit au chapitre 2.1.2, on n'observe pas une bonne concordance entre le profil simulé et le spectre expérimental, notamment au niveau de l'interface entre le titane et le nitrure de titane. En ajoutant une couche d'oxyde de titane d'épaisseur de 120 ± 30 nm, à la surface du titane, les spectres simulés sont très proches des spectres mesurés. En utilisant un angle d'incidence rasante ($\alpha = 135^\circ$, cf. paragraphe 2.2.2a) pour la mesure RBS, le parcours moyen des ions He^+ dans la couche augmente, conduisant à une amélioration de la résolution en profondeur de la technique RBS. Ainsi, nous avons choisi de réaliser les mesures sous incidence normale ($\alpha = 90^\circ$), pour accéder à des profondeurs plus importantes, et sous incidence rasante ($\alpha = 135^\circ$), pour une meilleure résolution en profondeur. L'analyse des systèmes selon deux angles d'incidence différents permet de confirmer la présence d'oxyde de titane, généré probablement au moment du traitement thermique des couches hydroxyapatite, dans la constitution des systèmes déposés sur substrat Titane.

À partir de cette simulation, les rapports de concentration calcium-phosphore (Ca/P) ont été déterminés sur une certaine profondeur. Sur les figures 3.9 et 3.10 (faisceau incident positionné à 90°) une région située entre 1673 et 1872 KeV, représentant 2/3 et 1/3 de l'épaisseur des couches des échantillons TiO3 et TiO4 respectivement, est influencée exclusivement par les réponses obtenues de l'élément calcium. La région entre les énergies de 1673 et 1335 KeV représente l'influence du phosphore, du calcium et des couches sous-jacentes de TiN et TiO₂. Dans cette région, comme l'influence de plusieurs éléments est présente, les diminutions de stœchiométrie d'une espèce peuvent être compensées par l'augmentation d'une autre. Ainsi, les variations observées dans les spectres RBS ne sont pas significatives dans cette zone, ce qui limite l'analyse de la stœchiométrie à une couche superficielle du revêtement.

En considérant une couche stœchiométrique ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), le rapport Ca/P est de 1,67. La comparaison des valeurs mesurées du rapport Ca/P avec celles d'une couche stœchiométrique, permet de vérifier si l'hydroxyapatite étudiée présente les bonnes proportions de calcium et de phosphore. Dans le tableau 3.2, on peut observer les valeurs de ces rapports pour les différentes implantations ioniques réalisées, ainsi que les valeurs de densité surfacique des couches.

Le tableau 3.2 montre une grande variation de la valeur de densité surfacique entre les différents échantillons, différence approximativement proportionnelle à l'épaisseur moyenne théorique du revêtement biocéramique. Un rapport d'environ 2 peut être noté entre les valeurs de densité surfacique obtenues pour l'échantillon TiO3 et les échantillons SiO2 ou SiO4. Cela implique presque deux fois plus de matière présente dans la couche d'hydroxyapatite de l'échantillon TiO3 par rapport

aux échantillons SiO₂ ou SiO₄. De manière similaire, l'échantillon TiO₄ présente le double de matière présente dans la couche d'hydroxyapatite par rapport à l'échantillon TiO₃. Les couches d'hydroxyapatite possèdent approximativement la même densité volumique dans chaque état de l'implantation.

Tableau 3.2 - Valeurs de densité surfacique et du rapport Ca/P pour les couches hydroxyapatite des échantillons TiO₃, TiO₄, SiO₂ et SiO₄ en fonction des différentes doses d'implantation.

Échantillon	Dose d'implantation (at./cm ²)	Densité surfacique des couches Ha x 10 ⁻⁵ (g/cm ²)	Densité volumique des couches Ha (g/cm ³)	Rapport Ca/P
TiO ₃ (750 nm)	0	17,25	2,3	1,66
	5·10 ¹⁵	17,15	(Non mesuré)	1,67
	1·10 ¹⁶	17,20	(Non mesuré)	1,63
	2·10 ¹⁶	14,23		1,67
TiO ₄ (1400 nm)	0	33,35	2,3	1,65
	5·10 ¹⁵	33,40	(Non mesuré)	1,70
	1·10 ¹⁶	33,22	(Non mesuré)	1,68
	2·10 ¹⁶	24,50		1,66
SiO ₂ (400 nm)	0	9,75	2,3	1,69
	1·10 ¹⁶	9,62	(Non mesuré)	1,67
SiO ₄ (400 nm)	0	9,70	2,3	1,66
	1·10 ¹⁶	9,74	(Non mesuré)	1,68

En revanche, pour un échantillon donné, la densité surfacique reste constante pour les doses d'implantation inférieures à la dose d_3 . La densité surfacique, ρ_s , exprime la densité de la couche, ramenée au plan de la surface, et indique la quantité d'atomes d'hydroxyapatite présents dans une unité de surface. Cette grandeur, utilisée dans l'étude de l'interaction des particules [14], décrit la quantité d'atomes présents sur le parcours des ions He⁺ dans le cadre d'un essai de RBS, tout en s'affranchissant de l'épaisseur de la couche. Les valeurs restent constantes en fonction de la dose implantée, à part pour les échantillons TiO₃ et TiO₄ implantés à la dose d_3 (tableau 3.2). La diminution de la densité ρ_s pour cette dose est liée à l'arrachement des gouttelettes (perte de matière), comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 3.1.2. La figure 3.11 montre des sections transverses décrivant les épaisseurs des couches SiO₂, SiO₄, TiO₃ et TiO₄, avant implantation ionique. Grâce à ces valeurs d'épaisseur mesurée par MEB et à la valeur de densité surfacique calculée par simulation des spectres RBS, nous avons pu estimer une valeur de densité volumique moyenne, ρ_v , pour les dépôts biocéramiques avant implantation tableau 3.2. Quel que soit l'échantillon étudié, on obtient approximativement les mêmes valeurs de densité volumique moyenne d'environ 2,3 g/cm³. La valeur théorique de densité de l'hydroxyapatite massive est de 3,165 g/cm³. Classiquement, pour des revêtements biocéramiques de type Ha, certains auteurs supposent des variations comprises entre 1.5 et 3.2 g/cm³ [10]. Dans le paragraphe 2.1.3a, nous montrons des simulations SRIM[®] en considérant les variations de densité pour une couche d'hydroxyapatite avec une épaisseur comprise entre 0,7 et 1,0 μm . Les valeurs R_p obtenues par ces simulations varient entre 750 et 1500 nm (cf. figure 2.2).

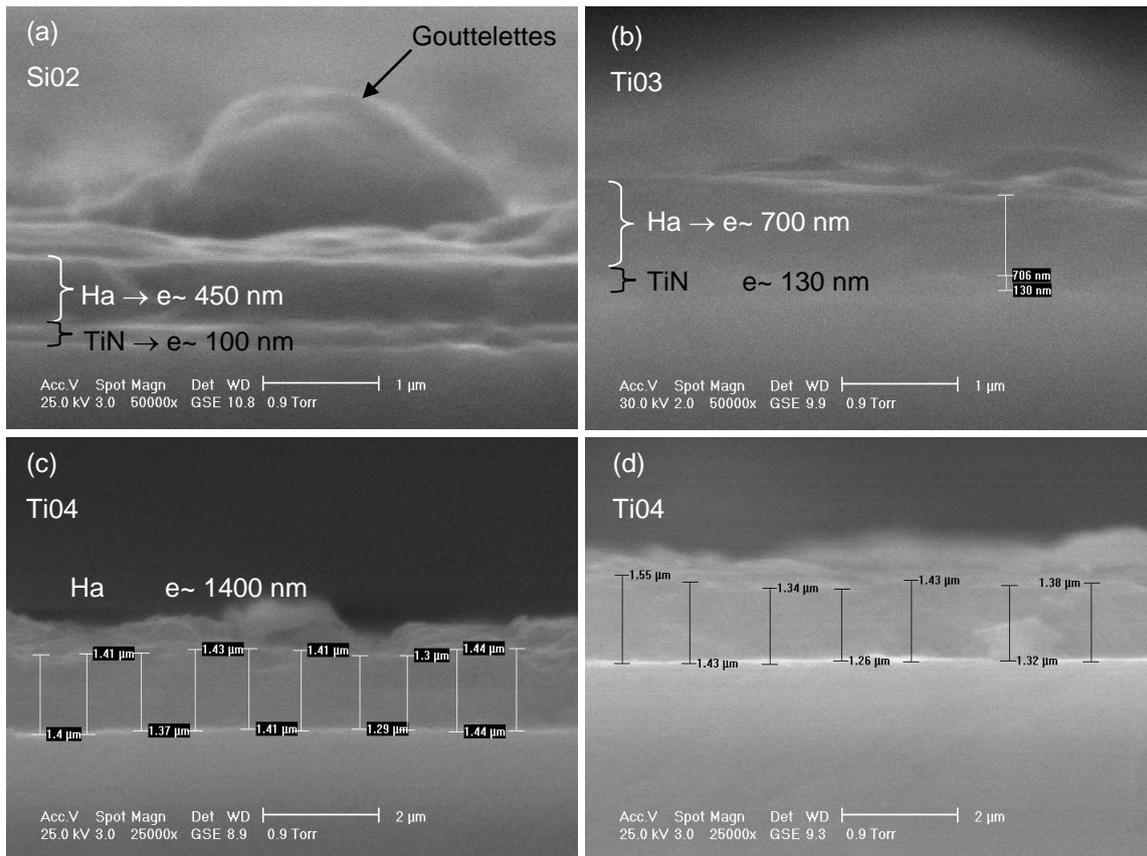


Figure 3.11 - Mesures d'épaisseur des couches hydroxyapatite après préparation en section transverse des échantillons SiO2 (a), TiO3 (b) et TiO4 (c et d) obtenues par MEB sous vide partiel.

La figure 3.12 montre l'évolution des spectres RBS obtenus pour l'échantillon TiO4 en fonction de la dose d'implantation. L'inclinaison de la raie du titane à l'interface avec la couche d'hydroxyapatite a été représentée par une droite pour les différentes doses d'implantation. On peut noter tout d'abord un changement important de l'inclinaison de la droite après implantation. Toutefois, la pente de la droite semble indépendante de la dose d'implantation. La pente de cette droite est directement liée aux variations du parcours moyen des ions He^+ à l'intérieur du matériau cible étudié. Plus la variation pour une même surface est importante, plus la droite s'éloignera de la verticale. Dans le cas des échantillons non implantés, la rugosité des échantillons est plus importante que dans le cas des échantillons implantés (cf. chapitre 3.1.1 et 3.1.2). Si un ion He^+ lors de l'analyse RBS interagit avec la surface d'un échantillon non implanté au niveau d'une gouttelette, le parcours moyen de ces ions pour atteindre l'interface avec la couche barrière de TiN est plus grand que dans le cas d'un ion interagissant avec une région plane. Comme la distribution des gouttelettes sur la surface du revêtement est chaotique, la distribution en perte d'énergie due aux collisions électroniques depuis la surface de couche jusqu'à l'interface Ha/TiN est aussi fortement aléatoire. Cette distribution aléatoire peut expliquer pourquoi l'inclinaison de la droite relative à la surface du titane est plus importante pour l'échantillon non implanté. Dans le cas des échantillons implantés, l'amélioration de la

topographie conduit à une distribution en énergie moins dispersée. Ainsi, la droite représentée présente approximativement la même inclinaison pour tous les échantillons implantés.

Les échantillons implantés à la dose d_3 présente un décalage de l'interface Ha/TiN vers la surface (flèche sur la figure 3.12a). Ce décalage est visible à travers l'augmentation du niveau énergétique de surface du TiN. Les échantillons implantés à la dose d_3 présentent certaines cavités dues à l'arrachement des gouttelettes (cf. figures 3.4 et 3.5). La perte de ces gouttelettes représente aussi une perte en matière de la couche générant une diminution de l'épaisseur moyenne des couches. La diminution locale en épaisseur fait que l'interface Ha/TiN se déplace à des niveaux énergétiques supérieurs. Pour l'échantillon Ti03, les mêmes phénomènes sont observés (figure 3.11b).

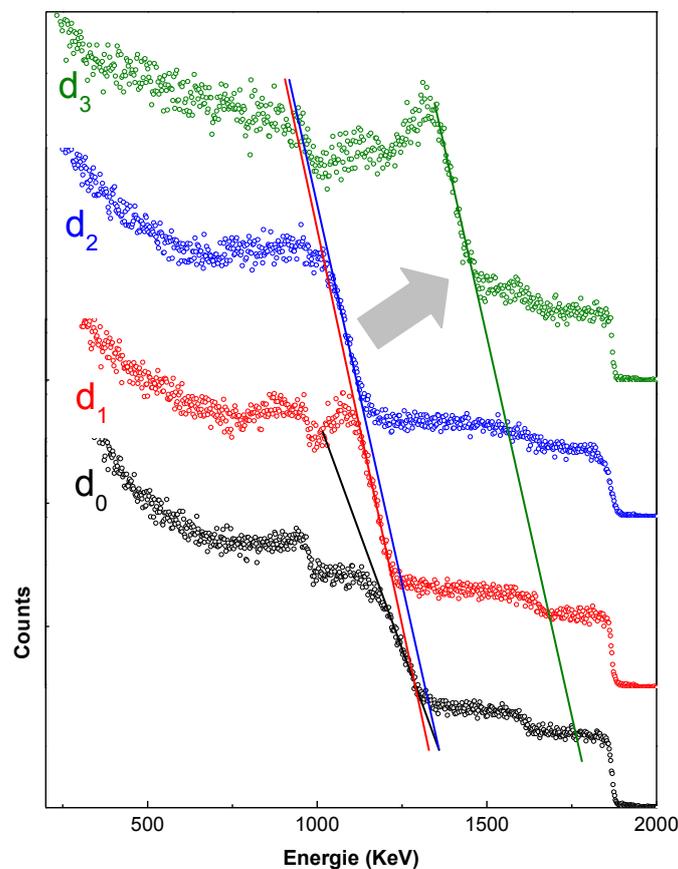


Figure 3.12 - Spectres RBS obtenus pour l'échantillon Ti04 pour les différentes doses d'implantation.

3.2.2. L'analyse des réactions nucléaires

Au début de cette étude, nous avons quelques incertitudes par rapport à la présence de l'espèce implantée et la distribution des ions après implantation. En effet, en première approximation, avec la chaleur générée au moment de l'implantation notamment en extrême surface, des mécanismes de diffusion risquent de se produire et de modifier le profil d'implantation, et ceci malgré la mise en place d'un dispositif de refroidissement à l'azote liquide. Pour être sûr de la présence de ces ions, ainsi que de leur localisation dans la couche, une analyse par réaction nucléaire (NRA) a été réalisée. Cette technique, associée à la réaction nucléaire entre une particule incidente (protons)

accélérée à une énergie donnée et un isotope (^{15}N) utilisé comme marqueur, permet d'identifier les profils de concentration de l'espèce implantée pour les différentes doses. Cette technique d'analyse est classiquement utilisée sur des matériaux massifs, ayant subi un traitement par implantation ionique [15]. Dans le cas de revêtements biocéramiques hétérogènes et poreux, nous n'avons pas trouvé de travaux utilisant cette technique d'analyse dans la littérature.

Les principaux résultats sont résumés sur la figure 3.13, décrivant l'énergie d'accélération des protons en fonction de l'intensité de la radiation gamma générée par la réaction nucléaire (voir détail chapitre 2.2.2b).

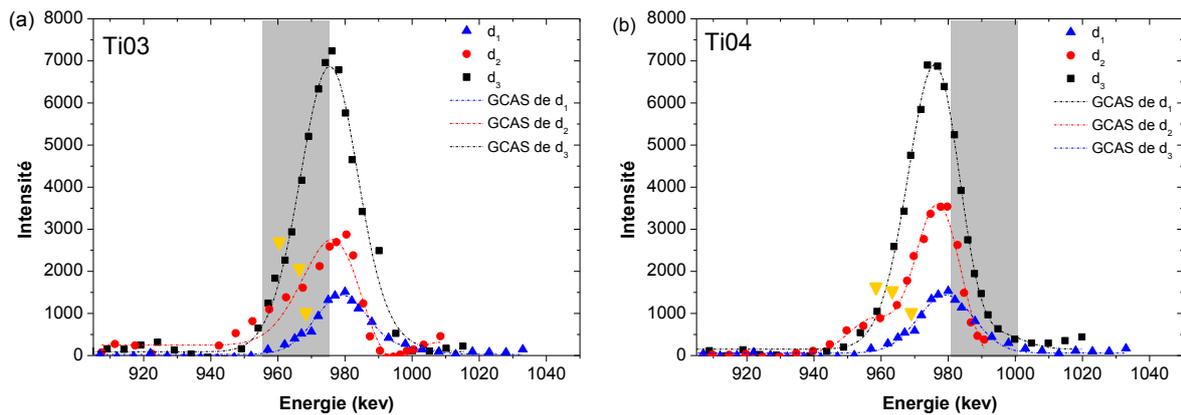


Figure 3.13 - Profils d'azote implanté des échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b) obtenus par l'analyse NRA.

L'intensité de radiation gamma est directement liée à la quantité des atomes $^{15}\text{N}^+$ présents dans l'échantillon à une profondeur donnée. L'énergie d'accélération peut être convertie en profondeur à partir de la surface des échantillons. Cette conversion est possible en utilisant les valeurs de pouvoir d'arrêt pour les protons si un ensemble de conditions est réuni. Dans notre cas, les systèmes étudiés présentent plusieurs couches (hydroxyapatite, nitrure de titane, oxyde de titane et le substrat TA6V). De ce fait, la conversion de l'énergie en profondeur demande la connaissance précise des épaisseurs de chaque couche des systèmes étudiés. De plus, les différents états de topographie, décrits auparavant, peuvent influencer la conversion d'énergie en profondeur sondée. En effet, dans cette analyse on utilise un spot de diamètre 10 mm environ. De ce fait, la transformation de l'énergie d'accélération en profondeur est difficilement possible. Un essai de cette conversion pour l'échantillon Ti04 est synthétisé sur la figure 3.14. Sur ce graphique, une interruption brutale de la distribution d'azote en profondeur est observée pour une profondeur analysée de 1650 nm, associée au changement du pouvoir d'arrêt. Pour générer cette figure, l'énergie consommée par les ions pour traverser la couche d'hydroxyapatite a été prise en compte. En arrivant à l'interface Ha/TiN, les ions ont moins d'énergie et avec le changement de matière, ils subissent aussi le changement du pouvoir d'arrêt du matériau pour les freiner. Comme le pouvoir d'arrêt de la couche TiN est supérieur à celui de l'hydroxyapatite, les points mesurés après l'interface Ha/TiN se retrouvent regroupés dans une région proche de l'interface.

Une autre façon de vérifier ces résultats est de faire la somme cumulée des intensités des radiations gamma mesurées en fonction de l'énergie. Sur la figure 3.15, les graphiques expriment

l'intensité cumulée des radiations gamma en fonction de l'énergie d'accélération. Les bandes grises indiquent la localisation probable de l'interface Ha/TiN. Les valeurs d'intensité cumulée augmentent graduellement jusqu'à atteindre une valeur maximale pour chaque dose d'implantation. Celle-ci se situe aux alentours d'une énergie de 1000 KeV (± 10). Comme cette valeur maximale représente la quantité totale d'azote implanté dans chaque échantillon, nous devons retrouver la relation de proportionnalité introduite au niveau des doses d'implantation. L'analyse des spectres de la figure 3.15 montre que les rapports de proportionnalité sont conservés, le rapport d'intensités cumulées entre les doses d_1 et d_2 est d'environ 2,1 pour $d_2/d_1 = 2$, et d'environ 1,99 entre les doses d_3 et d_2 pour $d_3/d_2 = 2$.

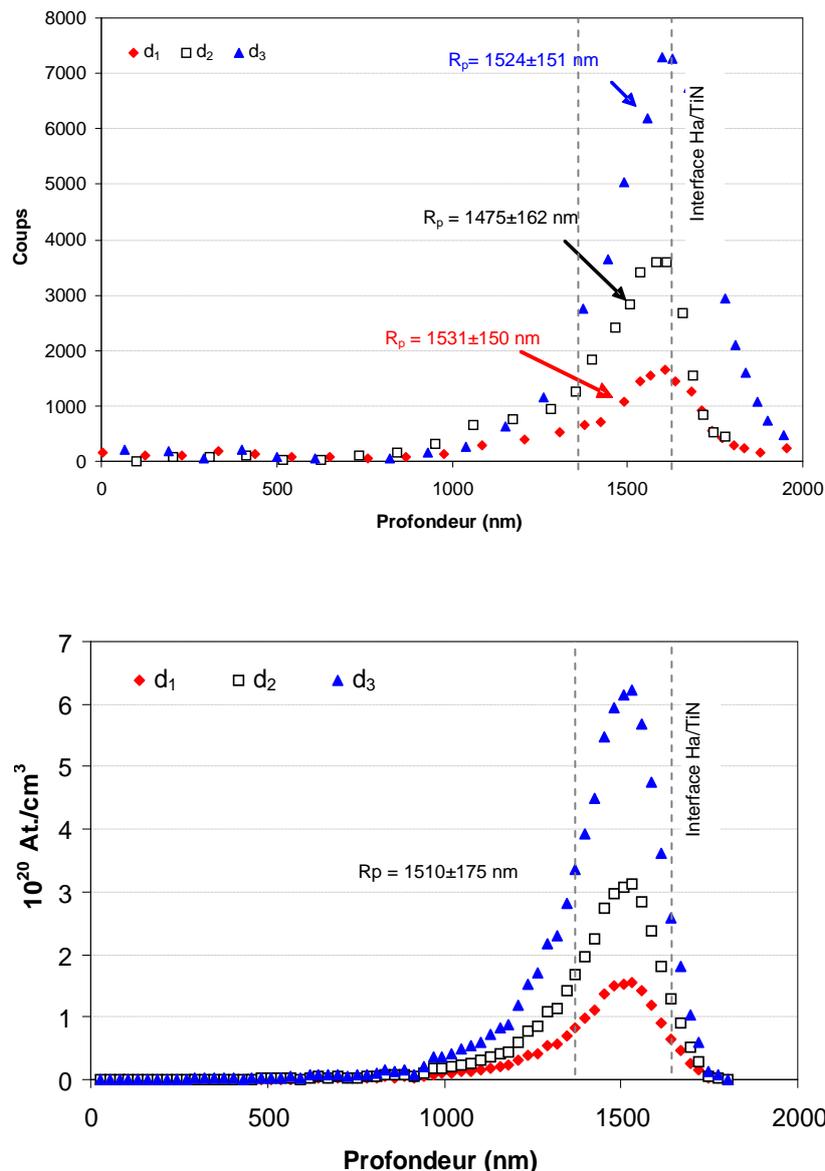


Figure 3.14 - Profils de concentration d'azote implanté dans la couche hydroxyapatite de l'échantillon Ti04 en fonction de la profondeur (a) profils obtenus par NRA et (b) résultats déduits des simulations SRIM® pour les différentes doses.

Sur la figure 3.14, nous avons également représenté les résultats obtenus par simulation SRIM[®] dans le cas de l'échantillon TiO₄, en supposant une densité de la couche Ha de 2,3 g/cm³. On peut observer une très bonne concordance entre les résultats expérimentaux et numériques, avec une différence au niveau du R_p maximale de 35 nm. Il est intéressant de noter que les simulations NRA ne montrent aucune variation du R_p en fonction de la dose. Expérimentalement, en fonction notamment de la topographie des échantillons, les écarts observés expérimentalement au niveau de la détermination du R_p sont directement liés aux incertitudes de mesure et non pas à un effet associé à la dose utilisée.

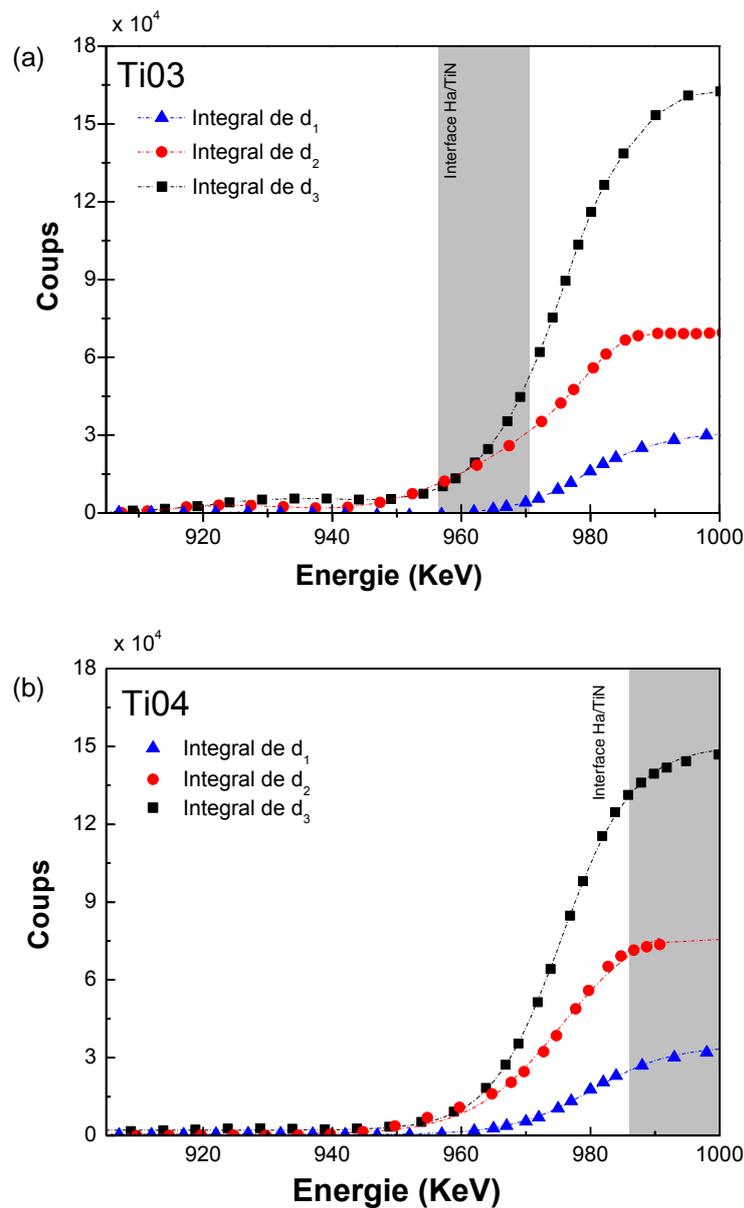


Figure 3.15 - Intégrales des profils d'azote implanté des échantillons TiO₃ (a) et TiO₄ (b) obtenus par l'analyse NRA.

3.2.3. La diffraction des rayons X en incidence rasante

Les diffractions des rayons X en incidence rasante sont présentées sur la Figure 3.16.

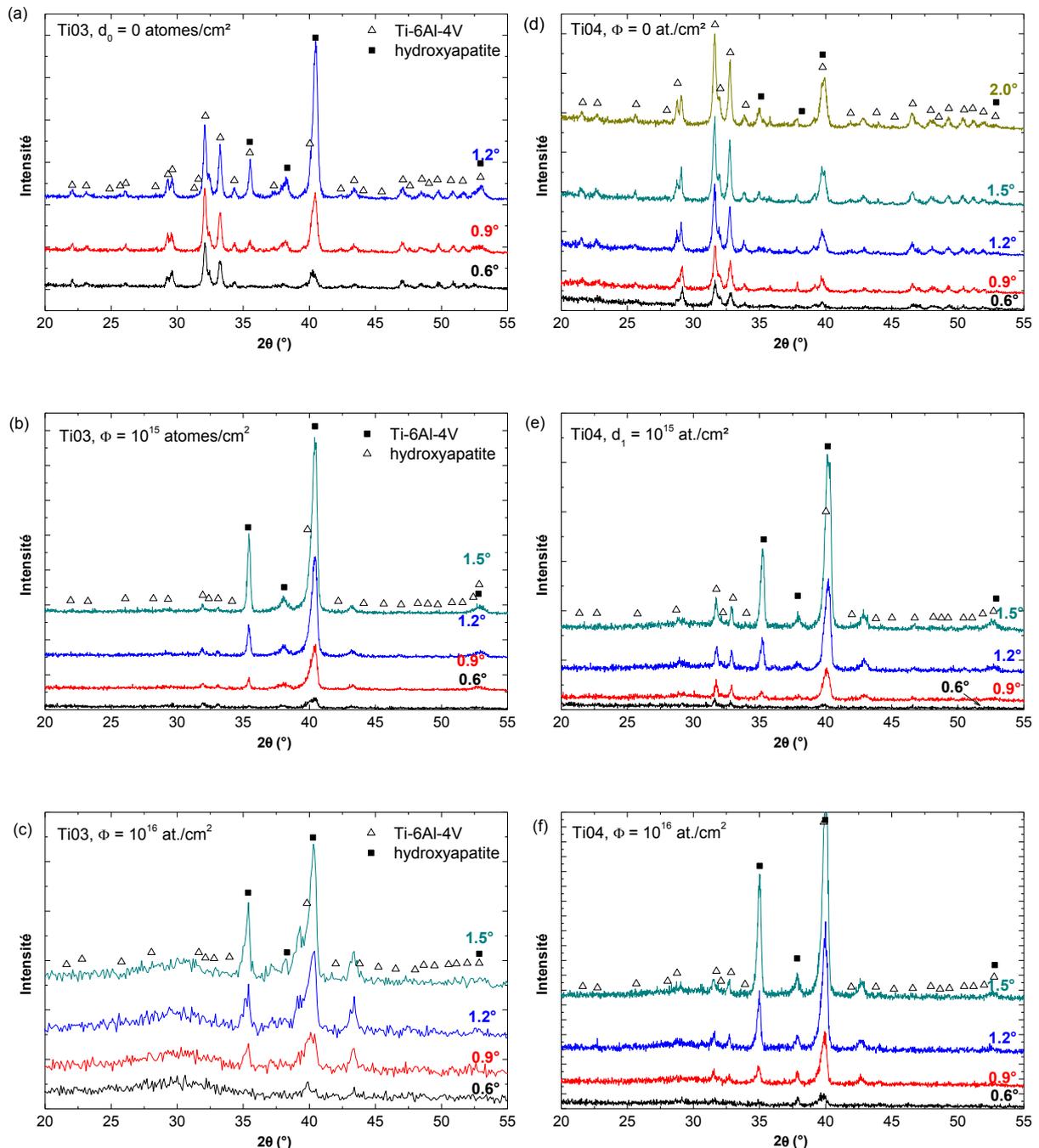


Figure 3.16 - Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante obtenue pour les échantillons TiO3 (a, b et c) et TiO4 (d, e et f) implantés aux doses d_0 (a et d), d_1 (b et e) et d_2 (c et f).

Pour les échantillons non implantés (figures 3.16a et 3.16d respectivement pour les échantillons TiO3 et TiO4), les raies de diffraction de l'hydroxyapatite et du substrat titane sont visibles. Des résultats similaires ont été présentés par Li *et al.* [16] dans le cas de couches Ha obtenues par

IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*) et par Blind et al. [1] ou encore Nelea [9] pour des dépôts Ha obtenus par PLD. Les rapports d'intensité des raies de la couche et du substrat varient en fonction des différents angles d'incidence. Le fait de travailler à différents angles d'incidence permet de sonder des volumes de matière de dimensions croissantes. Ainsi, aux faibles angles, le spectre correspond à la réponse de la couche Ha ($\alpha = 0,6^\circ$ correspond à une épaisseur sondée de $1,3 \mu\text{m}$), tandis qu'aux angles élevés, le spectre intègre la réponse des différentes interfaces ($\alpha = 2,0^\circ$ correspond à une épaisseur sondée de $4,2 \mu\text{m}$).

Après la première dose d'implantation, les intensités de raies de l'hydroxyapatite diminuent. Cette diminution d'intensité est accompagnée de l'apparition d'un léger fond amorphe centré autour $2\theta = 30^\circ$. Ce phénomène est principalement observé pour l'échantillon TiO4 (voir figures 3.16e et 3.16e). Pour l'échantillon TiO3, la diminution d'intensité des raies de l'hydroxyapatite est encore plus intense que pour l'échantillon TiO4. Cette diminution d'intensité observée pour l'échantillon TiO3 par rapport l'échantillon TiO4 est lié à son épaisseur moins importante.

La structure amorphe est générée dans les régions, où les ions incidents ont traversé la matière, produisant des cascades de collisions et le déplacement de certains éléments, conduisant à une destruction partielle de la structure cristalline de l'hydroxyapatite. Il n'est pas possible de localiser avec précision la zone amorphe par diffraction des rayons X, malgré plusieurs angles d'incidence. *A priori*, l'amorphisation doit avoir lieu sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche Ha. La figure 3.17, obtenue par simulation SRIM® [17, 18], illustre les collisions et les cascades de collisions qui ont lieu dans l'hydroxyapatite massive ($\rho_v = 2,3 \text{ g/cm}^3$) durant l'implantation de 100 et 1000 ions $^{15}\text{N}^+$ (respectivement pour les Figures 3.17a et 3.17b). Sur cette image, il est possible d'observer le réseau de collisions généré par le passage des ions incidents. Les collisions finales ont lieu au niveau du parcours moyen R_p . L'amorphisation est liée à la quantité de collisions et de cascades de collisions. En effet, les cascades de collisions vont modifier l'arrangement atomique et donc par effet d'échelle la microstructure. Avec l'augmentation de la dose d'implantation, le nombre de collisions en fin de parcours et de cascades de collisions en surface augmentent proportionnellement, conduisant à un volume amorphisé plus important. La théorie d'amorphisation lors de l'irradiation de cristaux indique qu'une dose critique nécessaire pour amorphiser le matériau cible peut être définie [19, 20]. En règle générale il y a deux tendances en fonction de la température d'implantation et de l'espèce implantée :

(i) si les implantations sont réalisées à chaud, le phénomène de recuit augmente la dose critique d'amorphisation ;

(ii) plus les ions implantés sont lourds, plus ils déplacent un nombre important d'atomes-cible, et le phénomène d'amorphisation risque de se produire pour des doses plus faibles.

D'après la théorie décrite dans les références [13, 14], une fois la dose critique atteinte, tout le volume irradié devient amorphe.

Dans notre cas, les revêtements d'hydroxyapatite ont été implantés à des températures cryogéniques ($\sim -150 \text{ }^\circ\text{C}$), pour limiter tout phénomène de diffusion de l'espèce implantée et toute transformation des couches hydroxyapatite sous l'effet de la chaleur. Toutefois, il est évident que, même si le traitement débute à basse température, au fur et à mesure du traitement, les collisions atomiques conduisent à une augmentation de la température.

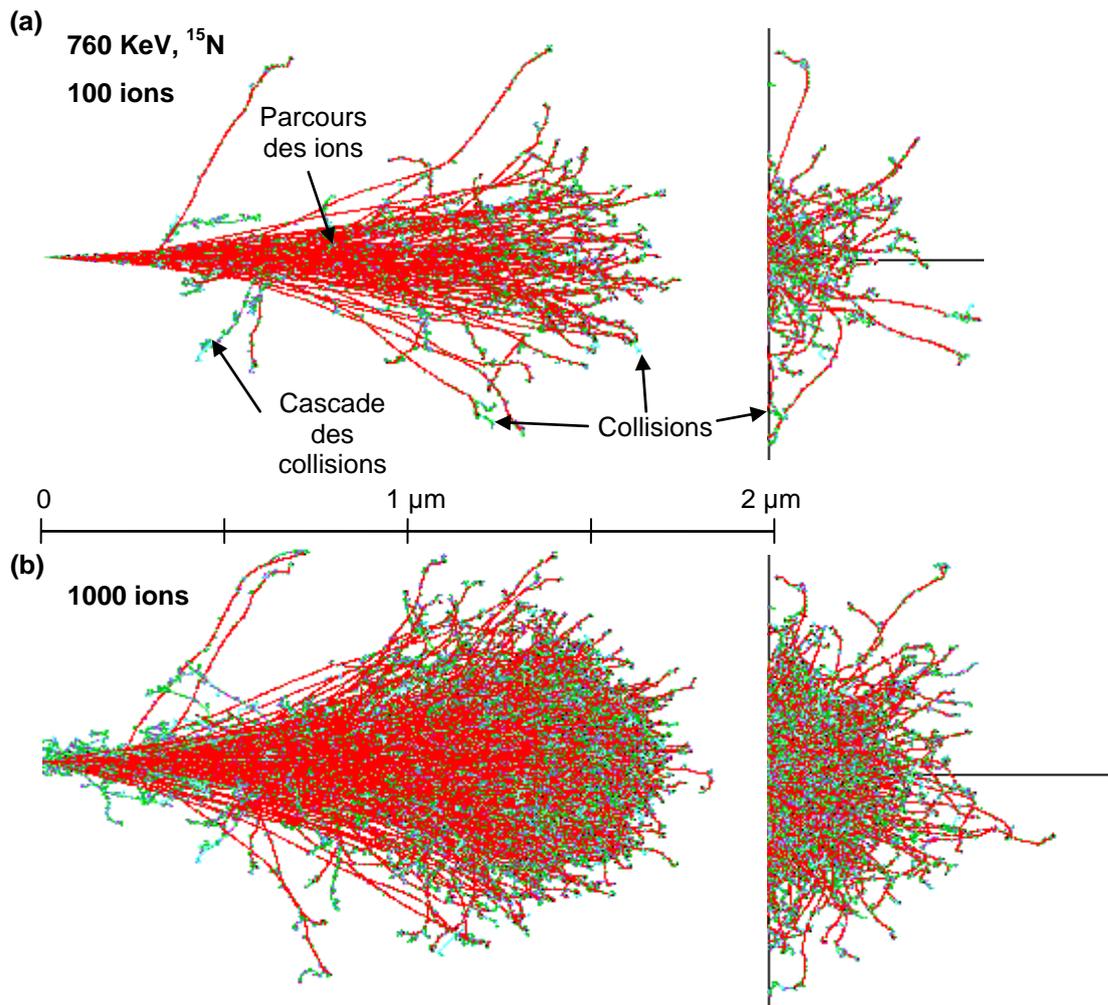


Figure 3.17 - Simulation SRIM de l'interaction des ions incidents et hydroxyapatite stœchiométrique massive ($\rho_V = 2,3 \text{ g/cm}^3$).

Par ailleurs, les dépôts d'hydroxyapatite et le substrat de titane possèdent de faible coefficient de conduction thermique. Les valeurs de conduction thermique de l'hydroxyapatite massive et du titane sont respectivement égales à $0,01$ et $0,2 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [9]. Ainsi, avec l'augmentation de la dose d'implantation, et donc du temps de traitement sous faisceau, il est possible que la température de l'échantillon augmente, limitant de fait les phénomènes d'amorphisation. Sur les spectres des échantillons TiO4 implantés (Figures 3.16e et 3.16f) la présence d'une raie de diffraction hydroxyapatite à $2\theta = 32^\circ$, indique que le matériau de la couche est encore de l'hydroxyapatite.

En ce qui concerne la taille d'espèces implantées, l'azote est une molécule de petite dimension avec un rayon nucléaire de $0,065 \text{ nm}$ et un rayon de covalence de $0,071 \text{ nm}$. Ainsi, la probabilité de collisions avec les atomes cibles et les risques d'amorphisation sont faibles. Pour les échantillons implantés avec des ions $^{83,8}\text{Kr}$, les phénomènes d'amorphisation des couches hydroxyapatite sont aussi présents (cf. chapitre 2.2.2c). Pour ces échantillons, nous avons fait varier

la température du traitement thermique après dépôt PLD, pour générer différents taux de cristallinité des revêtements avant bombardement ionique. Sur les échantillons non implantés, l'intensité relative de la raie principale de l'hydroxyapatite ($2\theta = 32^\circ$, plan (211)) par rapport à celle du titane ($\sim 2\theta = 40^\circ$), augmente avec la température de post traitement après dépôt PLD, ce qui indique une plus forte cristallinité des échantillons pour des températures de recuit de l'ordre de 400°C . Avec l'implantation ionique, on peut observer l'apparition d'un fond amorphe et les raies caractéristiques de l'hydroxyapatite, dont les intensités sont faibles. On retrouve des effets comparables pour l'azote (Figures 3.16), pour des doses similaires, ce qui indique clairement que la taille de l'élément implanté n'a pas de réel effet sur l'évolution de la microstructure au cours de l'implantation. Des résultats similaires ont été observés après implantation de revêtements Ha avec des ions azote et argon. Les spectres de diffraction ne montrent pas d'effet de l'espèce implantée à la fois sur la morphologie et la microstructure des revêtements Ha après implantation.

Les spectres de diffraction montrent également une diminution de l'intensité des raies principales de l'hydroxyapatite, ainsi qu'une diminution de la largeur à mi-hauteur après implantation ionique (Figure 3.18). Or, cette diminution de la largeur des raies se traduit par une augmentation de taille des cristallites. La méthode de Scherrer [21] relie la largeur à mi-hauteur à la taille de « cristallites » ou taille des domaines cohérents par l'équation suivante :

$$D_{(hkl)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.3)$$

où $D_{(hkl)}$ est la dimension moyenne des cristallites, K, le facteur de forme variant entre 0,89 et 1^3 , λ , la longueur d'onde des rayons X (0,154 nm pour une anode de cuivre), β , la largeur à mi-hauteur et θ , la position angulaire du pic analysé sur les spectres de diffraction. Dans notre cas, la raie utilisée est localisée à un angle $2\theta = 32^\circ$ et correspond à la famille de plans (211).

Dans le Tableau 3.3, pour les échantillons Ti03 et Ti04, on observe les variations de taille des cristallites en fonction de la dose d'implantation. Ces valeurs ont été obtenues sans réaliser de correction par rapport à la largeur de raies d'un échantillon étalon (LaB_6 , par exemple). De ce fait, les valeurs présentées dans le Tableau 3.3 sont des valeurs qualitatives, qui décrivent une tendance. Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes calculées sur la raie (211) pour tous les angles d'incidences. Les tailles de cristallites obtenues pour les échantillons Ti03 et Ti04 pour une même dose d'implantation sont relativement proches, avec $D_{(hkl)} = 30 \pm 4$ nm et 30 ± 2 nm respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04. Pour l'échantillon Ti03 implanté à la dose d_2 , le signal obtenu est très bruité, et il n'est pas possible de mesurer les tailles des cristallites pour cet échantillon. Malgré cela, il est possible d'observer une augmentation de la taille des cristallites avec la dose d'implantation. Il semble que les deux échantillons présentent la même évolution au niveau des tailles de cristallites avec $D_{(hkl)} = 37 \pm 5$ et $D_{(hkl)} = 36 \pm 4$ nm respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04 implantés à la dose d_1 . Comme la dose d'implantation augmente de manière exponentielle, l'augmentation de taille des cristallites doit se faire proportionnellement au logarithme de la dose implantée (Figure 3.19).

³ La valeur du coefficient de forme, K, de l'équation proposée par Scherrer [16] est égale à 1, si la largeur utilisée est calculée à partir de l'intégrale de la raie ; si la valeur de largeur à mi-hauteur est obtenue par mesure directe sur la raie d'intérêt, le coefficient K vaut 0,89.

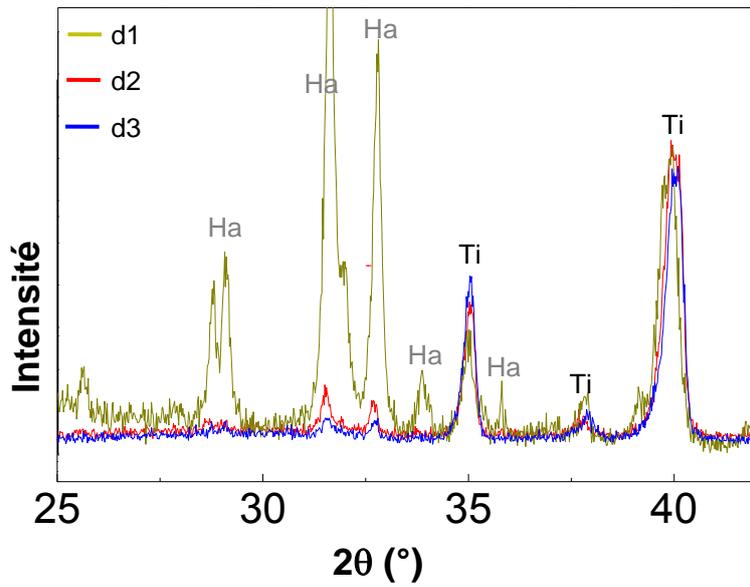


Figure 3.18 - Evolution des raies principales des spectres de diffraction des rayons X ($25^\circ < 2\theta < 30^\circ$) de l'échantillon Ti04 en fonction de la dose d'implantation.

Tableau 3.3 - Mesures de taille moyenne des cristallites en fonction de la dose d'implantation pour les échantillons Ti03 et Ti04.

Echantillon	Dose	\bar{x} (nm)	S (nm)	Intervalle de confiance	x_{min} (nm)	x_{max} (nm)
Ti03	d ₀	30	4	4	26	34
	d ₁	37	5	5	32	42
	d ₂					
Ti04	d ₀	30	2	2	28	32
	d ₁	36	4	4	31	40
	d ₂	40	5	6	34	46

\bar{x} est la moyenne de l'échantillon et S est l'écart-type.

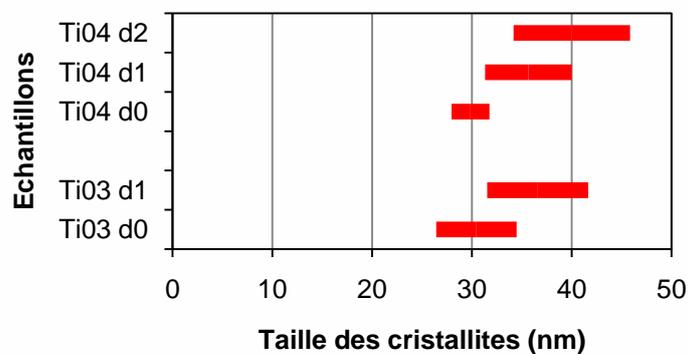


Figure 3.19 - Evolution des intervalles de confiance pour la taille des cristallites pour les échantillons Ti03 et Ti04 en fonction de la dose d'implantation.

L'augmentation de la taille des cristallites montre qu'un phénomène de recristallisation doit également survenir au cours de l'implantation, sous l'effet de l'augmentation locale de la température, en particulier au niveau du Rp. Durant le traitement ionique, à travers l'épaisseur du revêtement, il y a une compétition entre le phénomène d'amorphisation et le phénomène de recristallisation, associée à l'augmentation de la température dans le revêtement. Il est fort probable que l'utilisation du système cryogénique utilisé pour maintenir une température moyenne de l'échantillon à -150°C est responsable de cette compétition. Sans ce système cryogénique, la température de l'échantillon doit augmenter et favoriser le phénomène de recristallisation sous faisceau, en évitant l'amorphisation de certaines zones.

3.2.4. La spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse

Nous avons employé la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) pour confirmer la présence d'hydroxyapatite dans la couche aux différents niveaux d'implantation [15]. Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation de matériaux de type biocéramique, car elle permet de confirmer la présence de phosphate et d'hydroxyle dans l'échantillon analysé [15-23]. Les spectres de diffraction des différents phosphates de calcium, Ha et OCP, sont proches et la spectroscopie infrarouge est une technique courante qui permet l'identification de ces deux phosphates. Les résultats obtenus par cette technique sont décrits sur la Figure 3.20. Pour les deux échantillons, la présence des modes vibrationnels caractéristiques des phosphates, des modes vibrationnels des carbonates et les zones d'étirements de l'hydroxyle indique que la couche est composée exclusivement d'hydroxyapatite [22-25].

Pour les revêtements Ti03 et Ti04 non implantés, la Figure 3.20 montre la présence d'une bande d'absorption relative aux ions OH^- pour une fréquence de 3571 cm^{-1} , comme décrit dans la référence [26]. Le mode vibrationnel du groupe hydroxyle OH^- est aussi présent à une fréquence de 630 cm^{-1} . La présence de cette bande d'absorption seule n'est pas suffisante pour la caractérisation des hydroxyles. En revanche, la présence de ces deux bandes d'absorption à 3571 cm^{-1} et à 630 cm^{-1} est un indice fort démontrant que le revêtement est constitué d'hydroxyapatite. Par ailleurs, les bandes d'absorptions mesurées à 962 cm^{-1} (ν_1), à $1028\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$, à $1041\text{-}1065\text{ cm}^{-1}$ et à $1090\text{-}1092\text{ cm}^{-1}$ (ν_3), mais aussi à $564\text{-}565\text{ cm}^{-1}$, à $571\text{-}574\text{ cm}^{-1}$ et à $601\text{-}606\text{ cm}^{-1}$ (ν_4) sont les modes vibrationnels du groupe PO_4^{3-} , indiquant de façon plus précise que les revêtements déposées par PLD sont composées d'hydroxyapatite. Ces observations sont cohérentes avec des résultats décrits dans les références [27-30].

Après l'implantation ionique, on observe que les systèmes chimiques sont toujours présents. Les bandes d'absorption appartenant aux différentes familles chimiques sont plus larges pour les couches implantées que pour les couches non implantées. Ceci indique une diminution de la cristallinité de ces couches, comme nous l'avons observé par diffraction des rayons X. Si l'on s'intéresse plus particulièrement à l'évolution de la raie d'absorption correspondant au groupe hydroxyle OH^- située à une fréquence de 3571 cm^{-1} , une légère inflexion des spectres infrarouges est observée pour l'échantillon Ti03 implanté aux différentes doses d'implantation, démontrant la

présence du groupe OH^- et donc la présence d'hydroxyapatite. Pour l'échantillon Ti04, cette inflexion est plus marquée pour toutes les doses d'implantation. La différence d'intensité observée entre les deux échantillons est principalement liée à la différence d'épaisseur.

Ainsi, ces mesures confirment la présence d'hydroxyapatite comme composante principale des couches biocéramiques étudiées en fonction de la dose d'implantation. Ces résultats confirment les observations par diffraction des rayons X et par RBS, montrant un rapport de composition chimique Ca/P constant et proche de 1,67. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Nelea *et al.* [3, 7-9], qui pour deux espèces implantées différentes, ont montré la conservation de la microstructure des revêtements biocéramiques après traitement par implantation ionique. Toutefois, les mesures DRIFT ont permis d'identifier la présence d'une grande quantité de carbonates dans les couches hydroxyapatite, ce qui peut ralentir le développement cellulaire.

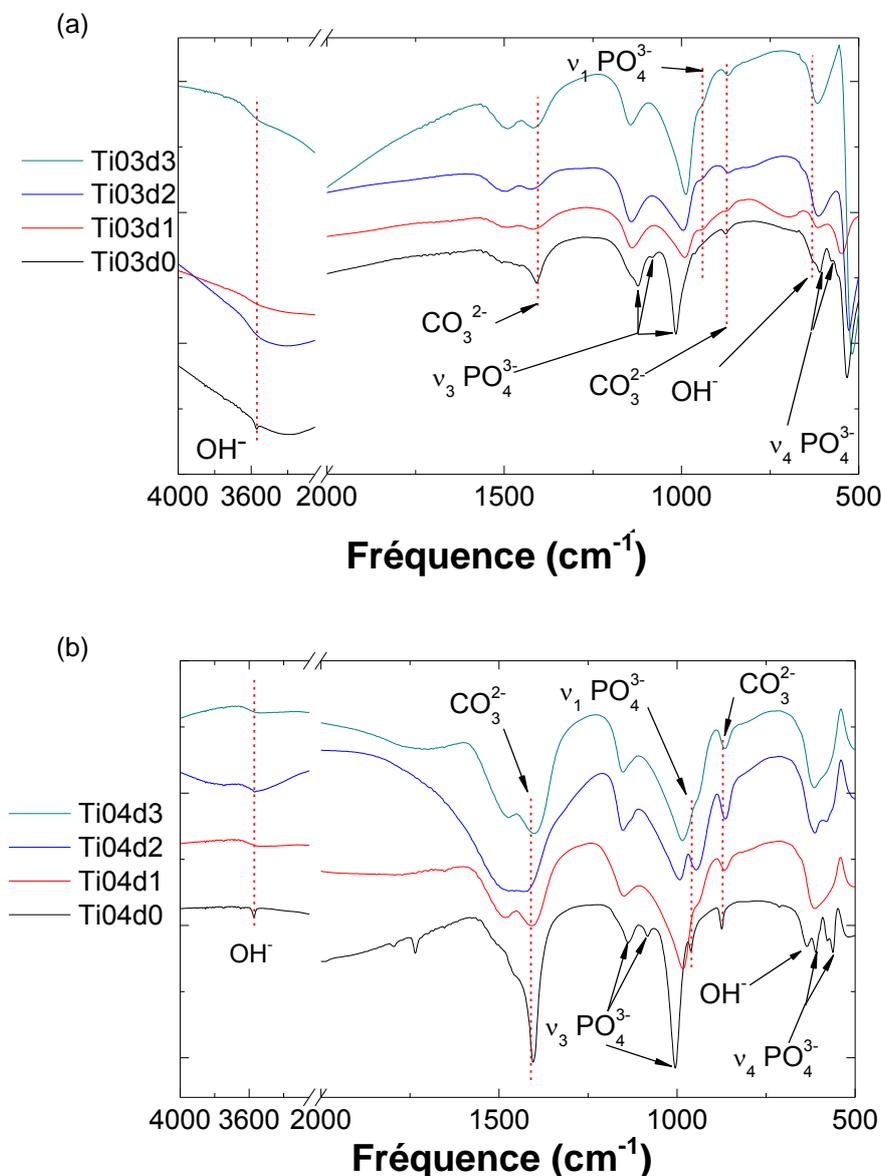


Figure 3.20 - Spectres de DRIFT obtenus pour les échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b) en fonction de la dose d'implantation.

3.2.5. La spectroscopie d'énergie dispersive

La technique EDX a été utilisée pour confirmer la présence des éléments chimiques normalement présents dans les couches d'hydroxyapatite (Ca et P principalement). Cette technique a été aussi utilisée pour mesurer les quantités relatives de calcium et phosphore (rapport Ca/P) dans les couches analysées, en complément des mesures RBS réalisées (cf. paragraphe 3.2.1). Par rapport aux mesures RBS, la technique de spectroscopie EDX permet également la détermination du rapport Ca/P, mais est plus simple de mise en œuvre. Par ailleurs, les mesures EDX sont moins destructives pour ce type de surface. Les spectres obtenus pour les échantillons Ti03 et Ti04 sont décrits sur la Figure 3.21. Sur cette figure, la présence des raies appartenant aux éléments de la couche, notamment celles du calcium, du phosphore et de l'oxygène, peut être observée. On peut aussi noter la présence des raies du titane et de l'aluminium, éléments présents dans le substrat (TA6V). L'évolution des spectres EDX avec la dose d'implantation ne montre pas de grands changements de la composition chimique. Avant et après implantation, les spectres EDX sont similaires et n'évoluent pas en fonction de la dose. Ces résultats sont logiques, car la dose d'implantation n'est pas suffisante pour modifier la stœchiométrie globale de la couche. La faible variation, observée au niveau des spectres EDX en fonction de la dose d'implantation, est due principalement (i) à la réalisation des mesures dans les mêmes zones grâce aux repères réalisés pour quadriller la surface des échantillons et (ii) à l'utilisation de grands temps de comptage (~ 10 min).

La valeur moyenne du rapport Ca/P est d'approximativement $1,66 \pm 0,20$ pour les deux échantillons et pour l'ensemble des doses utilisées. Ces résultats confirment les résultats obtenus lors de l'analyse des spectres RBS (cf. chapitre 3.2.1). La plus grande dispersion des résultats du rapport Ca/P obtenus par la technique EDX par rapport à la technique RBS est due à la taille des zones analysées. Pour la technique RBS, le diamètre de la zone analysée est d'environ 1 mm et les résultats obtenus sont représentatifs de cette surface irradiée. En revanche, pour la technique EDX, le diamètre de la zone analysée est d'environ 400 nm. Ainsi, la technique EDX est beaucoup plus sensible aux variations locales de composition chimique et de stœchiométrie de la surface étudiée. De plus, la technique RBS présente une très bonne résolution en profondeur, permettant des mesures de l'évolution de la composition chimique de la couche d'hydroxyapatite irradiée en fonction de la profondeur. En revanche, pour la technique EDX, la composition chimique est représentative du volume irradié par le faisceau d'électrons et correspond à une valeur moyenne sur toute l'épaisseur du revêtement.

Après implantation, des cartographies de composition chimiques ont été réalisées au niveau des zones frontières entre les régions implantées et non implantées. La Figure 3.22 montre un exemple de ces images pour l'échantillon Ti03. Sur cette figure, des images en fausses couleurs sont utilisées pour représenter l'intensité du rayonnement X généré par l'interaction entre les électrons incidents et les atomes de la couche. Au centre, une image de la topographie de surface illustre la région analysée. Des éléments significatifs du système étudié, notamment, Ca, P, O et Ti, sont représentés sur les cartographies (figure 3.22). Sur les images de composition chimique correspondant au titane et au calcium principalement, on peut noter l'existence d'hétérogénéités plus prononcées dans la partie non implantée. Ces hétérogénéités, matérialisées par les points plus foncés

pour le titane et les plus claires pour le calcium, indiquent une concentration plus importante de calcium à ces endroits. En comparant les images de topographie et de cartographies chimiques, les points plus « riches » en calcium sont associés à la présence de gouttelettes sur la couche d'hydroxyapatite, localisées principalement dans les zones non implantées. Après implantation, avec l'affaissement des gouttelettes, observées par AFM (cf. paragraphe 3.1.2), la distribution surfacique en concentration des différents éléments est plus homogène.

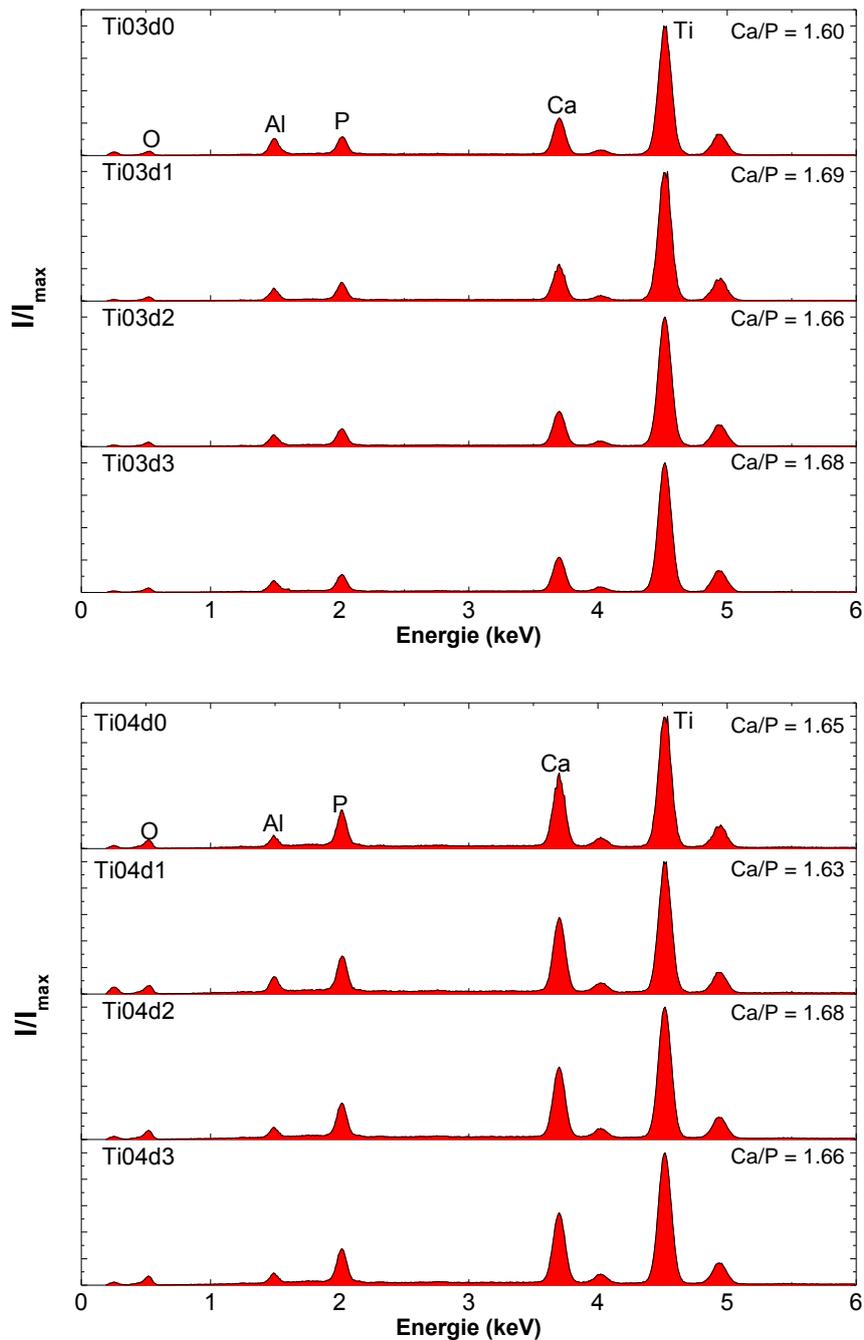


Figure 3.21 - Spectres EDX obtenus pour les échantillons (a) Ti03 et (b) Ti04 en fonction de la dose d'implantation.

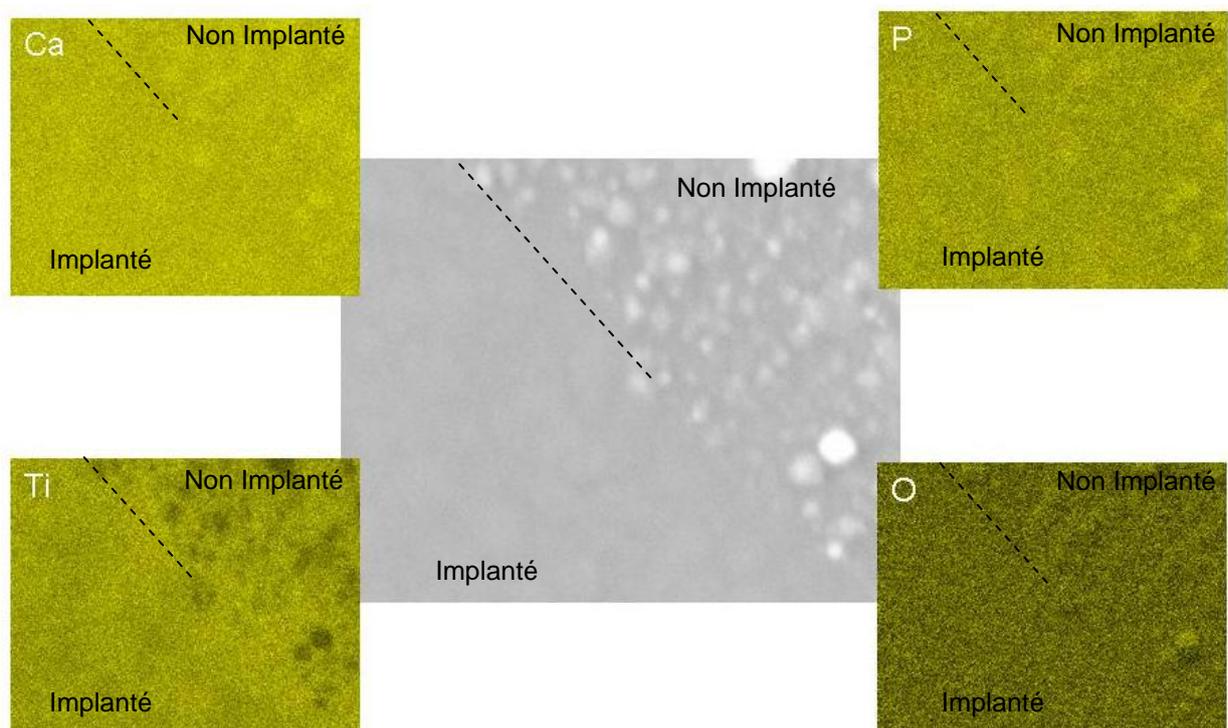


Figure 3.22 - Cartographies d'éléments chimique par analyse EDX au niveau de l'interface entre les zones implantées / non implantées pour l'échantillon TiO₃ implantée à la dose d₂.

3.3. Propriétés mécaniques

3.3.1. Essais de nanoindentation instrumentée

Dans ce sous-chapitre, les résultats de nanoindentation instrumentée par les géométries Berkovich et sphérique de rayon $R = 5$ et $R = 50 \mu\text{m}$ seront décrits. L'analyse des courbes force - enfoncement (P-h) permet de comparer la résistance à la pénétration des matériaux après implantations ioniques successives à dose croissante.

a) Indenteur Berkovich

Les figures 3.23 et 3.24 montrent les courbes (P-h) obtenues sur les échantillons Ti03 et Ti04 avec un indenteur Berkovich pour une charge maximale de 4 mN en fonction de la dose d'implantation. Nous pouvons noter une grande dispersion au niveau des courbes (P-h) sur les figures correspondant aux revêtements d'hydroxyapatite non implantés (dose d_0 , figure 3.23a pour l'échantillon Ti03 et figure 3.24a pour l'échantillon Ti04). Les courbes (P-h) présentent de nombreuses discontinuités à différents niveaux de charge. Ces discontinuités sont liées à la porosité intrinsèque des dépôts d'hydroxyapatite obtenus par PLD [31-33]. Par ailleurs, les hétérogénéités chimiques et morphologiques des revêtements en surface, mais aussi dans l'épaisseur conduisent à des hétérogénéités de propriétés mécaniques en fonction des zones étudiées de la surface des échantillons non implantés [34-37]. En effet, ces revêtements sont formés principalement à partir de deux formes de ségrégation de matière : (i) l'atomisation, et (ii) la pulvérisation des particules sous la forme de gouttelettes. Ces systèmes complexes d'empilements des gouttelettes insèrent bien évidemment des espaces vides à l'origine de porosité de la couche. Une autre source de porosité provient des gouttelettes, issues d'une cible, obtenue par frittage, elle-même poreuse.

Après l'implantation d'ions, les courbes (P-h) obtenues sur les mêmes échantillons implantés avec les doses d_1 , d_2 ou d_3 ne présentent plus ces discontinuités. Pour la même charge maximale, la profondeur de pénétration mesurée sur quelques indentations réalisées sur les couches non implantées est environ deux fois plus importante que les profondeurs de pénétration mesurées sur les couches implantées, et ceci dès la première dose d'implantation. Ce gain en résistance à la pénétration, et donc en dureté, est observé même aux faibles profondeurs de pénétration, malgré une faible interaction entre les particules incidentes et les atomes cibles en extrême surface (cf. figure 3.17). L'augmentation de la résistance à la pénétration se traduit par une augmentation de la dureté et du module d'élasticité des couches. Les figures 3.25, 3.26 et 3.32 présentent les valeurs du module élastique, E , et de la dureté, H , en fonction de la profondeur d'indentation, h , et en fonction de la dose d'implantation. Les figures 3.25 et 3.26 décrivent les résultats associés à la pointe Berkovich pour les échantillons Ti03 (figure 3.25) et Ti04 (figure 3.26).

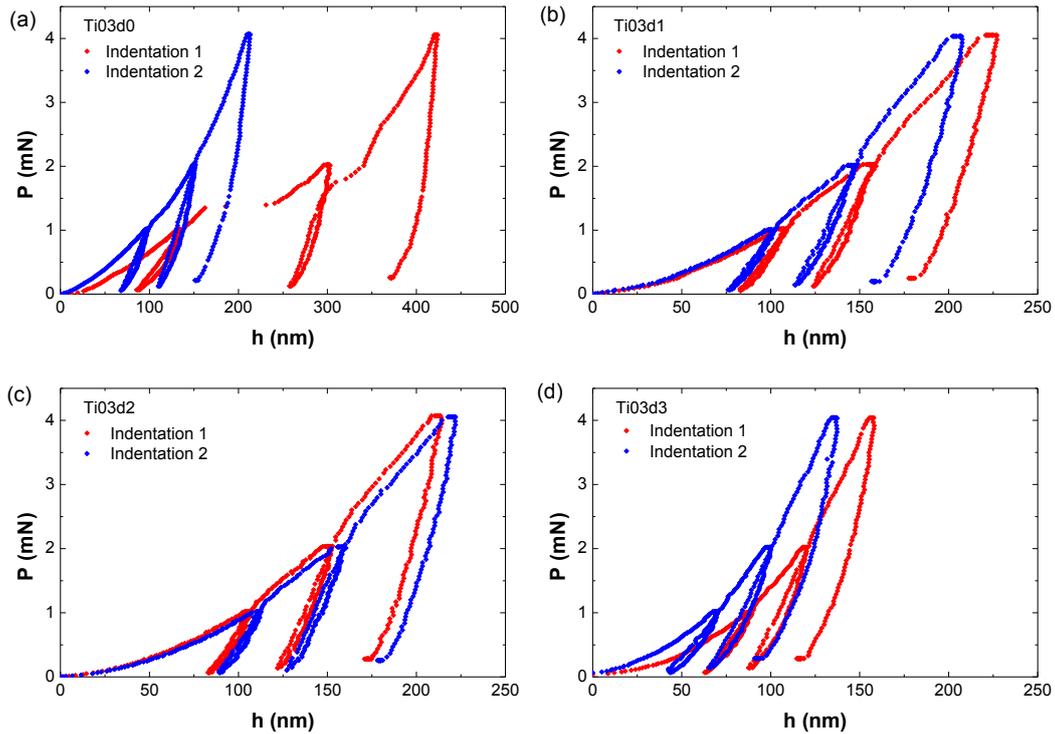


Figure 3.23 - Courbes (P-h) obtenues par essais d'indentation avec un indenteur Berkovich sur l'échantillon TiO3 en fonction de la dose d'implantation.

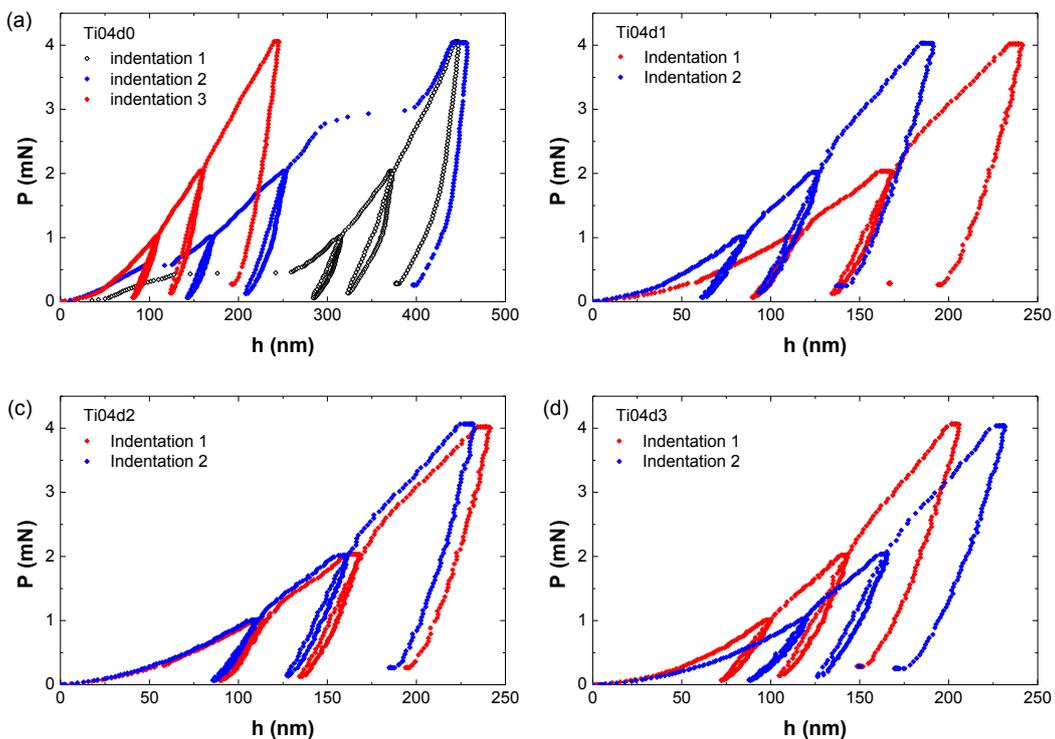


Figure 3.24 - Courbes (P-h) obtenues par essais d'indentation avec un indenteur Berkovich sur l'échantillon TiO4 en fonction de la dose d'implantation.

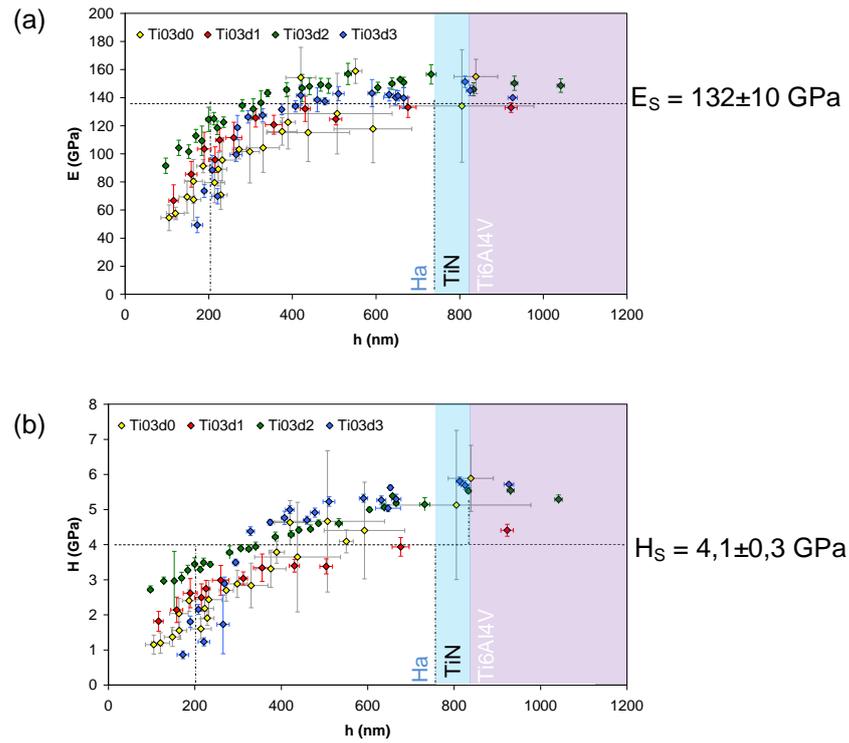


Figure 3.25 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur Berkovich sur l'échantillon TiO3 en fonction de la dose d'implantation.

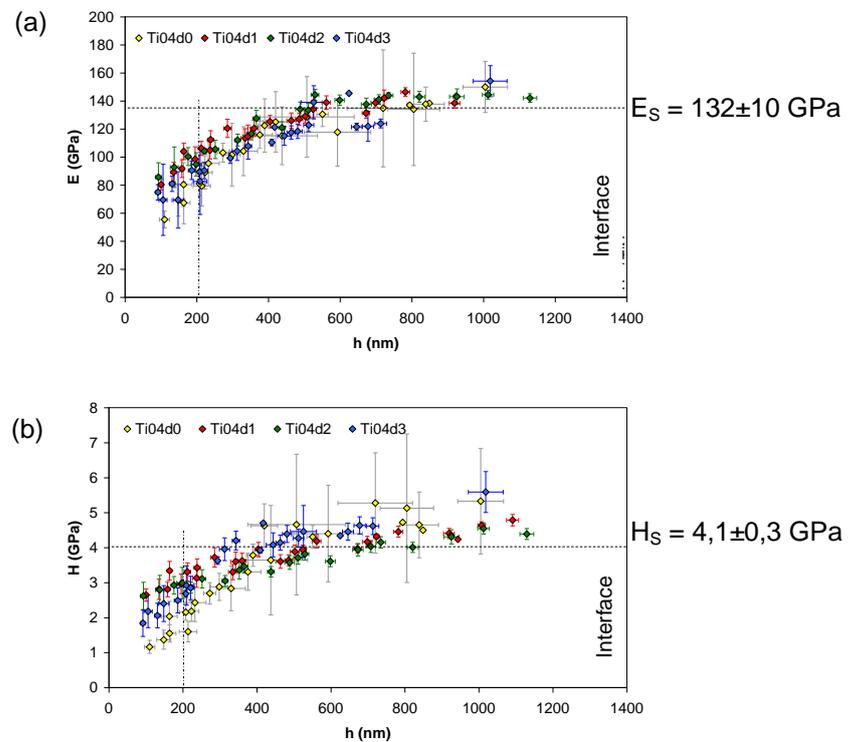


Figure 3.26 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur Berkovich sur l'échantillon TiO4 en fonction de la dose d'implantation.

Les valeurs de module d'élasticité, E_s , et de dureté, H_s , présentées sur les figures 3.25 et 3.26, correspondent aux valeurs moyennes mesurées par indentation avec un indenteur Berkovich, sur le substrat titane vierge.

La première remarque concerne la dispersion des résultats : les intervalles de confiance observés pour les échantillons sans implantation d'ions sont plus larges que ceux mesurés pour les échantillons implantés. Sur les figures 3.23a et 3.24a, on peut observer que la pointe s'enfonce brusquement dans l'échantillon non implanté, avec des sauts à certaines charges. Ces discontinuités de la courbe (P-h) lors de la phase de chargement peuvent être associées, soit à une certaine fragilité de la couche, indiquant la propagation d'une fissure, associée ou pas à la présence de pores sous l'indenteur, soit à l'application d'une charge critique qui conduit à l'effondrement des pores. Le caractère aléatoire des charges critiques mesurées au niveau des sauts observés sur les différentes courbes (P-h) réalisées indique qu'ils sont principalement associés à la porosité des couches biocéramiques. Après implantation, les courbes (P-h) sont continues, même pour les indentations réalisées à fortes charges, quand l'indenteur atteint l'interface film/substrat. Ce résultat est en accord avec d'autres observations réalisées sur les couches d'hydroxyapatite implantées [32, 34-37]. A ces niveaux de charge appliquée, les valeurs de module élastique mesurées tendent progressivement vers la valeur du module élastique du substrat TA6V [38-40], avec une légère différence associée à la présence de la couche barrière TiN, dont le module élastique est plus élevé. Sur les figures 3.25 et 3.26, une augmentation des valeurs du module d'élasticité entre les doses d_0 , d_1 et d_2 est observée pour les faibles profondeurs d'indentation, et cela pour les deux échantillons. Pour la dose d_3 , une décroissance des valeurs du module élastique peut être également observée aux profondeurs de pénétration inférieures à 200 nm. Toutefois, pour les échantillons Ti03 (Figure 3.25a) et Ti04 (Figure 3.26a), les données pour les charges les plus faibles présentent une dispersion très importante, associée à la forte rugosité des surfaces et l'hétérogénéité superficielle des revêtements, malgré les effets de l'implantation. En première approximation, nous pouvons noter que la valeur maximale du module d'élasticité est observée pour les échantillons implantés à la dose d_2 .

Les figures 3.25b et 3.26b décrivent les évolutions des valeurs de dureté en fonction de la profondeur de pénétration pour les échantillons Ti03 et Ti04, respectivement, pour différentes doses d'implantation. Sur ces figures, les valeurs de dureté augmentent avec la profondeur de pénétration de façon similaires aux valeurs de module élastique, jusqu'à atteindre des valeurs moyennes entre 4 et 6 GPa, avec $H = 5,3$ GPa et $H = 4,5$ GPa, respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04. Ces valeurs moyennes mesurées à forte profondeur quand l'indenteur atteint la surface, sont supérieures à la valeur attendue pour la dureté du substrat TA6V, avec $H = 4,1 \pm 0,3$ GPa. Là encore, on peut noter une différence entre les valeurs atteintes à forte profondeur de pénétration et la valeur mesurée sur substrat vierge ; cette différence est due à la présence de la couche barrière TiN, de dureté plus élevée que celle du substrat titane. Pour le module élastique et la dureté, l'évolution de E et de H en fonction de la profondeur de pénétration est normale et traduit l'effet du substrat sous-jacent. Il existe dans la littérature des modèles utilisés pour soustraire l'influence du substrat sur les réponses $E = f(h)$ [39-42] et $H = f(h)$ [43, 44] lors de la caractérisation par indentation instrumentée de revêtements minces déposés sur des substrats. Ces modèles analytiques sont fondés soit sur une approximation

mathématique de résultats empiriques, soit sur une modélisation physique du contact entre l'indenteur Berkovich et le système (revêtement/substrat). Ces modèles permettent dans le cas de films minces d'estimer les propriétés intrinsèques des films. L'application de ces modèles sur nos systèmes sera décrite au chapitre suivant (Chapitre 4 - Analyse des résultats).

b) Indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$

Les courbes (P-h) obtenues avec un indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ présentent la même allure que celles obtenues avec l'indenteur Berkovich. On observe toujours la présence de discontinuités sur les courbes (P-h) pour les revêtements non implantés, ainsi qu'une uniformisation de ces courbes pour les échantillons implantés avec une forte réduction de la profondeur de pénétration, pour les différentes charges sondées. Les figures 3.27 et 3.28 montrent les variations du module élastique mesuré E (figures 3.27a et 3.28a) et de la dureté mesurée H (figures 3.27b et 3.28b) en fonction de la profondeur de pénétration h , pour les indentations réalisées sur les échantillons Ti03 (figure 3.27) et Ti04 (figure 3.28). L'évaluation de l'influence de la dose d'implantation sur la valeur du module d'élasticité à l'aide de l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ est moins évidente que dans le cas de l'indenteur Berkovich (cf. figures 3.25 et 3.26). Les résultats obtenus avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ sont situés en valeur moyenne dans un intervalle de mesure réduit. Toutefois, on retrouve les mêmes tendances que celles observées avec l'indenteur Berkovich. Pour l'échantillon Ti03, à faible profondeur de pénétration h (figures 3.27a et 3.28a), les valeurs du module d'élasticité présentent aussi une valeur maximale pour la dose d'implantation d_2 . En revanche, pour l'échantillon Ti04 (figures 3.27b et 3.28b), les résultats sont superposés sans réelle influence de la dose d'implantation.

Ces différentes figures montrent que la valeur mesurée du module d'élasticité augmente avec la profondeur de pénétration h , jusqu'à atteindre une valeur stable, proche de la valeur moyenne mesurée expérimentalement avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ pour le substrat titane vierge, avec $E_s = 100 \pm 10 \text{ GPa}$. En revanche, pour la pression moyenne de contact, assimilée à la dureté, on peut observer une augmentation croissante et continue, sans présence d'une valeur stable à forte profondeur de pénétration. La pression moyenne tend vers la valeur mesurée expérimentalement sur le substrat titane vierge, avec $H_s = 3 \pm 0,25 \text{ GPa}$. Les évolutions particulières des profils de module élastique $E = f(h)$ et de dureté $H = f(h)$ sont directement associées à l'effet du substrat sous-jacent. Par rapport à l'indenteur tétraédrique Berkovich, la suppression de l'effet du substrat sur les mesures de module élastique et de dureté réalisées sur un système (revêtement/substrat) est plus délicate lors de l'utilisation d'indenteurs de géométrie sphérique. En effet, un indenteur de type Berkovich est classiquement assimilé à un indenteur conique homothétique, imposant une déformation moyenne constante et indépendante de la profondeur de pénétration. De fait ces indenteurs sont utilisés pour la caractérisation de matériaux présentant des gradients de propriétés, comme les systèmes revêtus. La déformation moyenne imposée par un indenteur sphérique est, quant à elle, fonction de la profondeur de pénétration et donc même dans le cas d'un matériau massif, la pression moyenne (la dureté) augmente avec la profondeur de pénétration. Pour la détermination du module élastique, on observe fréquemment une évolution avec

la profondeur de pénétration dans le cas de matériau massif, principalement liée à une mauvaise estimation de la profondeur de contact, et donc de l'aire projetée du contact, en particulier dans le cas de contacts trop élastiques. Dans le cas de matériaux massifs métalliques, on obtient des valeurs proches de celles mesurées à l'aide d'un indenteur Berkovich uniquement pour des contacts complètement plastiques, c'est-à-dire pour des rapports $a/R \geq 0.4$ (avec a , rayon de contact et R , rayon de l'indenteur). Ces différents éléments rendent difficile la mise en place de modèles analytiques pertinents pour l'estimation des propriétés intrinsèques de revêtements par indentation avec un indenteur sphérique et expliquent les différences observées au niveau des valeurs de module élastique et de dureté mesurées expérimentalement sur le substrat vierge avec les deux géométries d'indenteurs.

Sur les figures 3.27a et 3.28a, décrivant l'évolution du module élastique mesurée, on peut noter un point d'inflexion sur la courbe, respectivement à une profondeur de 600 nm pour l'échantillon Ti03 et à une profondeur de 1200 nm pour l'échantillon Ti04. La profondeur d'indentation liée à ce point d'inflexion est directement associée à l'effet du substrat sous-jacent et dépend de l'épaisseur du revêtement et de la géométrie de l'indenteur utilisé.

Pour l'indenteur Berkovich, on observe la transition de comportement pour un rapport $h/e = 0,66$ et $h/e = 0,55$, respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04 (avec h , profondeur de pénétration et e , épaisseur du revêtement). Pour l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$, le point d'inflexion est visible pour des rapports $h/e = 0,66$ et $h/e = 0,62$, respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04.

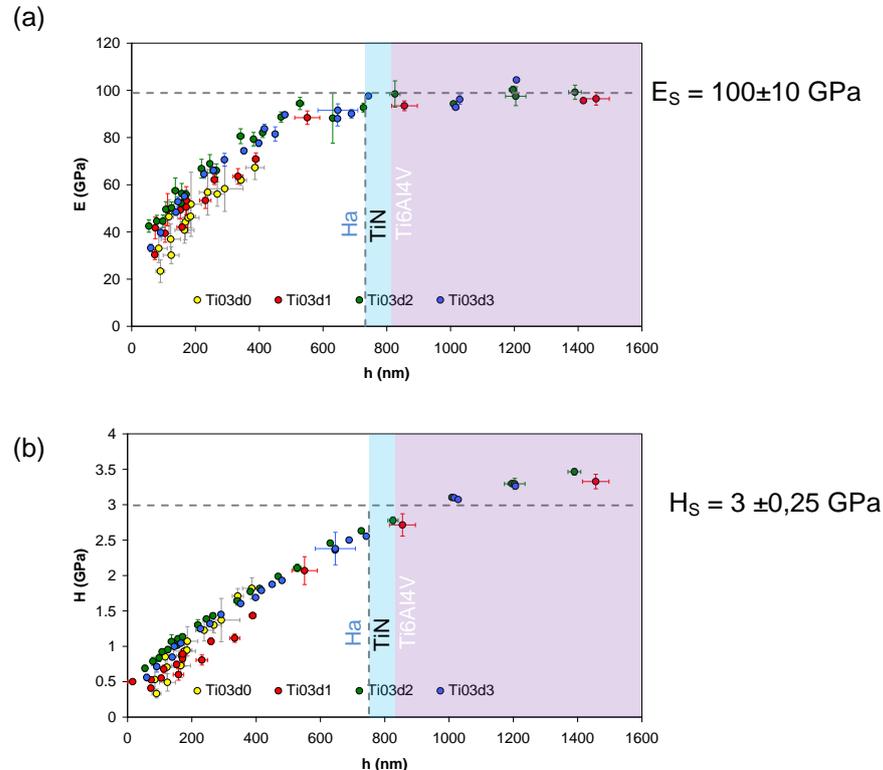


Figure 3.27 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ sur le échantillon Ti03 en fonction de la dose d'implantation.

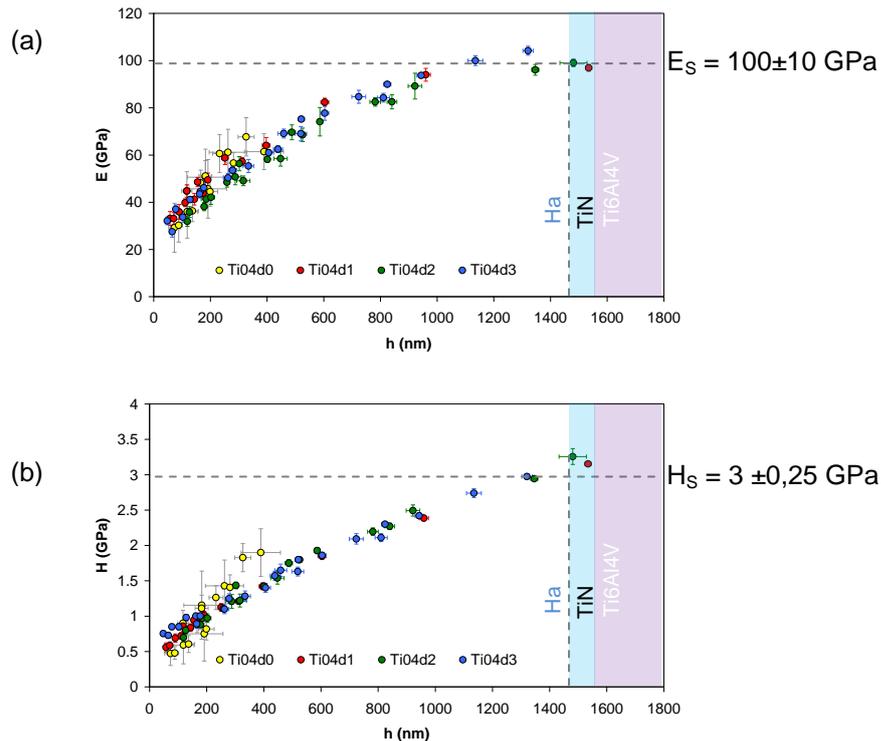


Figure 3.28 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ sur l'échantillon Ti04 en fonction de la dose d'implantation.

Les valeurs du rapport h/e caractéristiques des points de transition sont comprises entre 0,55 et 0,66 pour les deux géométries et les deux échantillons. Avec ces deux géométries d'indenteurs, les tailles de contact (rayon a_c) sont proches pour la gamme de profondeur sondée, ce qui explique que l'effet du substrat survient à des profondeurs caractéristiques similaires. Le volume affecté par les indentations réalisées avec ces deux géométries est de l'ordre de grandeur du volume de la couche biocéramique avec des rapports (a_c/e) de l'ordre de 1.

c) Indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$

Pour l'indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$, le volume affecté par l'indentation est largement supérieur au volume cohérent du film. Pour cette dernière géométrie, un petit incrément dans la profondeur d'indentation se traduit par une variation importante du rayon de contact et donc de l'aire de contact. La réponse force-déplacement correspond rapidement à la réponse du composite (couche biocéramique - substrat), avec rapidement une forte influence du substrat. Sur les figures 3.29 et 3.30, nous montrons les courbes ($P-h$) obtenues pour cette géométrie d'indenteur, respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04. Pour les essais réalisés dans la zone non implantée (Figures 3.29a et 3.30a), les discontinuités sont toujours présentes. Par rapport aux deux géométries d'indenteurs utilisées précédemment, on peut observer que les courbes ($P-h$) réalisées dans les zones implantées décrivent des comportements plus élastiques des systèmes (revêtement/substrat), en particulier pour la dose d_2 pour l'échantillon Ti03 (figure 3.29c) et pour les doses d_2 et d_3 pour l'échantillon Ti04 (figures 3.30c et 3.30d). Pour les essais d'indentation réalisés dans cette gamme de charge normale appliquée, les courbes associées aux phases de charge et de décharge sont

pratiquement confondues. Cette réponse purement élastique des revêtements après implantation est très intéressante, car elle démontre clairement les améliorations des propriétés mécaniques des revêtements biocéramiques après traitement ionique, pour des tailles de contact importantes et pour des niveaux de pression faibles. En définissant (i) le travail total W_t , comme l'aire sous la courbe de chargement, (ii) le travail élastique, W_e , comme étant l'aire sous la courbe de décharge, et (iii) le travail plastique, W_p , comme la différence entre le travail total et le travail élastique ($W_p = W_t - W_e$), il est possible de calculer le rapport W_p/W_t qui exprime le pourcentage de travail plastique dissipé durant l'indentation. Pour le cas des échantillons non implantés, le rapport W_p/W_t est beaucoup plus important que celui mesuré pour les échantillons implantés. Pour les échantillons implantés, notamment implantés aux doses d_2 et d_3 , la valeur de W_p/W_t est proche de zéro pour certaines charges, indiquant que les échantillons sont déformés principalement d'une façon élastique.

Le modèle d'Oliver et Pharr [45, 46] est applicable uniquement dans le cas de contacts élastoplastiques, où la phase de chargement est élastoplastique et le cycle de déchargement est élastique. Ainsi, pour les courbes décrivant une réponse purement élastique (W_p/W_t proche de zéro), nous avons réalisé une correction en utilisant le modèle proposé par Hertz [47], décrivant l'évolution de la charge en fonction de la profondeur de pénétration pour des contacts de type sphère/plan purement élastiques. La relation force-enfoncement définie par Hertz [47] est décrite par l'équation suivante :

$$P = \frac{4}{3} \cdot E' \cdot \sqrt{R} \cdot h_e^{3/2} \quad (3.4)$$

où P est la charge appliquée, E' , le module d'élasticité réduit, R , le rayon de sphère employée et h_e , la profondeur de contact élastique, avec $h_e = h/2$ [47]. Ainsi, dans le traitement des courbes ($P-h$), nous avons procédé à la vérification des valeurs des rapports W_p/W_t pour l'ensemble des courbes ($P-h$) réalisées avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$ et pour les différentes charges normales utilisées, pour appliquer le modèle de Hertz ou le modèle proposé par Oliver et Pharr en fonction de la réponse du système (revêtement/substrat). Pour des rapports $W_p/W_t < 8\%$, les calculs de module élastique ont été réalisés en utilisant le modèle de Hertz, tandis que pour des rapports $W_p/W_t > 8\%$, le modèle d'Oliver et Pharr a été utilisé. Dans le cas de la détermination de la dureté, définie comme la pression moyenne de contact, seule la définition de la profondeur de contact a été modifiée en fonction de la réponse du système, avec $h_c = h_e = h/2$ dans le cas des contacts élastiques, et $h_c = h - \varepsilon P/S$, dans le cas de contacts élastoplastiques. Sur les figures 3.32a et 3.32b, nous montrons les valeurs de module d'élasticité respectivement pour les couches Ti03 et Ti04. Sur ces graphiques, trois comportements distincts peuvent être observés : (i) le comportement des couches non implantées, (ii) le comportement des couches implantées à la dose d_1 et (iii) le comportement des couches implantées aux doses d_2 et d_3 .

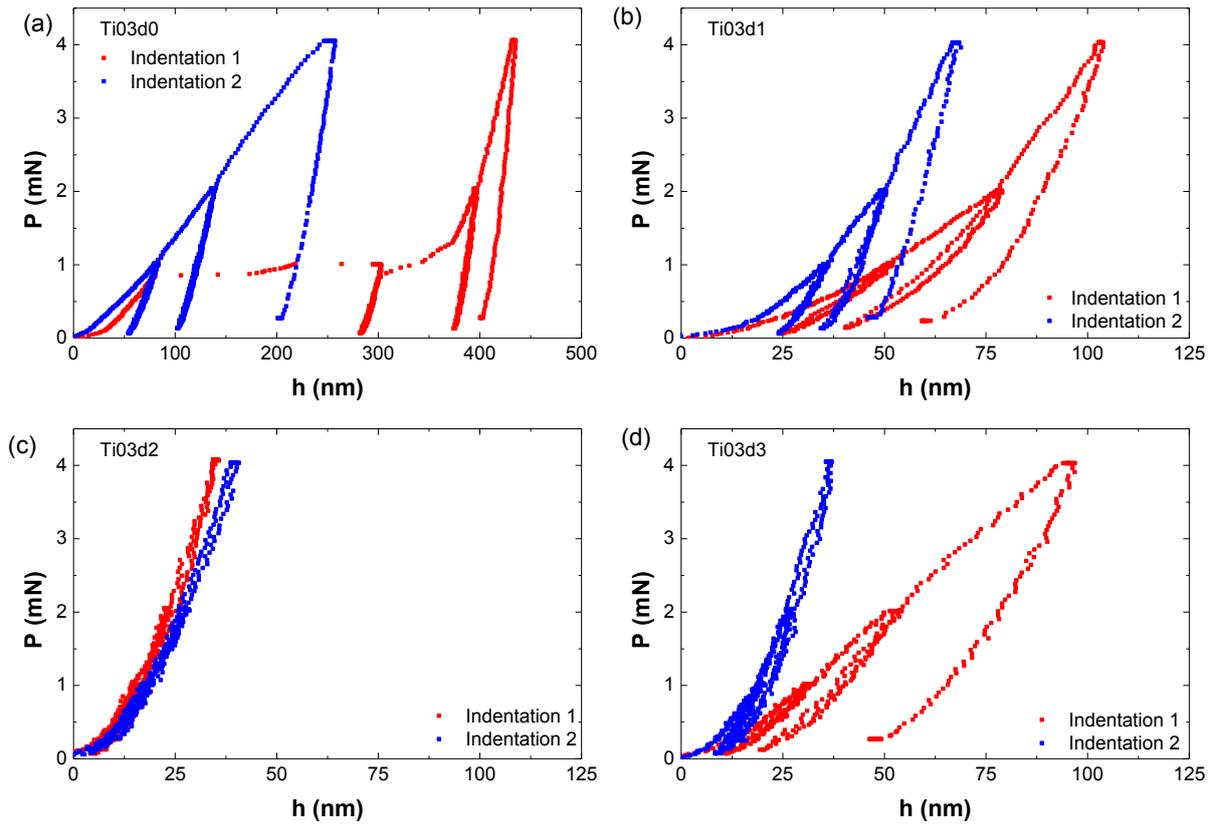


Figure 3.29 - Courbes (P-h) obtenues par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$ sur l'échantillon TiO3 en fonction de la dose d'implantation.

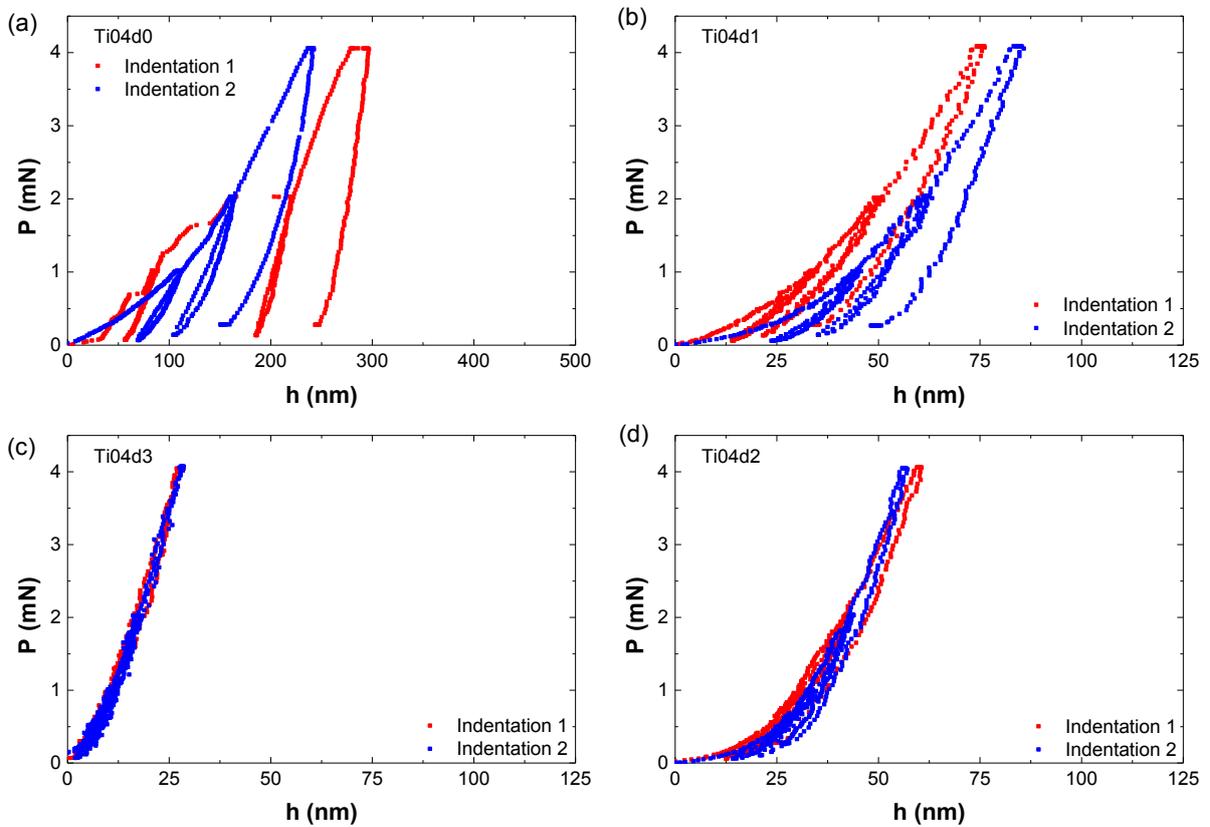


Figure 3.30 - Courbes (P-h) obtenues par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$ sur l'échantillon TiO4 en fonction de la dose d'implantation.

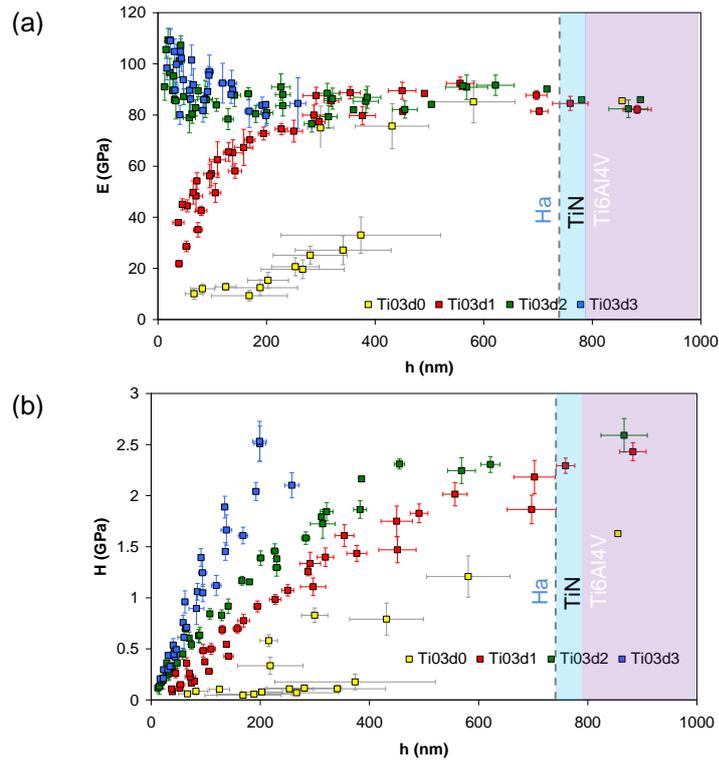


Figure 3.31 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$ sur le échantillon TiO3 en fonction de la dose d'implantation.

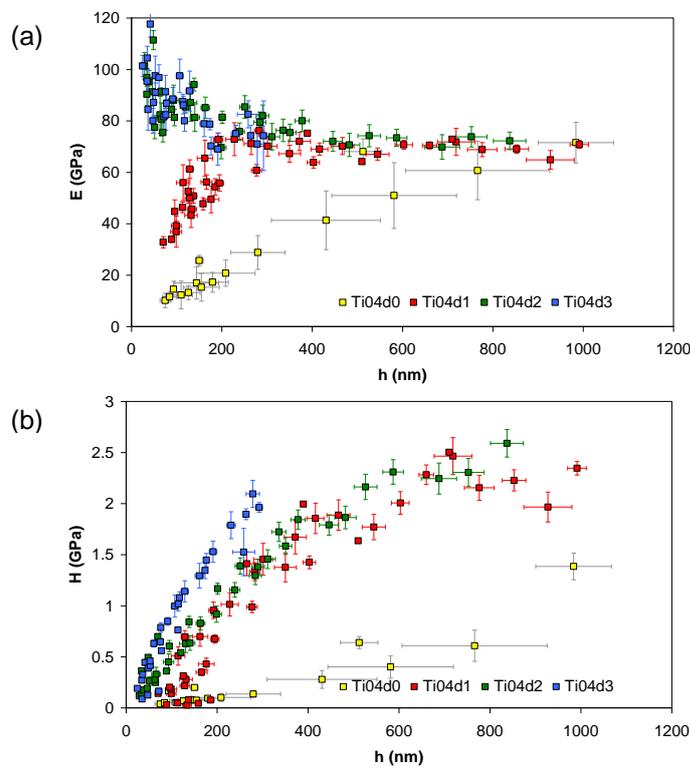


Figure 3.32 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) obtenus par indentation avec un indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$ sur le échantillon TiO4 en fonction de la dose d'implantation.

Les figures 3.31 et 3.32 montrent respectivement l'augmentation abrupte de la valeur du module d'élasticité pour l'échantillon Ti03 et Ti04 non implanté pour une profondeur de pénétration de l'ordre de 400 nm. Cette variation brutale du module élastique et de la dureté est due au confinement de la couche poreuse et rugueuse entre l'indenteur et le substrat titane rigides, revêtu d'une couche barrière TiN. Une fois le revêtement suffisamment confiné, la couche devient suffisamment compact et les dimensions du contact suffisamment grandes, pour que la réponse mesurée soit associée à celle du substrat titane revêtu de la couche barrière TiN. Pour l'échantillon Ti04, on peut noter une augmentation plus progressive des propriétés mécaniques mesurées en fonction de la profondeur de pénétration, due principalement à une épaisseur plus importante de la couche (figure 3.32a).

Avec l'augmentation de la dose d'implantation, l'influence des propriétés mécaniques du substrat est de plus en plus importante aux faibles profondeurs d'indentation. Pour les profils de dureté, la pente de la courbe décrivant l'évolution de la dureté en fonction de la profondeur augmente avec la dose d'implantation. Cette évolution traduit un plus faible confinement de la couche entre l'indenteur et le substrat au cours de l'enfoncement, et donc une rapide influence de la dureté du substrat sur la pression de contact mesurée. Pour les échantillons traités avec la dose d_2 , le point d'inflexion caractéristique de l'effet du substrat a lieu dès les premiers instants du contact, démontrant une rigidité et une dureté plus importantes de la couche biocéramique. Ainsi, pour les échantillons non implantés, l'augmentation plus lente des propriétés mécaniques mesurées vers les valeurs des propriétés du substrat est due à une plus grande porosité de la couche H_a . Ensuite, avec la première dose d'implantation, les valeurs de module d'élasticité et de dureté mesurées sont influencées par les propriétés du substrat à des profondeurs moins importantes, du fait d'une diminution de la porosité. Pour les deux autres doses d'implantation, la correction du module d'élasticité par le modèle de Hertz a été réalisée, en particulier aux faibles profondeurs de pénétration, où les courbes (P-h) traduisent un comportement purement élastique.

De par la réponse purement élastique du système (revêtement/substrat), les phénomènes de confinement de la couche traitée par implantation sont limités voire nuls. La réponse mesurée est associée à une déflexion élastique de la surface du revêtement biocéramique et du substrat titane sous-jacent. Compte tenu des dimensions de l'indenteur sphérique utilisé, les dimensions du contact et donc de la zone affectée par l'indenteur sont grandes par rapport à l'épaisseur du revêtement biocéramique, dès les faibles profondeurs de pénétration. Pour une profondeur de pénétration $h = 100$ nm, la taille du rayon de contact est de l'ordre de $3,2 \mu\text{m}$ et le point de Hertz se situe à une profondeur supérieure à $1,5 \mu\text{m}$, soit directement dans le substrat dans le cas de l'échantillon Ti03 et proche de l'interface dans le cas de l'échantillon Ti04.

Malgré de grandes dimensions de contact par rapport à l'épaisseur de la couche biocéramique, la réponse obtenue avec cet indenteur est intéressante, avec une discrimination nette entre le comportement mécanique des systèmes (revêtement/substrat) en fonction de la dose d'implantation utilisée. Par ailleurs, les contacts générés sont plus proches de ceux observés lors d'une sollicitation réelle en service de la surface revêtue (mise en place de l'élément prothétique revêtue), par rapport aux tests réalisés avec l'indenteur Berkovich ou sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$, affectant principalement la couche hydroxyapatite et donc sensibles aux hétérogénéités locales. Le

matériau de la couche dans la zone proche de l'indenteur est confiné entre l'indenteur et le substrat. Cette zone de confinement s'élargit avec l'augmentation de la charge appliquée. Ce confinement de la couche et la densification progressive sous indentation est d'autant plus visible que la couche testée possède de faibles propriétés et une forte porosité initiale, comme l'échantillon non implanté. L'analyse des profils de module élastique $E-h$ et de dureté $H-h$ est difficile dans le cas d'indenteur sphérique, principalement pour des rapports R/e grands, car les réponses montrent trois effets cumulés : (i) l'effet de l'évolution non linéaire du rayon de contact (associé à la plasticité en profondeur), (ii) l'effet du substrat et enfin (iii) l'effet du traitement de mixage ionique sur les propriétés mécaniques du revêtement biocéramique (densification, homogénéisation de la couche).

d) Influence de l'énergie d'implantation sur les propriétés mécaniques

L'influence de l'énergie d'implantation sur les propriétés mécaniques a été évaluée sur les échantillons de silicium revêtus d'une couche barrière d'environ 80 nm de nitrure de titane et d'une couche d'hydroxyapatite d'épaisseur environ 400 nm. Les énergies choisies dans cette étude sont 60 KeV et 1520 KeV. La dose retenue a été choisie par rapport aux résultats décrits dans les paragraphes précédents et fixée à la dose $d_2 = 10^{16} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Sur la figure 3.33, on peut observer les profils de concentration d'azote obtenus par la simulation SRIM[®] de l'implantation avec ces deux énergies (statistique : 10000 ions). Pour l'implantation réalisée avec une énergie de 60 KeV, les simulations réalisées avec SRIM[®] indiquent que les ions sont implantés à une profondeur moyenne de 182 nm (± 62 nm), c'est-à-dire dans la couche d'hydroxyapatite ($R_p/e = 0,4$) sans atteindre l'interface entre le revêtement biocéramique et le substrat silicium. Pour l'énergie de 1520 KeV les ions atteignent une profondeur de 1962 nm (± 173 nm), c'est-à-dire complètement dans le substrat silicium, avec $R_p/e = 4,4$. Les profils de collisions générés pour l'hydroxyapatite massive ($\rho_V = 2,3 \text{ g/cm}^3$) pour les différentes énergies d'implantation ont été montrés sur figure 3.8.

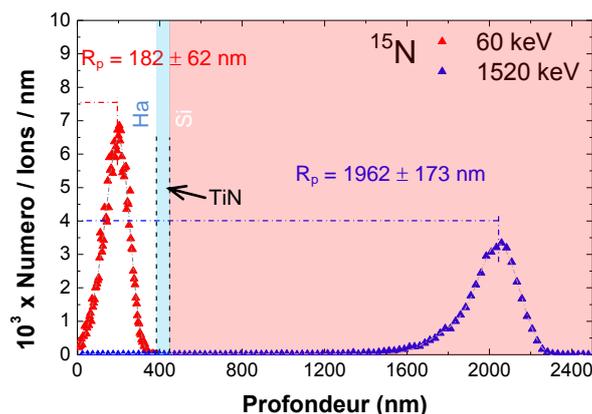


Figure 3.33 - Simulation de l'implantation d'ions SRIM[®] pour les échantillons SiO₂ et SiO₄ (Si/TiN/Ha), avec les énergies d'accélération de 60 et 1520 KeV.

La figure 3.34 montre les résultats des propriétés mécaniques obtenues (E , H) en fonction de la profondeur d'indentation (indenteur Berkovich). Pour l'échantillon SiO₂ implanté à 60 KeV (figures

3.34a et 3.34b), les profils de module élastique et de dureté sont similaires avant et après implantation. Par ailleurs, la dispersion est du même ordre de grandeur avant et après implantation à basse énergie. Cette dispersion est directement liée à la topographie de la surface de l'échantillon, qui n'est pas affectée par le bombardement ionique à basse énergie (cf. figure 3.7). Pour les faibles profondeurs de pénétration de l'indenteur, contrairement à ce qui a été observé pour les échantillons Ti03 et Ti04, aucun changement n'est observé après implantation d'ions, bien que les ions soient localisés uniquement dans la couche biocéramique. Ainsi, pour les grandes profondeurs de pénétration, les valeurs de E et H deviennent constantes et tendent vers les valeurs du substrat silicium, en particulier pour le module élastique, avec $E_{Si} = 160 \pm 10$ GPa. Pour la dureté, on observe que la valeur limite atteinte à grande profondeur ($h/e > 2$) est plus faible que la valeur de dureté du silicium mesurée expérimentalement, avec $H_{Si} = 11,5 \pm 0,5$ GPa.

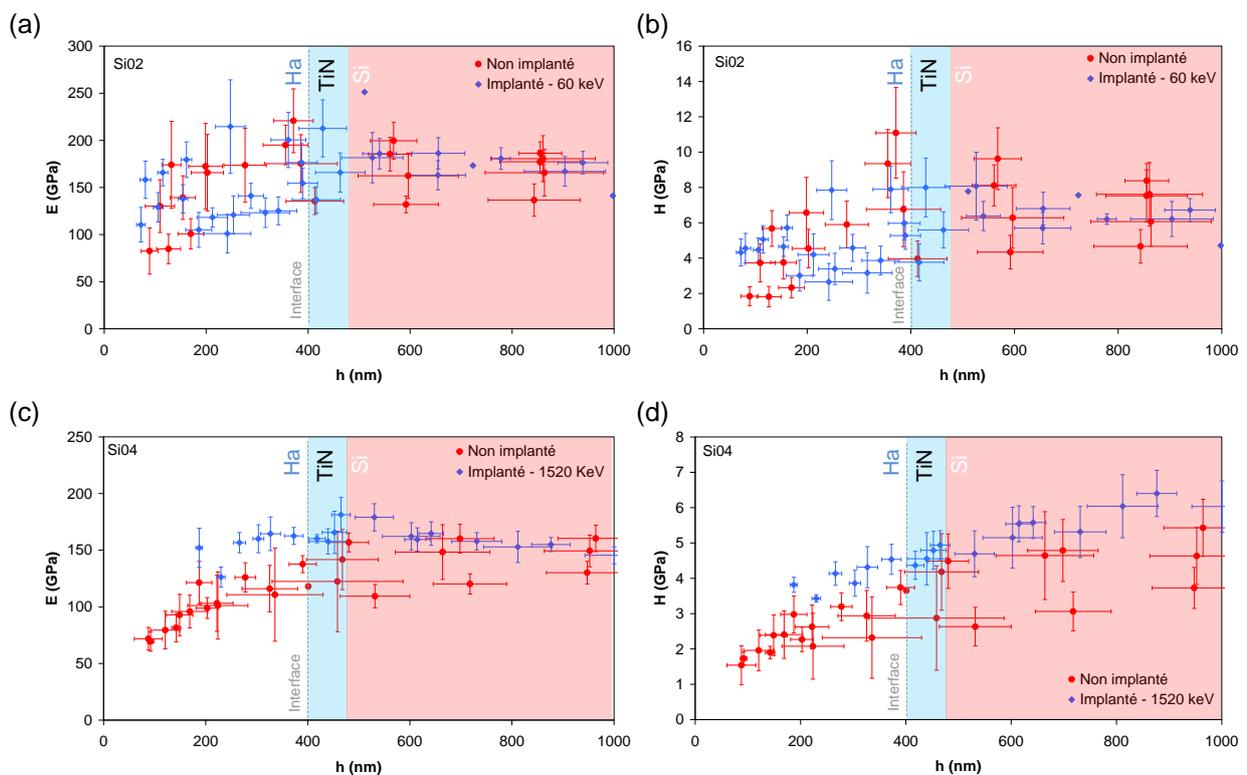


Figure 3.34 - Variations du module d'élasticité (a) et de la dureté (b) des échantillons multicouches Si/TiN/Ha (épaisseur de la couche d'hydroxyapatite 400 nm) en fonction de la profondeur d'indentation h pour l'échantillon Si04 non implanté et implanté à 1520 KeV.

Pour l'échantillon Si04 implanté à 1520 KeV, on observe un changement des valeurs de module élastique E et de dureté H pour toutes profondeurs de pénétration sondées (figures 3.34c et 3.34d). En effet, les valeurs de module d'élasticité et dureté augmentent après implantation. La dispersion associée à ces mesures est beaucoup plus faible que dans le cas de l'implantation réalisée à 60 KeV, encore une fois directement associée aux changements de topographies observés pour l'échantillon Si04 (cf. figure 3.7). A fortes profondeurs de pénétration, les valeurs de module élastique mesurées sur le système (revêtement/substrat silicium) tendent progressivement vers les valeurs mesurées expérimentalement sur silicium avec un indenteur Berkovich, tandis que la dureté mesurée

tend vers une valeur inférieure, comme noté précédemment pour le traitement à basse énergie. Comme pour la topographie des couches, trois comportements différents des propriétés mécaniques sont observés en fonction de la localisation de la distribution gaussienne des lois implantées :

(i) $R_p/e < 1$: le profil de concentration est localisé dans la couche biocéramique, sans atteindre l'interface avec le substrat. L'implantation ionique présente, à ces niveaux d'énergie, des effets négligeables sur la topographie et sur les propriétés mécaniques (cas échantillon SiO₂). Les paramètres de topographie élevés pour la couche sans implantation ionique et implantée conduisent à une forte dispersion des résultats de propriétés mécaniques (problèmes liés à la phase d'approche en indentation) ;

(ii) $R_p/e \approx 1$: le profil de concentration est localisé autour de l'interface entre le revêtement biocéramique et la couche barrière, légèrement décalé pour qu'une partie des ions implantés soient localisés dans le substrat. Cette condition d'implantation présente des effets à la fois sur la topographie et sur les propriétés mécaniques, avec des effets plus prononcés quand le rapport R_p/e est égal à 1 (cas échantillon TiO₄) ;

(iii) $R_p/e \gg 1$: le profil de concentration est localisé dans le substrat loin de l'interface. Cette condition d'implantation conduit à de légers effets sur la topographie suivis d'une faible augmentation des propriétés mécaniques (cas échantillon SiO₄).

3.3.2. Essais de nanorayure instrumentée

Après avoir estimé les propriétés des couches biocéramiques avant et après implantation d'ions à l'aide d'essais statiques (faible vitesse de déformation), une évaluation du comportement dynamique des revêtements s'impose. En effet, les essais statiques réalisés précédemment illustrent le comportement des implants sans mouvement relatif. Pendant la mise en place des implants ou des prothèses, le mouvement relatif entre l'élément prothétique et la structure osseuse peut endommager leur surface. De plus, après la mise en place de l'élément prothétique, dans son usage quotidien, des mouvements de faibles amplitudes peuvent se produire, usant la surface de la prothèse. Pour essayer de reproduire cette usure localisée, des essais des rayures ont été utilisés. Dans cette étude, nous avons choisi des indenteurs sphérique en diamant de différents rayons $R = 5 \mu\text{m}$ et $R = 50 \mu\text{m}$. Le choix de géométries sphériques, moins aiguës (indenteur coniques et pyramidaux) pour réaliser les essais de rayures est préférable car, avec cette géométrie, il est possible d'accéder aux transitions de comportement mécanique, en particulier la transition ductile/fragile et la transition associée aux mécanismes de délamination. Toutefois, de par l'utilisation d'indenteur rigide en diamant et de dimensions de contact réduites, la configuration des essais est plus sévère que les contraintes subies par les surfaces en service. Encore une fois, comme en indentation, l'utilisation d'indenteurs sphériques de rayons différents permet de solliciter la surface des revêtements biocéramiques à différents niveaux de pressions, pour une même gamme de charge normale appliquée.

a) Indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$

Les figures 3.35 et 3.36 résument les principaux résultats obtenus sur l'évolution des profondeurs de pénétration en rayure en fonction de la charge normale appliquée pour la pointe

sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$. Dans cette synthèse, les figures 3.35 et 3.36 montrent les raccordements des variations de la profondeur des rayures (dh) provenant de différentes gammes de charges C1, C2 et C3 (voir chapitre 2.2.1d) en fonction de la charge normale appliquée. Le raccordement de différents essais de rayure à charge croissante pour différentes gammes de charges n'est pas une opération simple, surtout dans le cas de surfaces rugueuses. En effet, l'essai de rayure à charge croissante présente l'avantage de pouvoir sonder la matière sur les différents niveaux de sollicitation avec quelques rayures. Toutefois, l'inconvénient majeur réside dans le fait que l'essai est réalisé en régime non stationnaire, avec à chaque incrément de charge et donc de profondeur, une variation de la déformation moyenne et de la vitesse de déformation. Ces régimes transitoires sont d'autant plus marqués dans les premiers instants de la rayure, avec le passage de la phase d'indentation initiale à la phase de rayure tout en augmentant la charge normale. Ceci explique la présence de discontinuités sur les figures 3.35 et 3.36 au niveau de certains raccordements entre les trois gammes de charge employée. Un autre problème est directement associé à la topographie de surface car elle évolue pour chaque dose d'implantation. On peut compter un facteur 12 entre la mesure de la topographie des échantillons non implantés et des échantillons implantés avec une dose d_3 , variation de R_a de 73 à 6 nm pour l'échantillon Ti03 entre les doses d_0 et d_2 . Les grandes dispersions en topographie présentées pour les échantillons non implantés génèrent un signal enregistré très bruité pendant les essais de rayures. Même en utilisant des méthodes de lissage de courbes, il existe des résidus de ces bruits qui sont transmis aux données. On peut observer sur les figures 3.35a et 3.36a, associées respectivement aux échantillons Ti03 et Ti04 non implantés, la présence d'une grande dispersion d'environ 200 nm, au niveau de la profondeur sondée. Après implantation et avec l'augmentation de la dose, il y a homogénéisation de la couche et réduction de la topographie, se traduisant par une forte diminution des dispersions au niveau de la profondeur de pénétration. La variation des écarts de topographie observée passe de ± 100 nm pour l'échantillon non implanté à ± 30 nm, ± 25 nm et ± 20 nm respectivement pour les échantillons implantés avec les doses d_1 , d_2 et d_3 .

Pour déduire un comportement caractéristique de chaque étape d'implantation (d_0 jusqu'à d_3), des régressions de type polynomial du troisième degré ont été employées. Avec les régressions polynomiales, une évolution des variations de la profondeur lors des essais de rayures, dh , en fonction de la force normale appliquée, F_N , a pu être établie (cf. figures 3.35a et 3.36a). En terme de résistance à la pénétration et donc de dureté, on observe des tendances en fonction de la dose d'implantation, similaires à celles décrites en indentation, pour les deux échantillons. On observe que les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues pour la dose d_2 dans le cas de l'échantillon Ti03, tandis qu'on n'observe pas de réel effet de la dose pour l'échantillon Ti04. Les courbes de résistance à la pénétration mesurées sur les deux échantillons sont comparables après implantation.

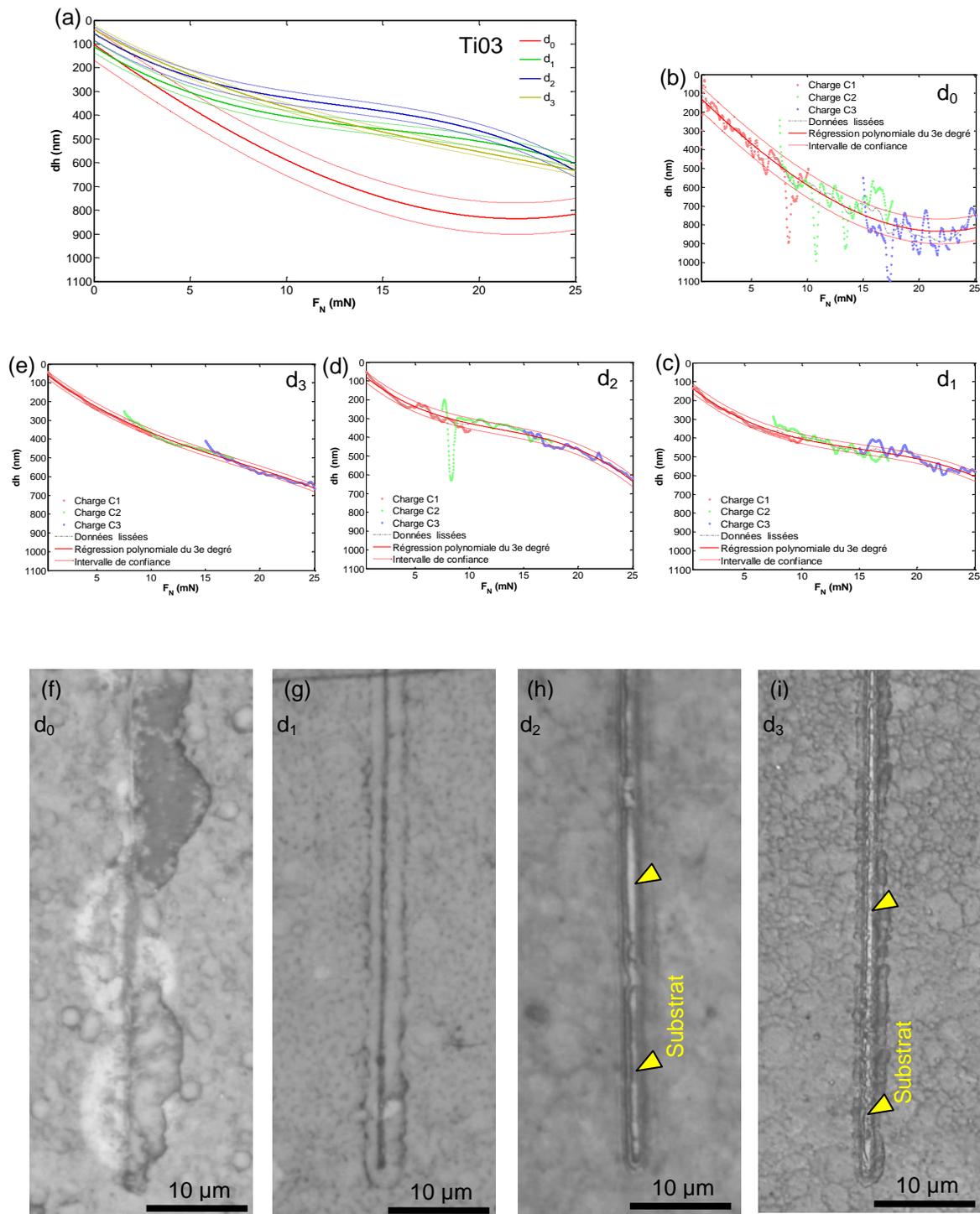


Figure 3.35 - Courbes de variation de la profondeur de rayure dh en fonction de la force normale appliquée, F_N , et images de microscopie optique des sillons obtenus pour les essais de rayure avec la géométrie sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ réalisés sur l'échantillon TiO3.

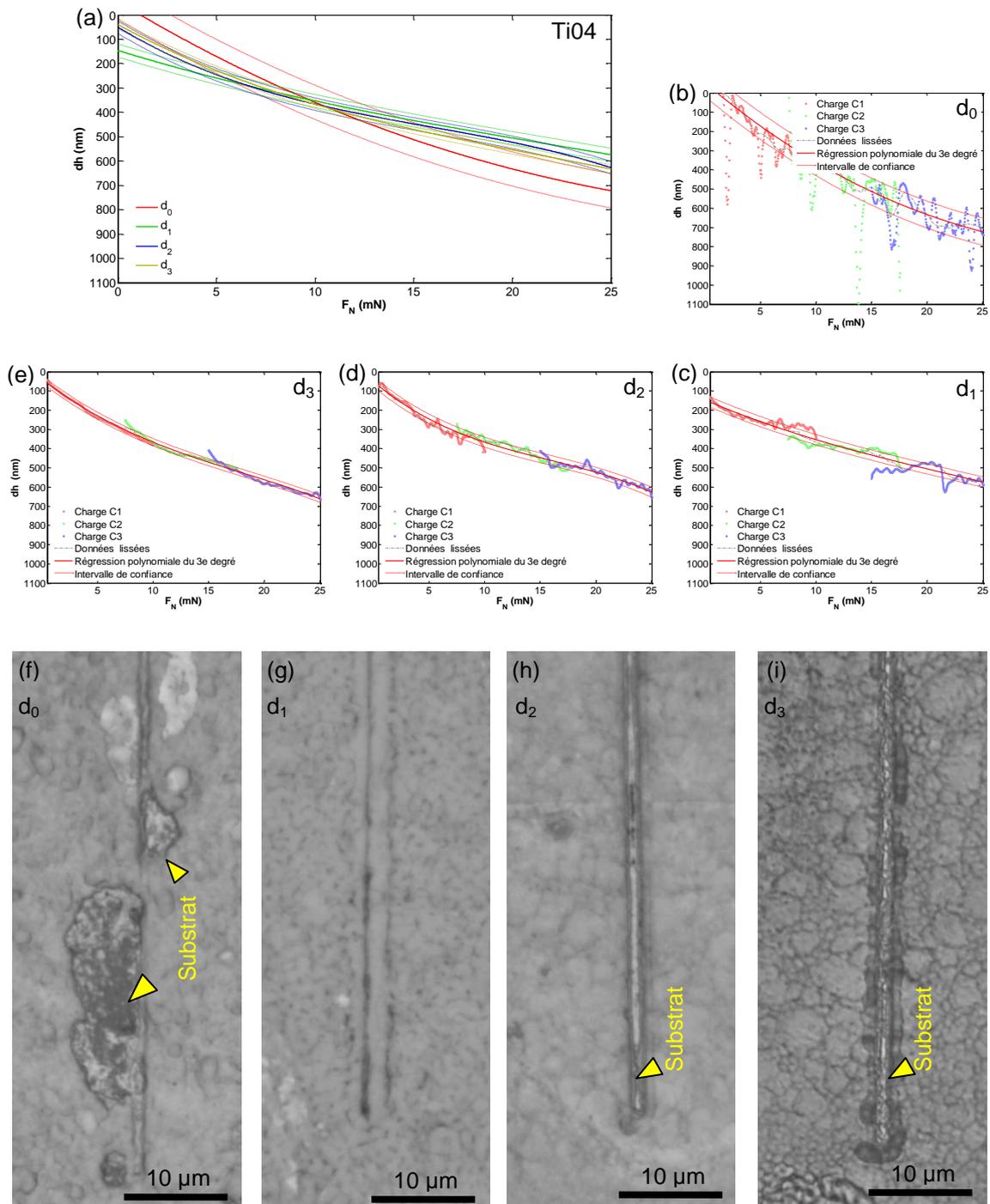


Figure 3.36 - Courbes de variation de la profondeur de rayure dh en fonction de la force normale appliquée, F_N , et images de microscopie optique des sillons obtenus pour les essais de rayure avec la géométrie sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ réalisés sur l'échantillon Ti04.

Une autre étape importante de l'analyse de l'essai de rayure concerne l'observation des sillons résiduels générés par ces essais. En effet, l'étude micrographique des sillons résiduels permet de mettre en évidence des transitions de comportement mécanique de la matière et de définir des charges critiques, si elles sont présentes dans le domaine d'étude, charges caractéristiques de la formation de fissures et/ou d'écaillés [48]. Les figures 3.35 et 3.36 montrent des micrographies obtenues par microscopie optique des sillons résiduels des rayures réalisées dans la gamme de charge C_3 . Les micrographies correspondent approximativement à une charge normale $F_N = 25$ mN sur les échantillons Ti03 et Ti04 aux différentes conditions d'implantation. On peut observer quatre différents types de micromécanismes d'endommagement associés aux différentes doses d'implantation d'ions. Pour les échantillons non implantés (figures 3.35f et 3.36f), des phénomènes de délamination peuvent être remarqués. La délamination est un phénomène fragile, principalement associée à l'interface couche-substrat, et qui conduit à la formation d'écaillés adhésives voire mixtes (adhésives/cohésives) sur les bords des sillons, et à terme à des enlèvements de matière importants [49-51]. Après une première dose d'implantation d'ions d_1 , les observations optiques montrent des changements importants de la morphologie des sillons résiduels des rayures (figure 3.35g pour l'échantillon Ti03 et figure 3.36g pour l'échantillon Ti04). On observe la formation de bourrelets latéraux sur les bords des sillons résiduels démontrant un comportement plus plastique du revêtement. Les fissures à l'interface entre le substrat et la couche conduisant aux mécanismes d'écaillage ont été limitées par les effets de la première dose d'implantation. Sur les figures 3.38a et Figure 3.38b, les observations par microscopie électronique à balayage et par AFM permettent de confirmer la présence des bourrelets latéraux formés au long de l'essai de rayure sur l'échantillon Ti03 implanté avec une dose d_1 . Après implantation avec la seconde dose d'ions, la couche est plus rigide (voir chapitre 3.3.1 p.33). Ces variations de propriétés mécaniques locales génèrent des changements au niveau des micromécanismes d'endommagements. Sur les figures 3.35h et 3.36h, respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04, les observations optiques mettent en évidence la présence d'une rayure lisse sans formation de fissures, mais avec la formation d'un bourrelet latéral et d'un bourrelet frontal prononcés. Sur ces images optiques, on peut remarquer que l'indenteur a atteint l'interface couche-substrat sans pour autant causer de phénomènes de délamination de la couche, comme observé dans le cas des échantillons non implantés. La Figure 3.39a, obtenue par microscopie électronique à balayage met en évidence la formation d'un bourrelet frontal à la fin de la rayure (~25 mN) formé pendant l'essai de rayure avec utilisation de la gamme de charge C_3 sur l'échantillon Ti03 implanté avec une dose d_2 . Contrairement aux mécanismes d'endommagement décrits précédemment, avec l'augmentation de la charge normale, le comportement à la rayure du revêtement passe progressivement du régime de sillon ductile à un régime de micro-coupe avec la formation d'un copeau en fin de rayure. Avec l'augmentation de la dose d'implantation à la dose d_3 les micromécanismes d'endommagement évoluent vers un mécanisme fragile, associé à des mécanismes d'écaillage de nature cohésive et caractérisé par l'arrachement d'écaillés de revêtement sans mise à nu du substrat sous-jacent, sur les bords du sillon résiduel (figures 3.35i et 3.36i). Ce micromécanisme d'endommagement, caractéristiques de matériaux fragiles et amorphes comme les verres [52-54], n'est pas un mécanisme de fissures interfaciales comme décrit précédemment pour les

revêtements non implantés. D'autres exemples de ce micromécanisme d'endommagement sont décrits sur la figure 3.40. Il est important de noter sur les figures 3.35 et 3.36 que la mise à nu du substrat survient pour les doses d_2 et d_3 pour les deux échantillons, et est directement reliée à la formation du copeau pour la dose d_2 et au caractère fragile de la couche pour la dose d_3 .

Dans le cas des revêtements biocéramiques obtenus par PLD non implantés, le mécanisme de délamination principal est de nature adhésive, lié à une faible adhérence des revêtements obtenus par voie physique, couplés à des phénomènes de délamination de type cohésif, de par la microstructure complexe et la porosité des revêtements (empilement de gouttelettes). Dans le cas de films minces, l'essai de rayure peut conduire au détachement du matériau sous forme de plaques en fonction des caractéristiques de la liaison existante entre la couche et le substrat et en fonction de la microstructure du revêtement (structure granulaire, dont la taille et les propriétés mécaniques ont été modifiées par le bombardement ionique). Dans notre cas, une couche hydroxyapatite (céramique, poreuse, hétérogène, molle) est déposée sur un système complexe constitué d'une couche de nitrure de titane TiN, d'une couche d'oxyde de titane naturel TiO₂, et le substrat en alliage de titane (TA6V). Les couches TiN et TiO₂, ainsi que le substrat possèdent des propriétés mécaniques différentes. Les hétérogénéités chimiques liées à la porosité et à la microstructure particulière des revêtements biocéramiques obtenus par PLD entraînent des mécanismes d'endommagement qui conduisent à la propagation des fissures à l'interface et la séparation de la couche du substrat.

Sur la figure 3.37, nous montrons un schéma des différents états de contrainte du matériau au cours d'un essai de rayure. Sur ce schéma, une augmentation du volume affecté au cours de l'essai de rayure est mise en évidence. Au début d'un essai à charge croissante, les efforts normaux et tangentiels génèrent une zone affectée élastoplastiquement sous l'indenteur. Cette zone de déformation reste confinée dans la couche pour des charges appliquées faibles. Avec l'augmentation de la charge normale, les dimensions de la zone de déformation augmentent. Progressivement la zone affectée atteint l'interface entre la couche et le substrat. Les contraintes générées par les essais de rayures sont maximales au niveau de la surface du revêtement (zone de contact entre l'indenteur et la surface). Trois états de contraintes peuvent être distingués autour de l'indenteur : (i) la compression de la couche devant l'indenteur ; (ii) le cisaillement de la couche sous l'indenteur et (iii) la traction de la couche derrière l'indenteur. Quand l'interface est affectée par la zone d'influence, des états de contraintes similaires peuvent être observés au niveau de l'interface entre la couche et le substrat, avec des intensités moindres. Les contraintes de compression à l'avant de l'indenteur sont responsables de la formation d'un bourrelet élastoplastique, mais aussi des phénomènes de flambement du revêtement, qui mettent en évidence les problèmes d'adhérence des couches et conduisent à la formation d'écailles autour du sillon plastique [48]. Classiquement, ce type de phénomènes survient aux fortes profondeurs pour un système (revêtement – substrat) donné, pour des rapports h/e proche de 1. De manière similaire, l'état de contrainte de traction derrière l'indenteur génère quant à lui des fissures dans le fond du sillon, une fois la limite à rupture atteinte. Ce type d'endommagement lors d'essais de rayures avec des indenteurs sphériques est caractérisé par des fissures circulaires ouvertes dans la direction de rayage [48]. Ces fissures peuvent apparaître soit dans le revêtement, soit à l'interface, en fonction des propriétés du revêtement (ténacité) et de

l'interface (adhésion), mais aussi du rapport h/e imposé au système (revêtement – substrat). Ainsi, si la zone la plus fragile est associée à l'interface, ces fissures peuvent se propager rapidement et conduire également à la formation d'écaillés autour du sillon.

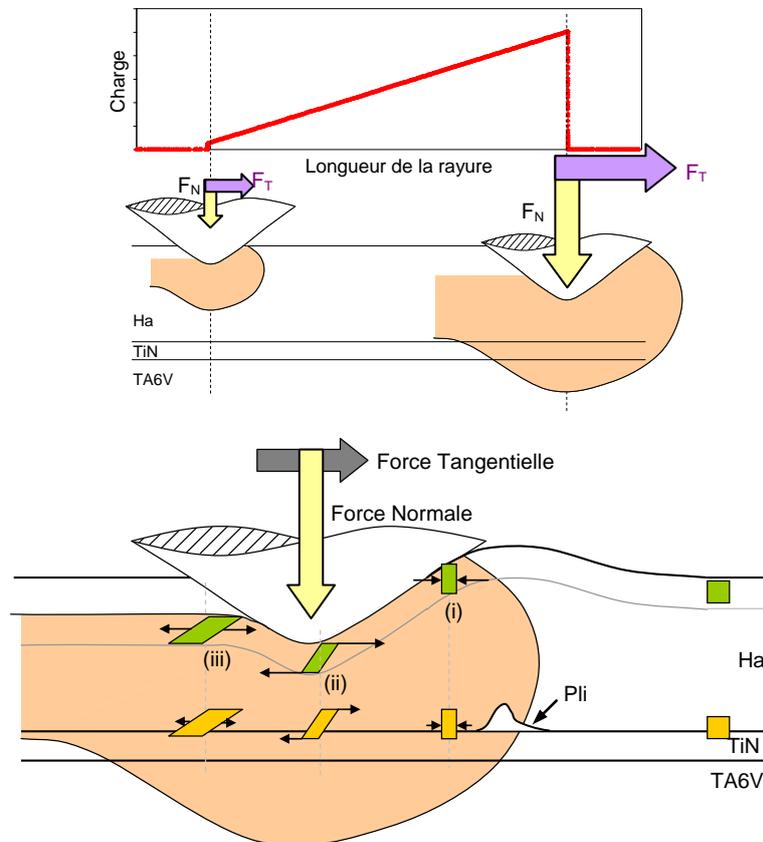


Figure 3.37 – Illustration de l'essai de rayure par rapport au champ de contraintes généré .

Les revêtements biocéramiques non traités par implantation d'ions à haute énergie montrent des problèmes d'adhérence important, avec la formation d'écaillés autour du sillon plastique. La nature adhésive des écaillés est nette sur les figures 3.35f et 3.36f, avec des écaillés plus ou moins collées sur le substrat. Ce type d'écaillés est généré par la formation de fissures à l'arrière de l'indenteur soit dans la couche, soit directement à l'interface (mode iii sur la figure 3.37), qui se propagent rapidement sur des grandes distances dans l'interface (revêtement/substrat). Après implantation avec la dose d_2 , les essais de rayures montrent un comportement plus ductile, avec un mécanisme de micro-coupes discontinues au fond du sillon, directement relié au confinement et au cisaillement du matériau sous l'indenteur (mode ii). Avec l'augmentation de la dose, le comportement du revêtement devient fragile. Cependant, l'adhérence a été accrue par le traitement ionique. La formation d'écaillés de nature cohésive, principalement localisées sur les bords du sillon, est associée à l'état de contraintes complexes pendant l'essai de rayure, décrit précédemment, couplés à la microstructure granulaire et à la topographie (cupules) des revêtements après implantation à forte dose.

Le phénomène de délamination peut avoir lieu un certain temps après la réalisation de l'essai de rayure, en fonction de la rhéologie de la matière et de l'interface film/substrat. La figure 3.41 montre des images obtenues en microscopie électronique à balayage de rayures réalisées avec la gamme de charge C3 sur l'échantillon TiO3, juste après la réalisation d'une rayure (figure 3.41a) et quelques mois après (figure 3.41b). L'écaïlle, associée à la propagation d'une fissure dans l'interface est restée collée sur le substrat après l'essai de rayure (endommagement mixte adhésif/cohésif). Après quelques mois de stockage et de manipulation et avec la relaxation des contraintes internes, les dernières jonctions se sont rompues progressivement, jusqu'au détachement final de l'écaïlle. Il est intéressant de noter que le système (TiN/substrat titane) a été rayé initialement par l'indenteur sphérique, avec la formation d'un sillon ductile, sous la couche biocéramique.

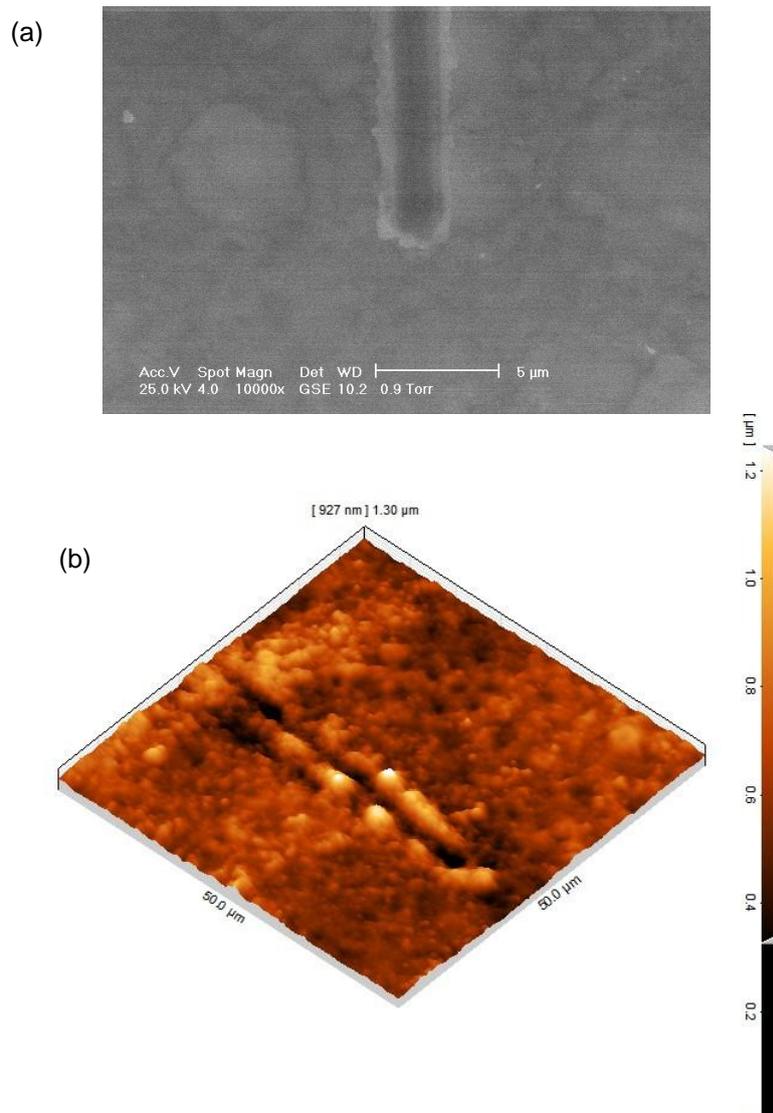


Figure 3.38 - Formation de bourrelets latéraux sur la rayure réalisée avec la gamme de charge C_3 durant l'essai de rayure avec une géométrie sphérique de $R = 5 \mu\text{m}$, sur l'échantillon TiO3 implanté avec la dose d_1 . (a) MEB et (b) AFM.

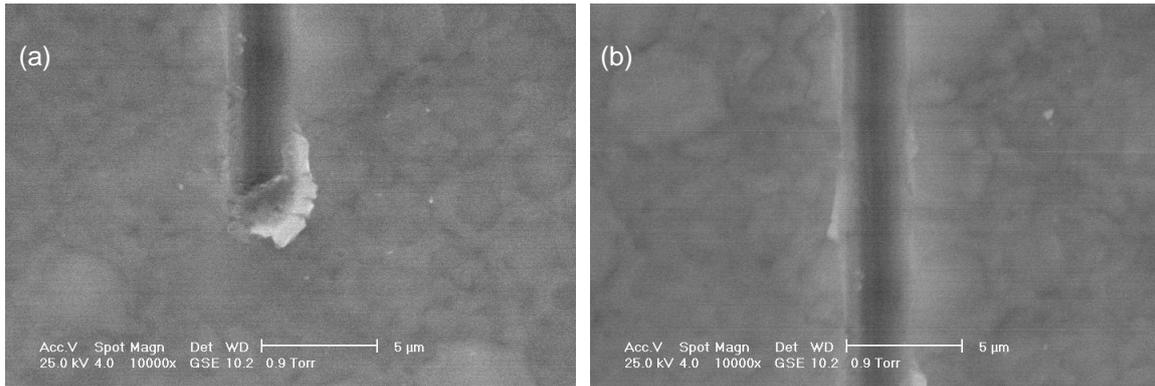


Figure 3.39 - Formation de bourrelets frontaux et latéraux pour les essais de rayure avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$, réalisés sur l'échantillon Ti03 implanté avec la dose d_2 ($F_N \sim 25 \text{ mN}$). (a) formation du bourrelet frontal à la fin de la rayure, (b) formation de bourrelets latéraux dans une zone proche de la fin de la rayure.

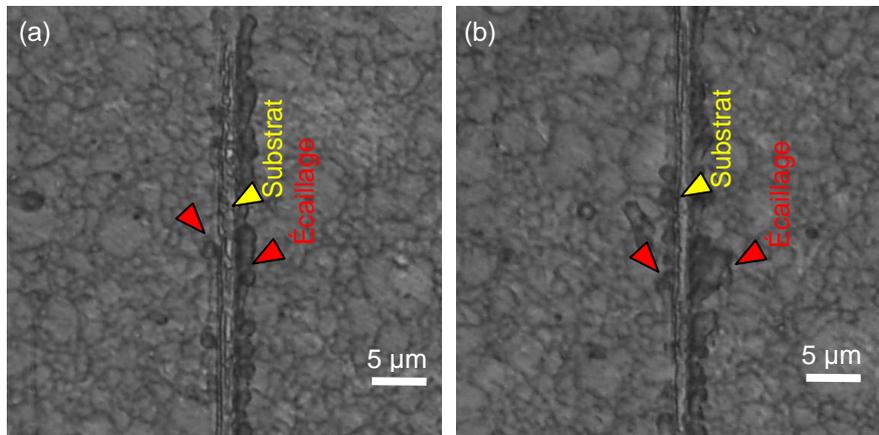


Figure 3.40 - Ecaillage généré par des essais de rayure avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$, avec la gamme de charge C_3 , dans une région proche de la fin de la rayure ($F_N \sim 24 \text{ mN}$), sur les échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b) implantés à une dose d_3 .

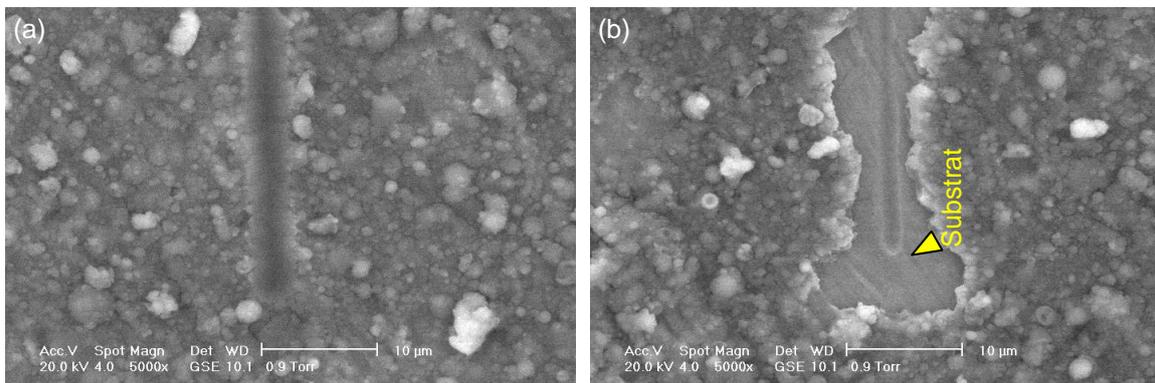


Figure 3.41 - Images de microscopie électronique à balayage de la fin des essais de rayure avec la géométrie sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ réalisées avec la gamme de charge C_3 sur l'échantillon Ti03 non implanté (a) après l'essai et (b) après quelques mois.

En synthèse, les échantillons non implantés présentent de nombreux phénomènes de délamination, qui s'étendent sur des dimensions importantes autour de la rayure, ce qui démontre une faible adhérence entre le revêtement et le substrat. A cause de la topographie irrégulière des surfaces des couches hydroxyapatite non implantée, la détermination d'une charge critique n'a pas pu être faite par l'utilisation de la force normale ou de la force tangentielle (signal trop bruité). A l'aide de la microscopie optique et de la microscopie électronique à balayage, nous avons pu déterminer la charge critique à partir de laquelle le mécanisme de délamination apparaît pour les échantillons non implantés. Sur la figure 3.42 nous montrons des images obtenues en microscopie électronique à balayage dans lesquelles nous précisons la distance, à partir de laquelle les phénomènes de délamination débutent. Nous avons pu estimer la charge critique à environ $18,3 \pm 1,6$ mN et $20,1 \pm 0,8$ mN, respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04 (cf. figure 3.42). Ces valeurs représentent des pressions de contact de l'ordre de $1,80 \pm 0,16$ GPa et $1,96 \pm 0,09$ GPa respectivement pour Ti03 et Ti04 pour un enfoncement relatif dh/e approximativement de 1 et 0,5.

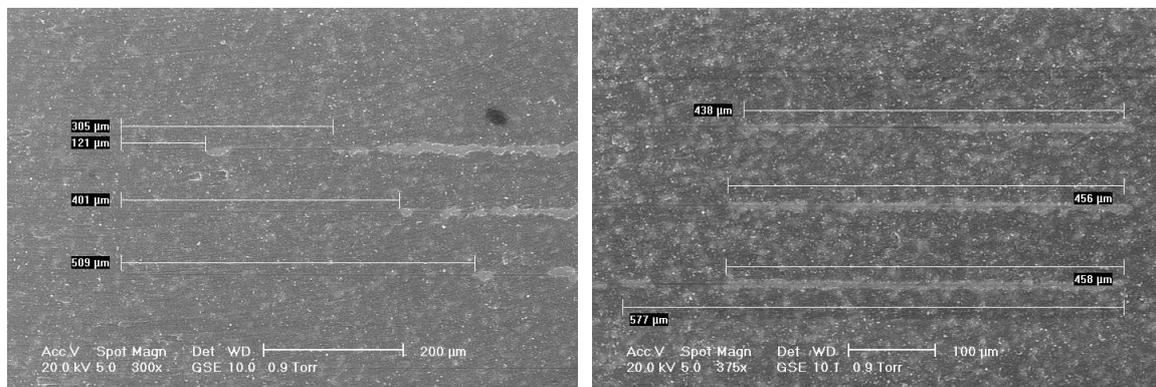


Figure 3.42 - Images MEB montrant le début d'apparition du phénomène de délamination pour les rayures réalisées sur les échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b), non implantés, soumis à la gamme de charge C_3 .

Avec l'implantation d'ions, le micromécanisme d'endommagement du revêtement évolue d'un micromécanisme fragile, caractérisé par des fissures se propageant à l'interface, vers un micromécanisme ductile, caractérisé par la présence de déformation plastique et d'accumulation de matière sur les bords du sillon sous la forme d'un bourrelet latéral. Ce phénomène est lié à l'homogénéisation de la matière, la diminution de la rugosité et de la porosité sur les revêtements après implantation ionique. De plus, l'interface entre la couche et le substrat a été modifiée au cours du traitement ionique (cf. figure 3.8). Pour la dose d'implantation d_2 , l'évolution des micromécanismes d'endommagement peut être liée à l'augmentation de raideur de la couche. En effet, si on compare ces résultats avec ceux obtenus lors des essais d'indentation, on remarque pour la dose d_2 , que l'échantillon présente les propriétés mécaniques les plus élevées. Ce caractère fragile se traduit par des sillons de faible largeur résiduelle et relativement marqués, avec ponctuellement des phénomènes de micro-coupe, en particulier sur les bords du sillon et en fin de rayure, associés à une accumulation importante de matière. Cette accumulation est en partie causée par des mises à nu du substrat au cours de l'essai de rayure [55]. Pour la dose d_3 , l'endommagement généré par le faisceau

d'ions, conduisant à une amorphisation partielle et à la densification de la couche (diminution de la porosité), explique la présence des écailles cohésives sur les bords du sillon.

Si on considère les charges normales et tangentielles F_N et F_T ainsi que la profondeur d'enfoncement sous charge, dh , en suivant la méthode décrite précédemment, nous avons tracé des graphiques comparatifs du coefficient de frottement apparent μ_{app} et la dureté à la rayure H_N . La figure 3.43 présente les valeurs de coefficient de frottement apparent obtenues pour les échantillons Ti03 et Ti04 pour les divers états d'implantation. D'après ce résultat une grande variation des valeurs de μ_{app} compris entre 0,15 et 0,45 est observée. Les faibles charges ($F_N < 5$ mN) présentent des grandes disparités dans le comportement de μ_{app} en fonction de l'échantillon analysé. Les points présents dans cette région de la figure sont influencés par les faibles volumes de matière en contact avec l'indenteur avec des valeurs de dh/R inférieures à 0,06. Au fur et à mesure que la pointe pénètre dans la couche biocéramique, un comportement plus stable apparaît. Les couches non implantées présentent une valeur moyenne de coefficient de frottement apparent de l'ordre de $0,25 \pm 0,05$ estimé pour une charge normale $F_N = 10$ mN. Cette valeur correspond à la valeur du facteur de frottement classiquement mesurée entre un indenteur en diamant et une surface métallique lors d'un essai de rayure, démontrant un contact rapide entre l'indenteur et la surface du substrat. Avec l'évolution du traitement ionique, cette valeur tend à augmenter progressivement jusqu'à atteindre une valeur maximale pour les couches implantées à la dose d_3 , de l'ordre de $0,42 \pm 0,05$ ($F_N = 10$ mN). Pour les fortes charges ($F_N > 20$ mN), plusieurs types d'évolution du facteur de frottement apparent se produisent en fonction de la dose d'implantation. Ces évolutions peuvent être corrélées aux mécanismes d'endommagement observés et décrits précédemment (délamination pour les couches non implantées ou génération des écailles pour les couches implantées à la dose d_3). Il est intéressant de souligner que cette augmentation du facteur de frottement après implantation ionique et en fonction de la dose traduit directement une augmentation de la résistance à la pénétration, observée sur les figures précédentes.

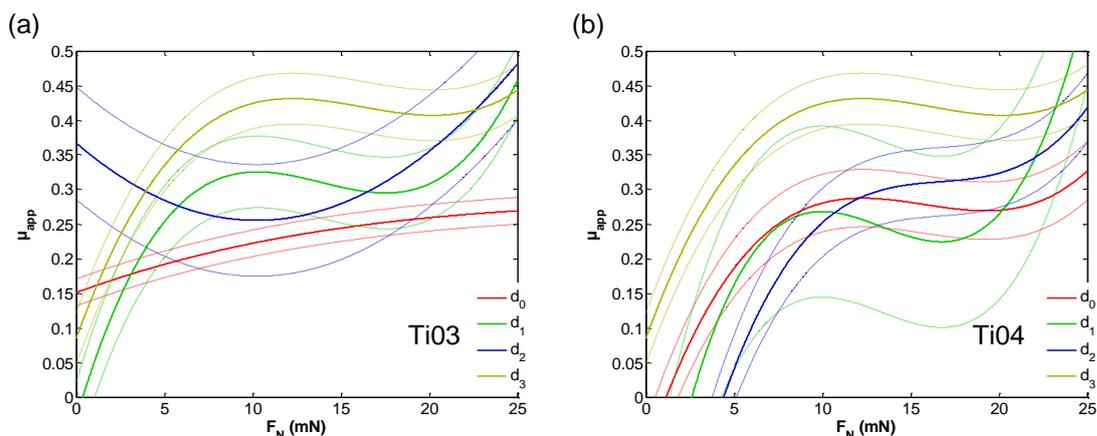


Figure 3.43 - Coefficient de frottement apparent en fonction de la charge normale appliquée dans les essais de rayure des échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b) pour toutes les conditions d'implantation ionique.

Les valeurs de la dureté rayure en projection normale H_N sont décrites sur la figure 3.44. Les observations de l'évolution de la dureté rayure sont similaires à celles réalisées pour le coefficient de frottement apparent, à la fois pour les faibles et fortes charges. Pour les couches non implantées, on observe toutefois un comportement non similaire entre les deux échantillons. La dispersion des valeurs de dureté rayure obtenues pour l'échantillon Ti04 est beaucoup plus importante que la dispersion déterminée sur le revêtement biocéramique moins épais (Ti03). Cette dispersion est en grande partie due à la topographie (cf. tableau 3.1). Le comportement de la dureté rayure est comparable aux résultats des essais de dureté statique, présentés au paragraphe 3.3.1. En considérant la gamme de charge normale comprise entre 5 mN et 20 mN, on peut noter une augmentation des valeurs de dureté rayure en fonction de la dose d'implantation.

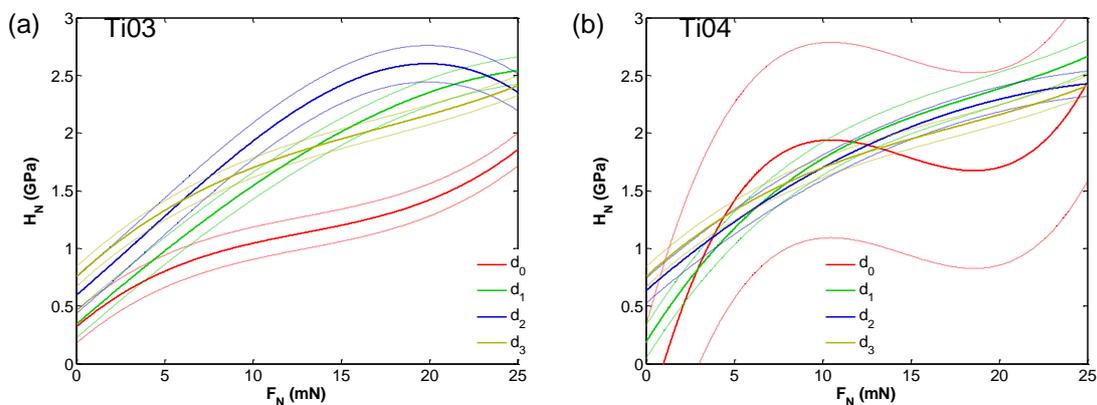


Figure 3.44 - Dureté rayure H_N en fonction de la charge normale appliquée dans les essais de rayure sur les échantillons Ti03 (a) et Ti04 (b) pour les diverses conditions d'implantation ionique.

Dans le tableau 3.4 et sur la figure 3.45, nous montrons un résumé des informations collectées au long de ce paragraphe. Dans ce tableau, deux charges de 10 et 20 mN ont été choisies pour illustrer le comportement des couches d'hydroxyapatite. À partir des données expérimentales et en utilisant les valeurs de la profondeur de contact pendant les essais de rayures, quelques paramètres ont pu être ajoutés à ce tableau, comme par exemple les rapports h/e , a/R et $V/2a$. Le rapport h/e exprime le pourcentage de l'épaisseur de la couche atteinte par indenteur et indique si les rayures sont réalisées dans les couches (rapport $h/e < 1$), à l'interface ($h/e = 1$) ou dans le substrat ($h/e > 1$). La grandeur a/R est proportionnelle à la déformation moyenne ε imposée dans le volume affecté pendant les essais de rayure, tandis que la grandeur $V/2a$ représente la vitesse de déformation moyenne $\dot{\varepsilon}$.

Tableau 3.4 - Récapitulatif des données déduites des essais de rayure avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$.

Echantillon	F_N (mN)	Dose	h/e	H_N (GPa)	μ_{app}	a/R	$V/2a$ (s^{-1})
Ti03	10	d_0	0.86 ± 0.14	1.05 ± 0.15	0.23 ± 0.04	0.40	0.100
		d_1	0.57 ± 0.07	1.55 ± 0.10	0.33 ± 0.05	0.39	0.098
		d_2	0.43 ± 0.05	1.70 ± 0.13	0.26 ± 0.08	0.34	0.085
		d_3	0.50 ± 0.04	1.90 ± 0.08	0.43 ± 0.03	0.37	0.093
	20	d_0	1.00 ± 0.14	1.40 ± 0.15	0.26 ± 0.04	0.51	0.128
		d_1	0.71 ± 0.05	2.35 ± 0.10	0.31 ± 0.05	0.44	0.110
		d_2	0.64 ± 0.04	2.60 ± 0.13	0.36 ± 0.08	0.41	0.103
		d_3	0.75 ± 0.01	2.15 ± 0.08	0.41 ± 0.03	0.45	0.113
Ti04	10	d_0	0.23 ± 0.11	1.90 ± 0.45	0.28 ± 0.04	0.35	0.088
		d_1	0.24 ± 0.03	1.75 ± 0.15	0.27 ± 0.13	0.36	0.090
		d_2	0.23 ± 0.01	1.60 ± 0.12	0.25 ± 0.05	0.35	0.088
		d_3	0.23 ± 0.01	1.60 ± 0.10	0.42 ± 0.03	0.35	0.088
	20	d_0	0.44 ± 0.11	1.70 ± 0.09	0.26 ± 0.04	0.48	0.120
		d_1	0.32 ± 0.03	2.4 ± 0.3	0.26 ± 0.13	0.41	0.103
		d_2	0.34 ± 0.01	2.25 ± 0.25	0.33 ± 0.05	0.43	0.108
		d_3	0.36 ± 0.01	2.15 ± 0.2	0.41 ± 0.03	0.44	0.110

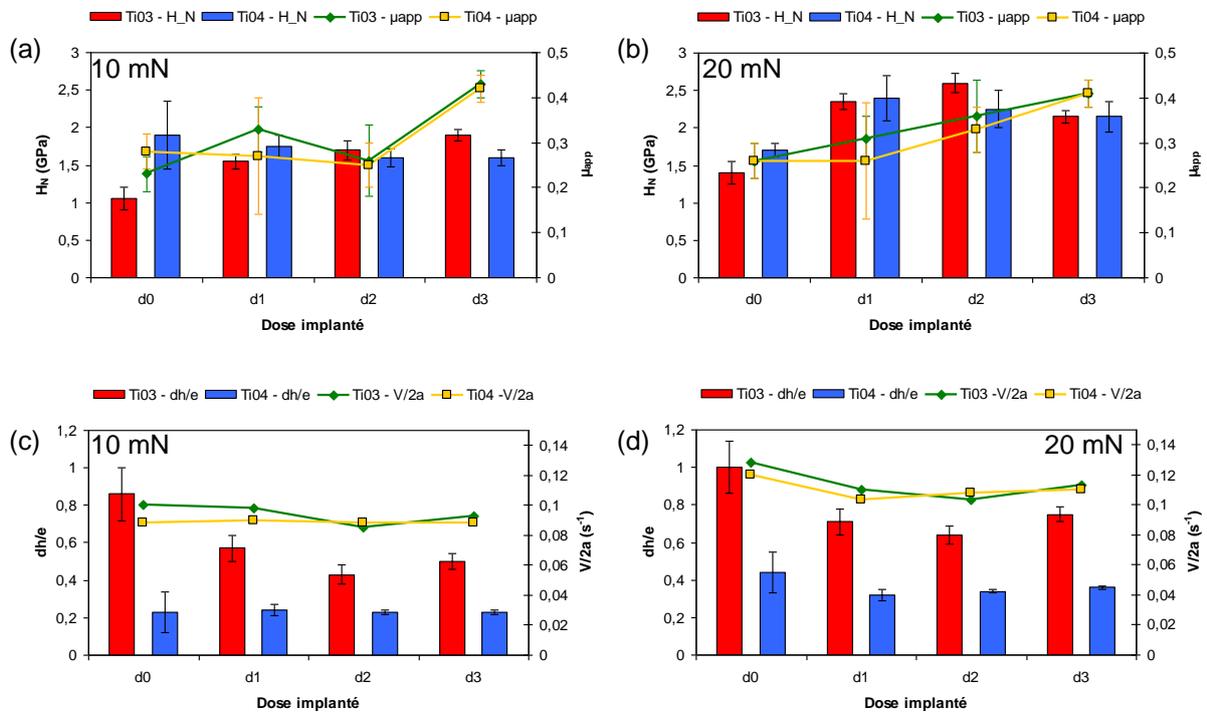


Figure 3.45 – Histogramme décrivant l'évolution des propriétés mesurées lors des essais de rayure avec l'indenteur de rayon $R = 5 \mu\text{m}$.

Pour la réalisation des essais de rayure, contrairement aux mesures des propriétés physico-chimiques ou encore aux essais d'indentation, nous avons utilisé à chaque fois une région différente. Pour mettre en évidence de façon flagrante l'amélioration des propriétés mécaniques après implantation en fonction de la dose, des essais de rayure à charge constante ($F_N = 10$ mN) ont été réalisés au niveau des frontières entre les zones implantées et non implantées. Les essais de rayure à charge constante débutent dans la zone implantée. Les résultats de ces essais obtenus pour les échantillons Ti03 et Ti04, sont décrits sur la figure 3.46. Nous montrons les profils initiaux, les profils sous charge, les points interpolés ainsi que la variation entre les profils mesurés sous charge et les profils initiaux.

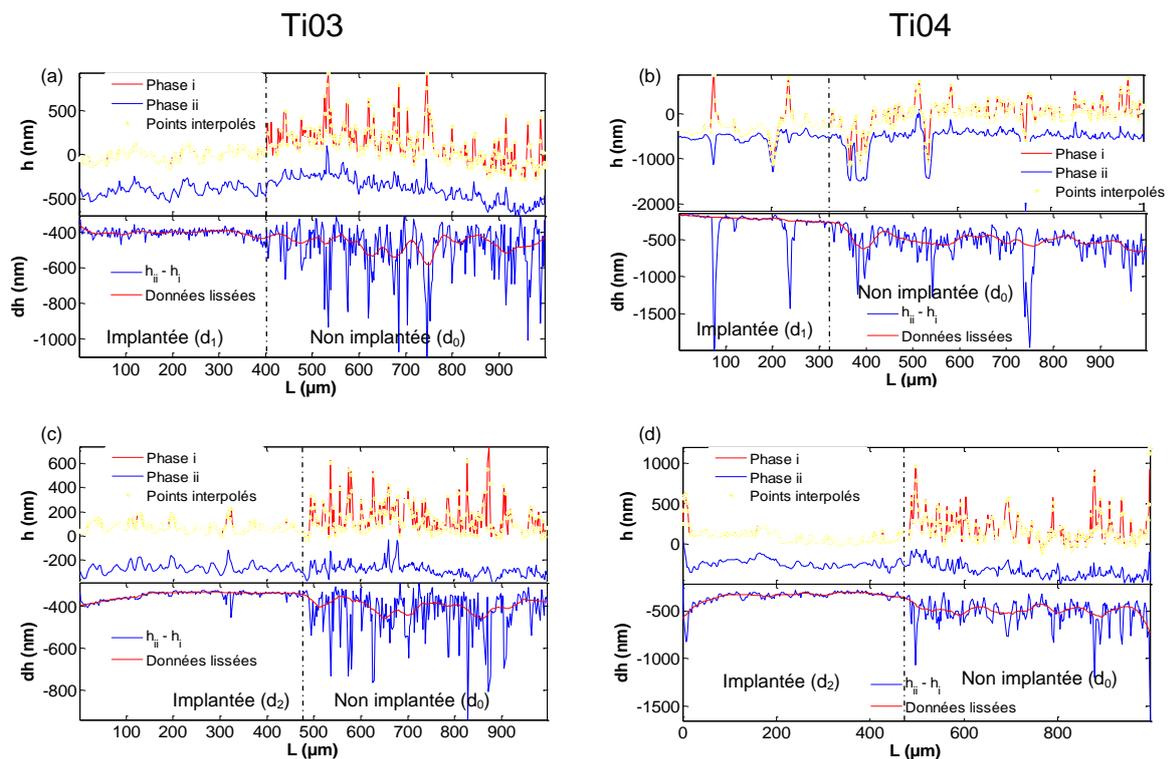


Figure 3.46 - Rayures réalisées avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5$ μm à charge constante ($F_N = 10$ mN) à la frontière entre les zones implantée aux doses d_1 et d_2 et non implantée sur les échantillons Ti03 ($e = 750$ nm) et Ti04 ($e = 1400$ nm).

Compte tenu de la rugosité initiale des échantillons, on peut remarquer dans la partie de la rayure réalisée dans la zone non implantée que le bruit est élevé. Dans les zones implantées, pour l'échantillon Ti03, la profondeur dh , déduite des phases initiale et sous charge, est approximativement la même pour les deux doses d'implantation utilisées (figure 3.46a et c), soit une profondeur $dh = 350$ nm. En revanche, malgré un signal bruité, on peut noter une différence de profondeur de pénétration dh entre les zones implantées et non implantées. La différence de profondeur dh est en moyenne d'environ 50 nm. Cette faible différence est due principalement à la topographie initiale, car la pointe sphérique est quasiment au niveau de l'interface entre le revêtement céramique et le substrat sous-jacent, avec $dh/e = 0,8$.

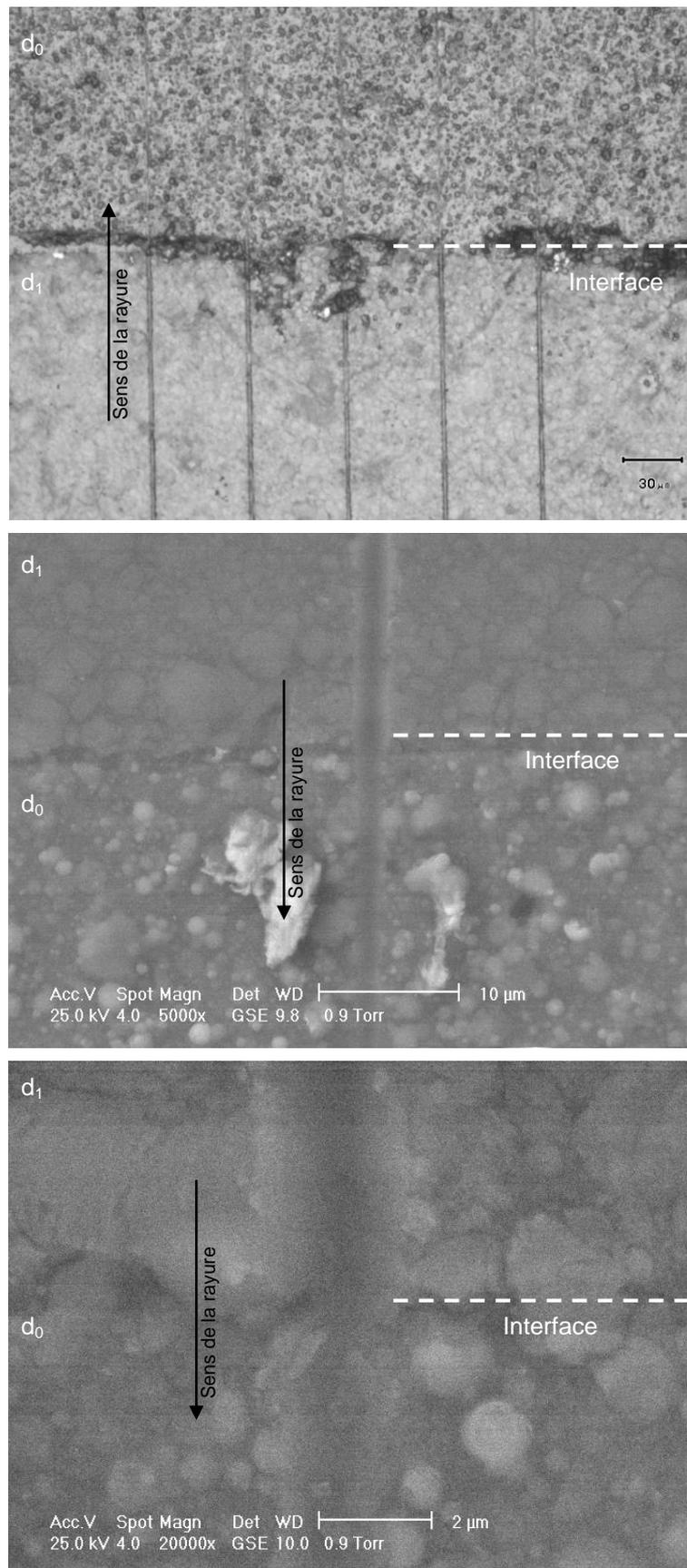


Figure 3.47 - Essais de rayures à charge constante ($F_N = 10$ mN) réalisés à la frontière entre les zones implantée à la dose d_1 et non implantée sur l'échantillon TiO_3 .

Pour l'échantillon Ti04, on observe les mêmes tendances, avec un signal bruité dans les zones non implantées et une plus faible profondeur de pénétration de l'indenteur dans les zones implantées. Les effets du traitement par implantation semblent plus importants, car les profondeurs de pénétration moyennes mesurées dans les zones implantées sont plus faibles avec $dh = 350$ nm pour la dose d_1 et pour la dose d_2 . La pénétration de l'indenteur entre les zones implantées et non implantées est donc proche en comparaison avec l'échantillon Ti03. Cette proximité des valeurs de la pénétration est directement reliée aux valeurs du rapport R_p/e similaires pour les échantillons Ti03 et Ti04 (respectivement 1,64 et 1).

La figure 3.47 illustre la différence de topographie entre la zone implantée et la zone non implantée et les rayures réalisées dans les deux zones.

b) Indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$

Nous avons adopté pour une démarche similaire avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$, avec des essais à charge variable pour mettre en évidence des transitions de comportement et des essais à charge constante au niveau des frontières entre les zones implantées et non implantées. Le traitement des données associées aux courbes force-enfoncement déduites des différents essais a été réalisé par la méthode décrite au chapitre 2, permettant la suppression de la topographie et le lissage des données. Toutefois, les essais de rayure à charge variable ont été réalisés avec les mêmes gammes de force normale, ce qui conduit à des contacts plus élastiques, du fait d'une diminution importante des pressions moyennes de contacts appliquées, et donc une forte influence de la topographie et de la microstructure en extrême surface. Compte tenu du rayon de l'indenteur, les dimensions du contact sont rapidement importantes, même aux faibles profondeurs de pénétration, ce qui amplifie les effets des irrégularités de topographie. De fait, les essais réalisés à charge variable n'ont pas pu être exploités. Par ailleurs, les contacts étant élastiques, les observations des sillons résiduels n'ont pas été possibles.

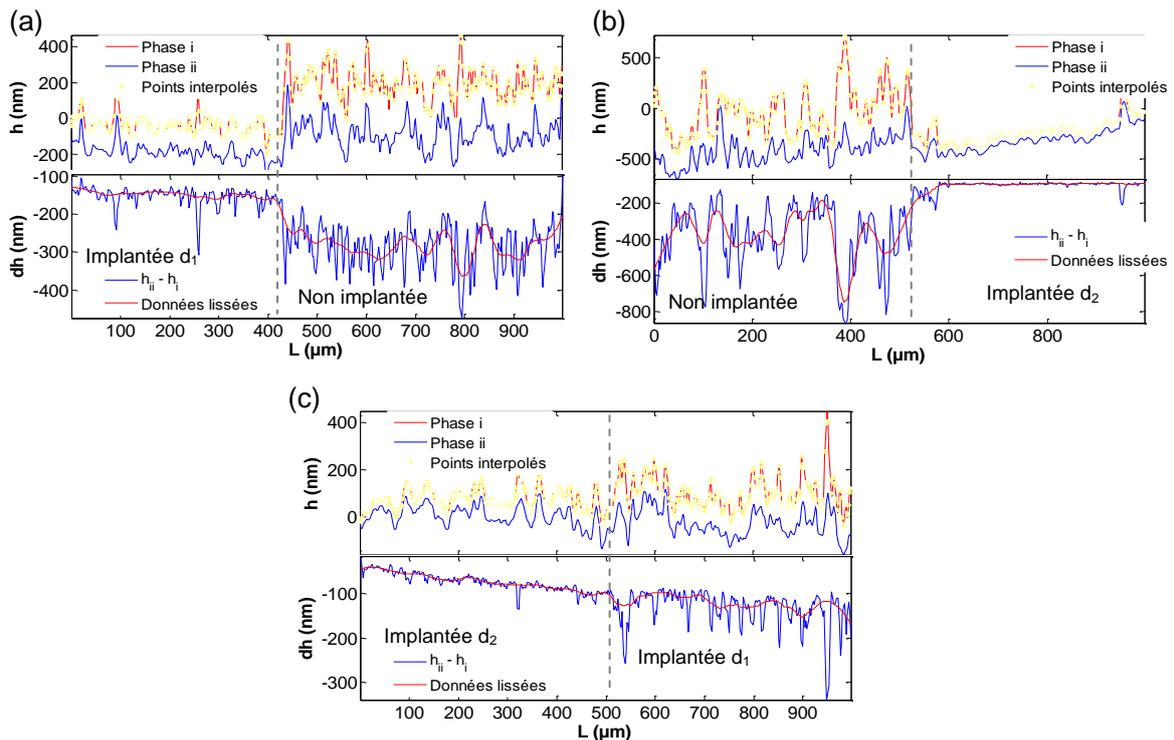


Figure 3.48 - Essais de rayure réalisés sur l'échantillon TiO3 avec un indenteur sphérique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$, à charge constante de 10 mN, dans la région limite entre deux doses d'implantation d_1 et d_2 .

Seuls les essais réalisés dans les zones frontières sont exploitables avec cet indenteur. La figure 3.48 illustre les résultats obtenus pour l'échantillon TiO3. Par rapport aux tests réalisés avec l'indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$, des essais ont été également effectués au niveau des zones frontières entre les zones implantées aux doses d_1 et d_2 . Dans cette figure, on peut observer une différence de profondeur de pénétration entre les zones implantées et non implantées pour les deux doses d_1 et d_2 de l'ordre de $200 \pm 50 \text{ nm}$ (figure 3.48, phase i), avec une profondeur moyenne constante dans la zone implantée d'environ $dh = 150 \pm 25 \text{ nm}$ pour les deux doses.

3.4. Caractérisations biologiques

L'objectif des dépôts biocéramique et des traitements précédent est de permettre la colonisation par les cellules du corps humains et ainsi assurer une plus grande durée de vie des assemblages.

3.4.1. Présentation de l'expérience

La caractérisation biologique a été réalisée en utilisant une procédure de culture in vitro en milieu biologique. Pour cela, les échantillons ont été stérilisés en utilisant un faisceau d'électrons. Nous avons utilisé des cellules humaines de type Ostéosarcome (SaOs-2). Les cellules ont été mises en culture dans un milieu de type McCoy 5A avec 10 % de sérum fœtal bovin, 100 U/ml de pénicilline et 100 $\mu\text{g/ml}$ de streptomycine. Les cellules utilisées dans cette étude, le milieu biologique et les

antibiotiques sont issus du Eurobio⁴, France. Les cellules ont été maintenues dans un incubateur à 37°C dans une atmosphère à 95 % d'humidité et 5 % de CO₂. Dans ces conditions, environ 4,0·10⁴ cellules d'ostéosarcome ont été inoculées sur la surface de chaque échantillon placé dans un des boîtes de culture cellulaire multipuits. La Figure 3.49 montre la boîte de culture utilisée.

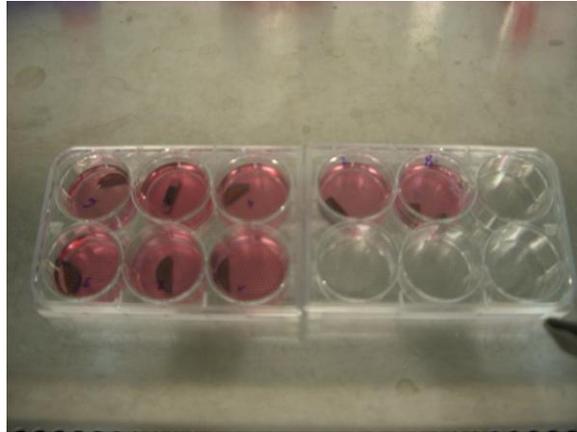


Figure 3.49 – Système utilisé pour les essais en milieu biologique des couches hydroxyapatite.

Après quatre jours de culture, les cellules fixées sur les échantillons ont été traitées par immunofluorescence. Ces cellules ont été stabilisées dans une solution de paraformaldehyde à 2 % et incubées avec de la phalloïdine-FITC (0,4 µg/ml) pendant une heure à température ambiante. Ces échantillons ont été ensuite rincés trois fois dans une solution de sérum physiologique, avant d'être plongée dans une solution contenant du DAPI (100 ng/ml) pendant 20 minutes à température ambiante, et enfin, dernière étape, rincés avec du sérum physiologique. Les échantillons ont été examinés à l'aide d'un microscope optique de marque Olympus BX 51 équipé d'un système de fluorescence.

3.4.2. Dissolution en milieu biologique

Dans cette étude, nous avons utilisé les échantillons Ti03, Ti04, Si02 et Si04. À ces échantillons, nous avons également ajouté des échantillons de titane revêtus d'une couche hydroxyapatite obtenue par électrodéposition. Cette technique de dépôt est décrite dans les références [56-58]. Ces échantillons électrodéposés ont été inclus dans l'analyse pour vérifier si les effets du traitement par implantation d'ions sont reproductibles quel que soit le procédé de dépôt utilisé pour obtenir les revêtements biocéramiques. En effet, les dépôts biocéramiques obtenus par la voie électrolytique présentent une microstructure particulière et différente de celle observée sur les revêtements obtenus par PLD [59].

⁴ <http://www.eurobio.fr/>

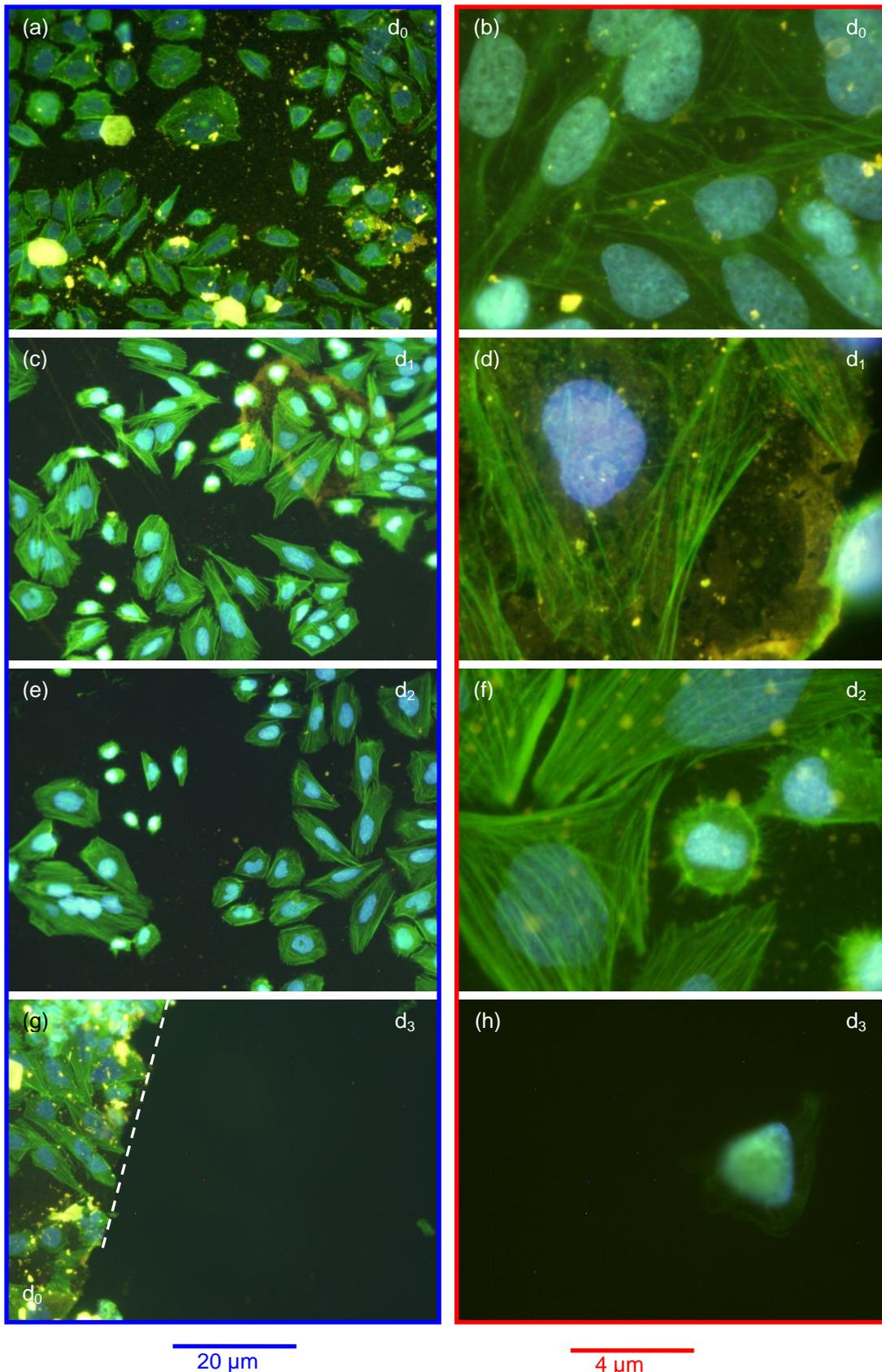


Figure 3.50 - Essais en milieu biologique pendant 4 jours de l'échantillon TiO₃ implanté en fonction de la dose d'implantation.

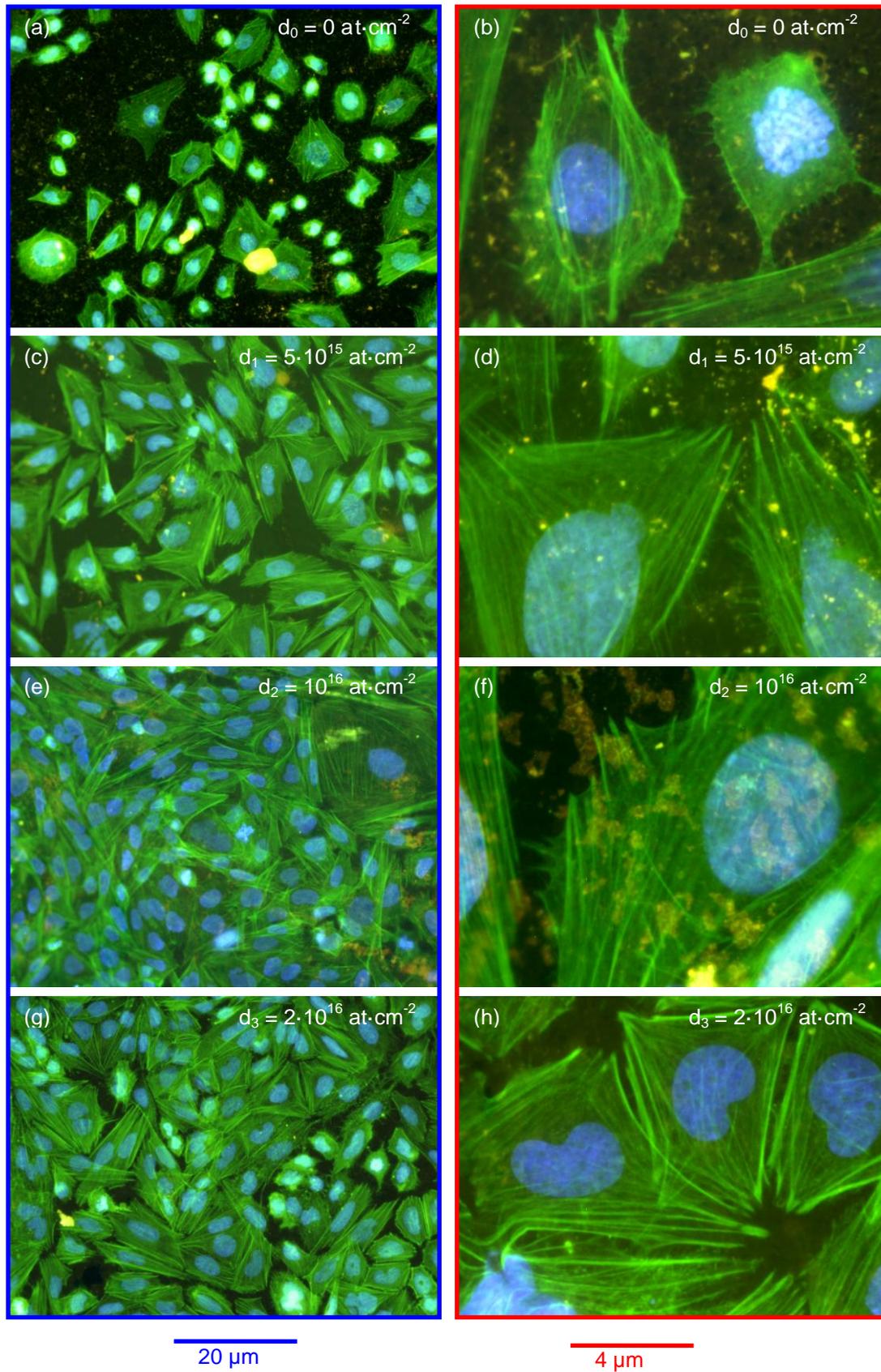


Figure 3.51 - Essais en milieu biologique pendant 4 jours de l'échantillon TiO4 implanté en fonction de la dose d'implantation.

Les revêtements homogènes sont constitués de monocristaux d'hydroxyapatite pure (croissance suivant l'axe c de la structure hexagonale), englobés dans une matrice amorphe.

Sur les figures 3.50 et 3.51, on observe les cellules présentes sur les échantillons Ti03 et Ti04 après essais de dissolution en milieu biologique pendant quatre jours. Sur ces images on observe la variation de la morphologie de cellules en fonction de la dose d'implantation ionique. On remarque la présence du noyau (en bleu), ainsi que du cytoplasme (en vert). À la surface du cytoplasme cellulaire, on observe la présence de actine, macromolécule responsable, entre autres, de l'adhésion cellulaire [60]. Ainsi, plus on observe de actine sur une cellule, plus l'ancrage de cette cellule sur la couche est fort. L'actine assure également la fonction de squelette cellulaire. Sur les figures 3.50 et 3.51, on observe les caractéristiques des cellules pour les échantillons non implantés. Malgré le grand nombre de cellules visibles sur ces images, les cellules présentent un cytoplasme peu développé. On peut aussi remarquer la quasi-absence d'actine, ce qui indique une faible adhésion des cellules concernées.

Si l'on s'intéresse maintenant aux échantillons implantés à la dose d_1 , on observe, pour l'échantillon Ti03 (Figure 3.50c et Figure 3.50d), une quantité de cellules équivalentes à celles des échantillons non implantés. Ces cellules présentent, toutefois, des cytoplasmes plus développés avec la présence d'actine. Pour cet échantillon implanté à la dose d_2 (Figure 3.50e et Figure 3.50f), le cytoplasme des cellules apparaît moins développé que sur les couches implantées à la dose d_1 , mais présentent également une quantité de actine plus importante qu'à d_0 . Sur les figures 3.50g et 3.50h, nous montrons les images des cellules développées sur les couches implantées à la dose d_3 . La ligne, qui délimite la zone non implantée de la zone implantée à la dose d_3 est visible sur la Figure 3.50g. Les cellules se développent dans la zone non implantée et leur développement s'arrête brusquement à la frontière entre les deux zones. Les cellules placées sur la couche implantée à la dose d_3 ne présentent pas une bonne croissance et les quelques cellules présentes dans cette zone, montrent une morphologie sphérique, sans déploiement du cytoplasme, et sans présence de actine.

Pour les échantillons Ti04 implantés, la caractéristique de la croissance cellulaire sur ces échantillons est meilleure que celles observées pour l'échantillon Ti03 pour toutes les doses. Sur les figures 3.51c à 3.51h, la surface occupée par les cellules est plus grande, par rapport à l'échantillon Ti03 pour les mêmes conditions d'implantation. Pour les échantillons implantés à la dose d_1 et à la dose d_3 (figure 3.51c et figure 3.51g) certaines régions ne sont pas occupées par les cellules, tandis que sur la figure 3.51e on observe que la totalité de la surface de l'échantillon est recouverte par des cellules. Les meilleurs résultats en termes de développement cellulaire et d'ancrage sont obtenus pour la dose d_2 .

Après l'essai en milieu biologique durant quatre jours, nous avons analysé la surface des revêtements par MEB et réalisé des analyses chimiques par EDX. Sur la figure 3.52, la couche non implantée est présente après l'essai de dissolution en milieu biologique, tandis que la couche implantée a disparu. Ces résultats sont en accord avec les spectres EDX décrits sur la figure 3.53. On observe la présence des raies correspondant au calcium et au phosphore pour les couches non implantées. Pour les couches implantées, seules les raies des éléments des couches intermédiaires

et du substrat sont présentes. Le phénomène de dissolution totale du revêtement biocéramique est d'autant plus important que l'épaisseur du revêtement est faible et la dose d'implantation importante.

Comme les essais de diffraction de rayons X l'ont en partie démontré, pendant le procédé de mixage ionique, une partie de la couche hydroxyapatite subit une transformation de type amorphisation. Cette amorphisation peut augmenter le taux de dissolution de l'hydroxyapatite en milieu biologique. Ambrus *et al.* [61] et Reid *et al.* [62] ont relié le taux de dissolution à la cristallinité dans le cas de matériaux minéraux massifs. Dans notre cas, l'endommagement de la couche d'hydroxyapatite généré par le bombardement ionique est approximativement le même pour les deux épaisseurs d'échantillons Ti03 et Ti04, avec une zone endommagée, et donc plus ou moins amorphe, qui s'étend depuis la surface jusqu'à une profondeur de 750 nm (épaisseur de l'échantillon Ti03). Ainsi, on peut estimer que le taux de dissolution de l'hydroxyapatite en milieu biologique est approximativement le même pour ces deux échantillons jusqu'à cette profondeur de 750 nm. Comme l'épaisseur de l'échantillon Ti04 est deux fois plus importante que l'échantillon Ti03, les cellules qui s'y développent restent plus longtemps en contact avec l'hydroxyapatite avant la dissolution totale de la couche biocéramique [63]. Une fois l'épaisseur totale dissoute pour l'échantillon Ti03, le développement des cellules présentes sur cet échantillon est liée uniquement à la présence des nutriments apportés par le milieu biologique. Dans le cas de l'échantillon Ti04, le développement se poursuit normalement avec une concentration de calcium et de phosphore, présent dans l'épaisseur résiduelle du revêtement biocéramique et la présence des nutriments du milieu biologique.

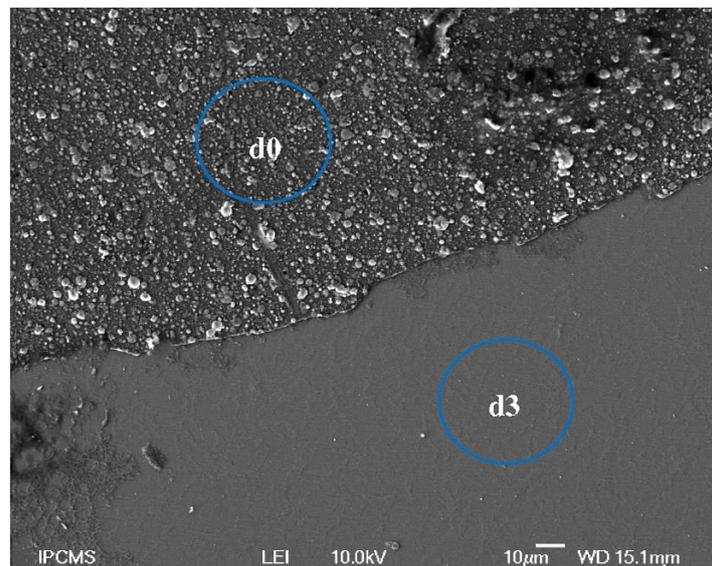


Figure 3.52 - Image MEB de l'échantillon Ti03 après essais en milieu biologique au quatrième jour.

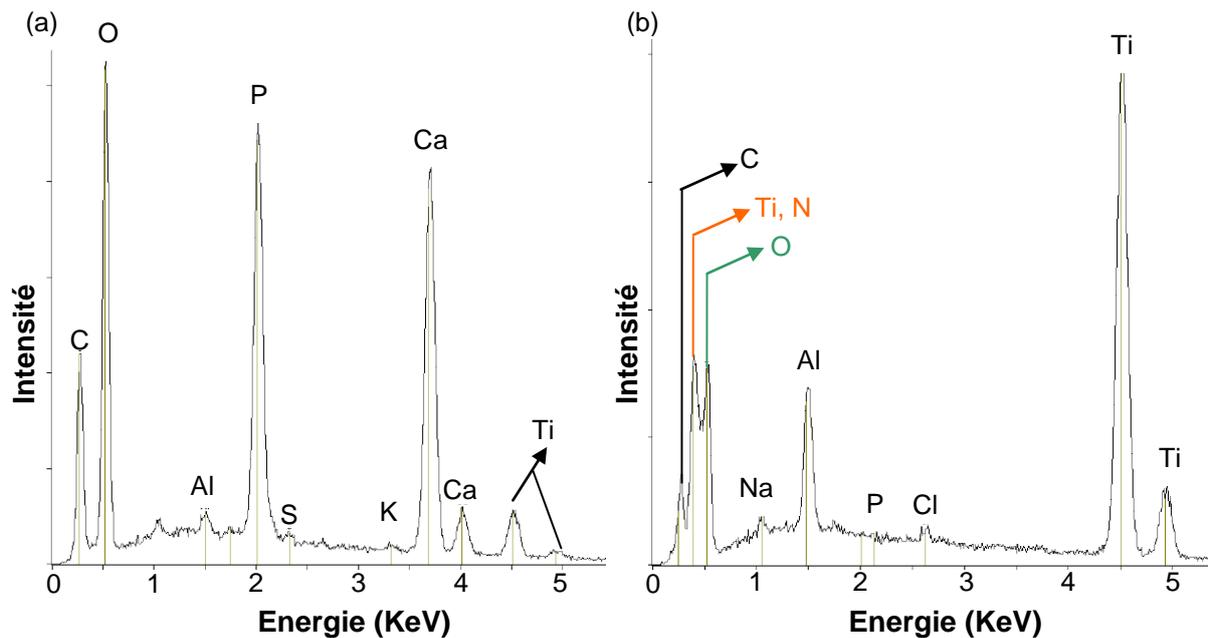


Figure 3.53 - Spectres EDX des régions non implanté (a) et implantée à la dose d_3 (b) de l'échantillon TiO_3 après essais de dissolution en milieu biologique à quatre jour.

Pour évaluer l'influence de l'énergie d'implantation sur les caractéristiques des cellules lors d'un essai de dissolution en milieu biologique à quatre jours, nous avons utilisé les échantillons SiO_2 et SiO_4 implantés à la dose d_2 , respectivement aux énergies $E = 60$ et $E = 1520$ KeV. Les résultats associés peuvent être observés sur la figure 3.54. L'échantillon non implanté (figures 3.54a et 3.54b) montre des cellules avec un cytoplasme peu développé sans présence d'actine. Ensuite, après implantation ionique à haute et à basse énergie, nous pouvons observer deux comportements distincts : (i) après implantation haute énergie, une diminution de la quantité de cellules visibles en surface (figures 3.54c et 3.54d) et (ii) à basse énergie, une augmentation de la quantité de cellules visibles en surface (figures 3.54e et 3.54f). Par ailleurs, sur la surface implantée à haute énergie les développements en nombre, en taille et en nature (présence de cytoplasme et de cytosquelette) sont moins importants que ceux observés sur les cellules présentes dans la zone non implantée. A basse énergie, la surface de l'échantillon SiO_2 implanté est complètement recouverte par des cellules, qui présentent un cytoplasme développé avec la présence d'actine.

Les revêtements des échantillons SiO_2 et SiO_4 font approximativement la moitié de l'épaisseur de l'échantillon TiO_3 (450 nm). Les énergies d'implantation utilisées permettent de positionner la gaussienne de distribution des ions (cf. Figure 3.33), soit proche de la surface de l'échantillon pour $E = 60$ KeV avec un parcours moyen $R_p = 182 \pm 62$ nm, soit complètement dans le substrat pour $E = 1520$ KeV avec un parcours moyen $R_p = 1962 \pm 173$ nm. A basse énergie, la totalité de l'endommagement généré par le procédé d'implantation ionique est concentrée sur une épaisseur de la couche qui va directement interagir avec les cellules du milieu de culture. Ainsi, les changements de cristallinité, de topographie et de densité subis par la surface traitée, se situent exclusivement en

extrême surface, d'où une interaction plus importante avec les cellules, par rapport à l'échantillon implanté à haute énergie. Pour ce dernier, les principales transformations associées au bombardement ionique (interactions particules incidentes / atomes matériau cible) sont localisées dans le substrat silicium.

Après les essais de dissolution à quatre jours, nous avons utilisé la technique EDX pour vérifier la présence de calcium et de phosphore sur la surface des échantillons. Ces résultats peuvent être observés sur la Figure 3.55. Après implantation, nous pouvons observer des traces de calcium et de phosphore, qui indiquent la présence d'une couche mince plus ou moins continue d'hydroxyapatite.

Les revêtements biocéramiques électrolytiques, d'épaisseur environ 5-7 μm , ont été utilisés pour vérifier si les effets observés sont liés au procédé de dépôt ou directement à la technique de mixage ionique. Ces revêtements électrodéposés ont été implantés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les échantillons TiO3 et TiO4. Sur la figure 3.56, les observations MEB mettent en évidence les changements de la topographie après implantation ionique. Pour l'échantillon non implanté (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**a), il est possible d'observer une structure aciculaire, composée des monocristaux d'hydroxyapatite, conduisant à une structure fibreuse non tissée [59]. Après implantation ionique, les monocristaux disparaissent et une structure plus globulaire se forme (figure 3.56b et figure 3.56c). Ce type de transformation est partiellement décrit par les travaux de Jisheng *et al.* [64], qui ont identifié cinq sources de modification significative de la topographie des surfaces implantées. La figure 3.56c montre un défaut généré par le procédé électrolytique et associé à la formation de bulles d'hydrogène, empêchant le recouvrement de la surface. Après implantation ionique, l'observation de ces défauts permet de visualiser les effets du bombardement à travers la couche biocéramique. On peut observer la formation d'une structure stratifiée et ces strates ressemblent à celles obtenues pour les revêtements obtenus par PLD.

Comme observé sur les échantillons TiO3 et TiO4, l'implantation ionique génère des transformations microstructurales du revêtement biocéramique. Tout comme les dépôts obtenus par PLD, une amorphisation partielle du revêtement peut avoir lieu. Les résultats de croissance cellulaire pour ces échantillons peuvent être observés sur la figure 3.57. Tout d'abord, pour l'échantillon non implanté, les cellules possèdent des caractéristiques similaires à celles observées sur les revêtements obtenus par PLD sans implantation. Nous pouvons toutefois noter une quantité inférieure de cellules (Figures 3.57a et 3.57b). Après traitement par implantation ionique, les caractéristiques des cellules obtenues sont optimales. Ces cellules présentent, en effet, un cytoplasme bien développé ainsi que la présence d'actine participant à la fixation des cellules sur la surface implantée.

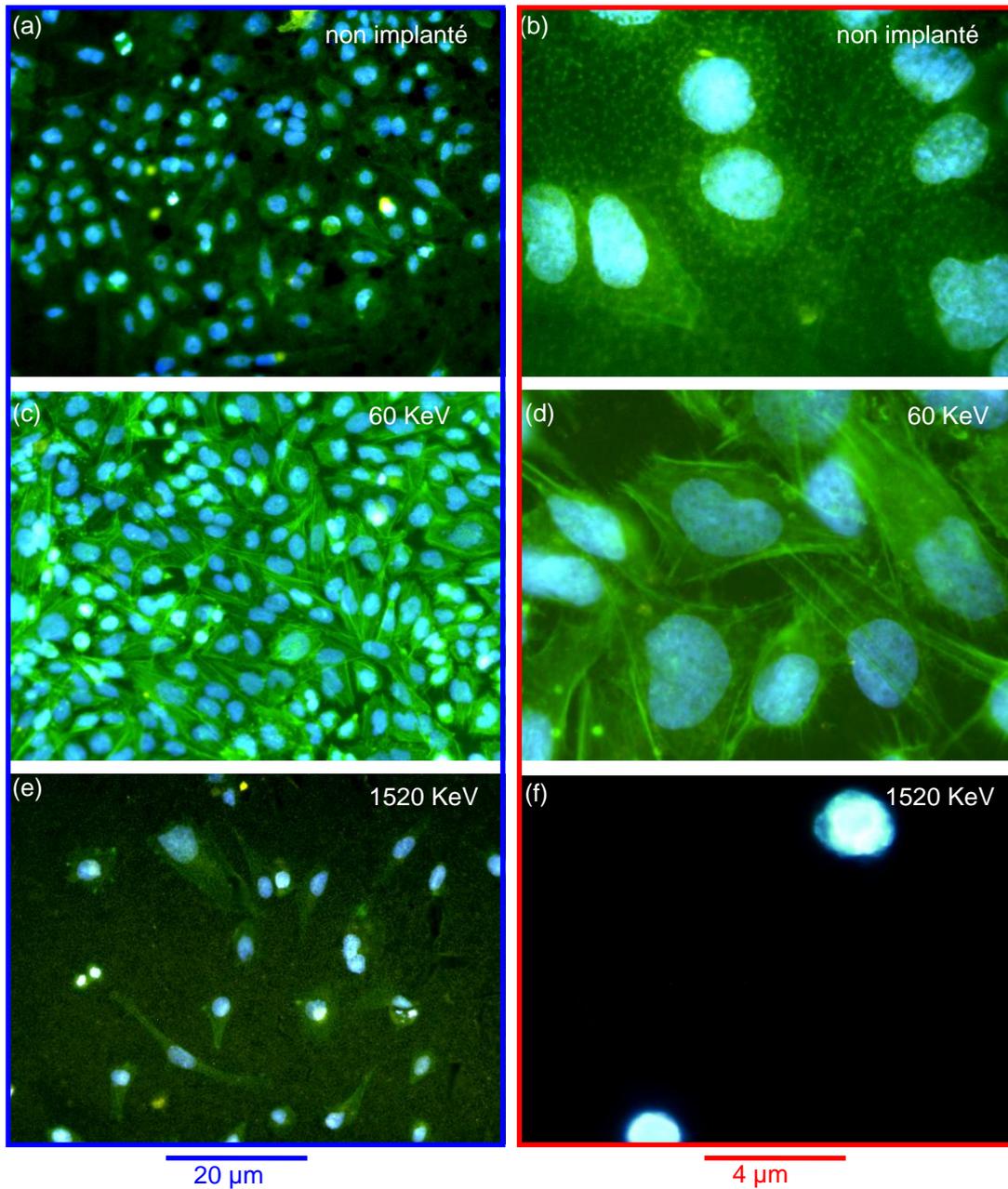


Figure 3.54 - Essais en milieu biologique à quatre jours réalisés sur l'échantillon SiO₂ non implanté (a et b) et implantés à l'azote à E = 60 KeV (c et d) et sur l'échantillon SiO₄ implanté à E = 1520 KeV (e et f).

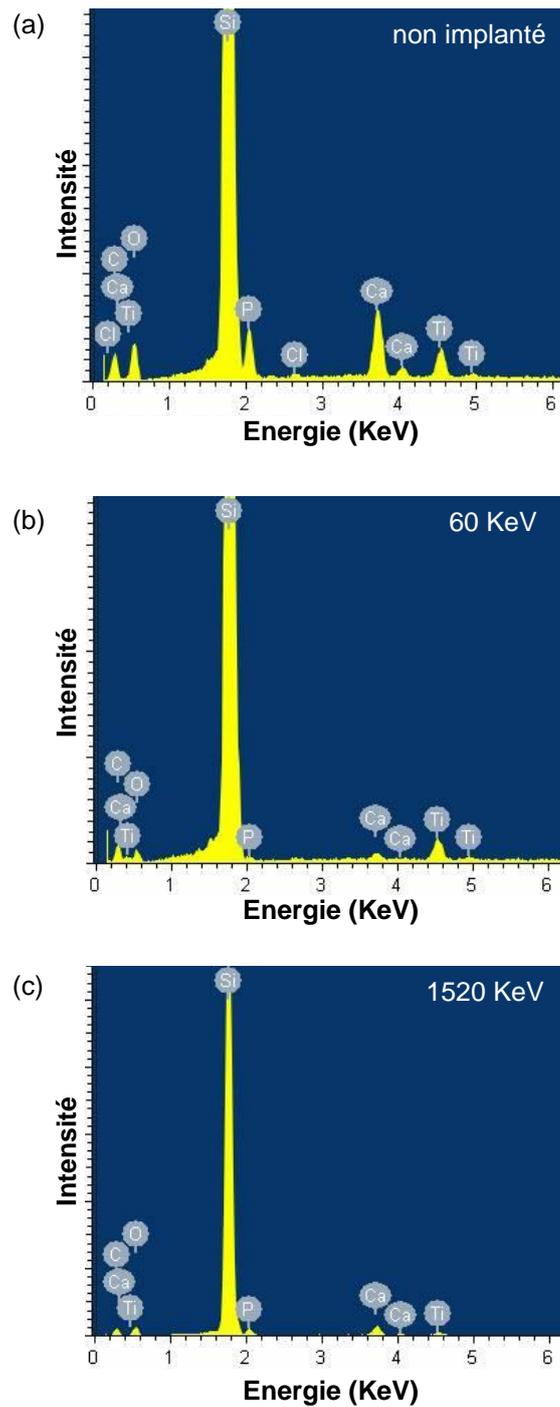


Figure 3.55 - Spectres EDX mesurés sur l'échantillon SiO₂ non implanté (a) et implanté à 60 KeV (b) et l'échantillon SiO₄ implanté à 1520 KeV (c).

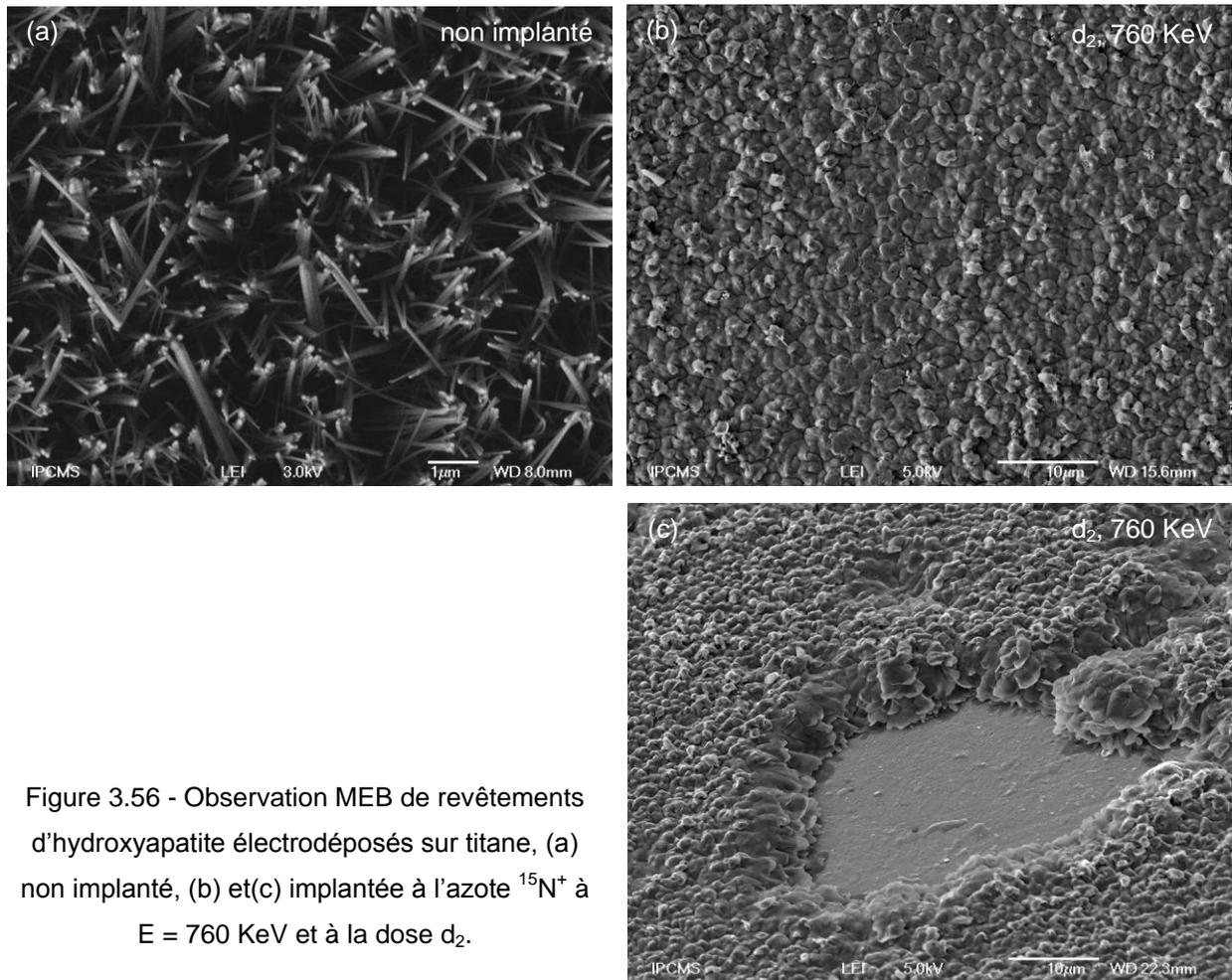


Figure 3.56 - Observation MEB de revêtements d'hydroxyapatite électrodéposés sur titane, (a) non implanté, (b) et (c) implantée à l'azote $^{15}\text{N}^+$ à $E = 760 \text{ KeV}$ et à la dose d_2 .

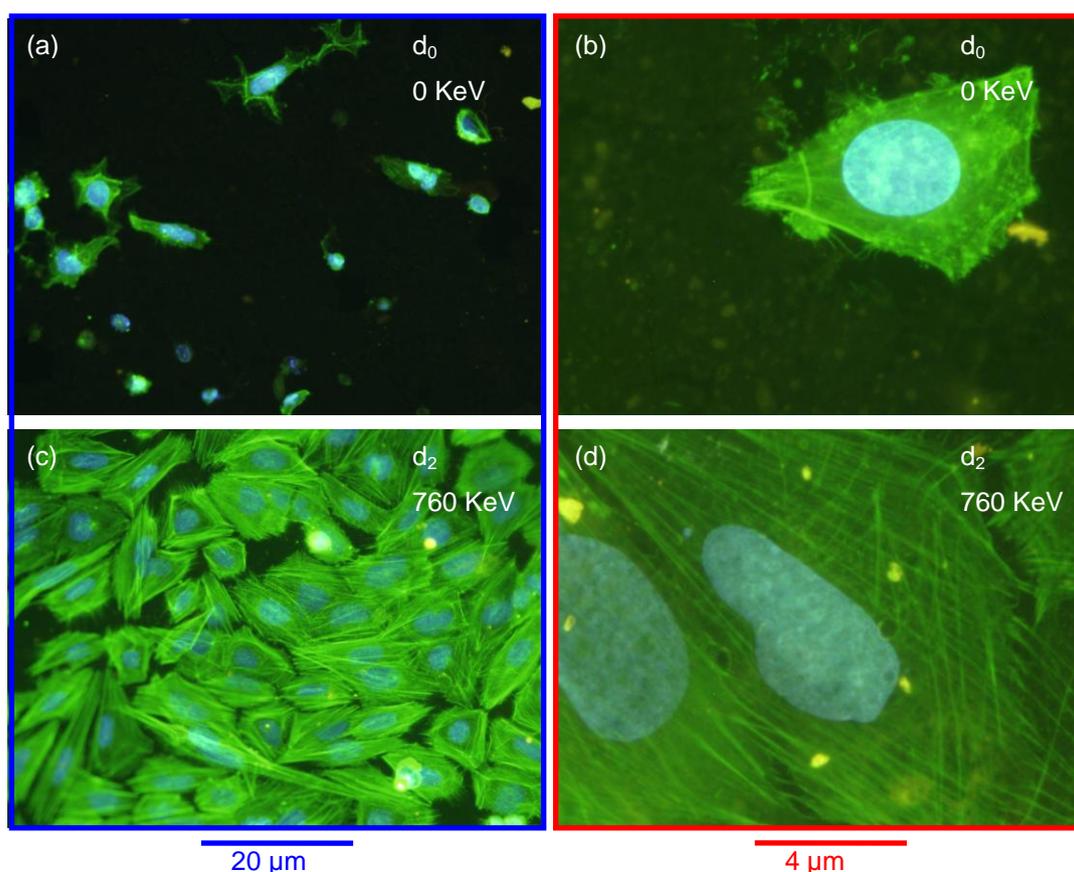


Figure 3.57 - Essais de dissolution en milieu biologique à quatre jours pour les échantillons de titane revêtus d'une couche hydroxyapatite déposées par électrodéposition, non implanté (a et b) et implanté à $E = 760 \text{ KeV}$ dose d_2 (c et d).

La présence d'hydroxyapatite après essai en milieu biologique à quatre jours a été vérifiée par analyse EDX. Ces résultats peuvent être observés sur la figure 3.58. Les échantillons non implanté et implanté présentent approximativement les mêmes spectres EDX (voir Figure 3.58a et Figure 3.58b). Pour l'échantillon implanté, on observe une réduction sensible de l'intensité des raies associées au calcium et au phosphore. Cette réduction peut être corrélée à la réduction de la quantité de ces atomes présents dans la couche biocéramique et donc à une diminution de l'épaisseur du revêtement, liée à la présence et au développement d'une quantité significative de cellules à la surface. Ces observations sont similaires à celles décrites précédemment pour les échantillons Ti03 et Ti04, qui ont démontré l'influence de l'épaisseur initiale du revêtement sur la croissance cellulaire. Cependant, une épaisseur suffisante n'est pas le garant d'un bon développement des cellules. Le traitement par implantation ionique, modifiant à la fois la topographie et la microstructure des revêtements sur une épaisseur variable et fonction des conditions d'implantations, permet la fixation initiale et le développement rapide des cellules sur la surface, entraînant une dissolution rapide de l'épaisseur traitée. Si l'épaisseur affectée par le traitement correspond à l'épaisseur totale du revêtement (cas de l'échantillon Ti03), la croissance et le développement des cellules sont ralentis. En revanche, si

l'épaisseur totale est double ($R_p/e = 0,5$, typiquement cas de l'échantillon SiO_2), le développement cellulaire se poursuit avec une dissolution plus lente de la couche biocéramique résiduelle. Ces résultats indiquent que le développement cellulaire se divise en deux étapes : (i) dissolution rapide de la couche biocéramique affectée par le traitement, favorable à l'ancrage des cellules, et (ii) dissolution lente de l'épaisseur résiduelle du revêtement (cf. Figure 3.58).

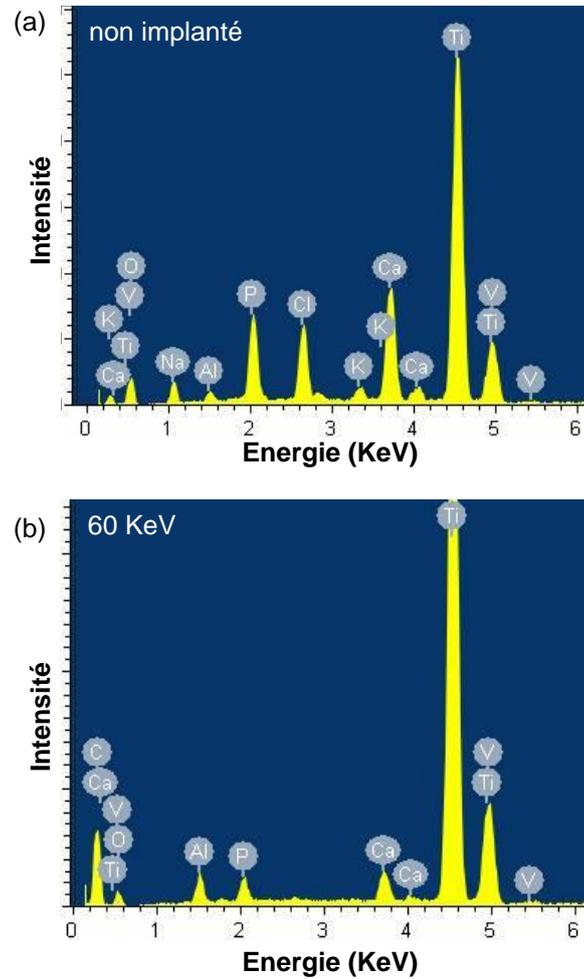


Figure 3.58 - Spectres EDX obtenus pour les échantillons de titane revêtus d'une couche hydroxyapatite déposées par électrodéposition traitements ioniques (a) non implanté et (b) implanté à $E = 760 \text{ KeV}$ dose d_2 (c).

3.5. Conclusions

Ces travaux ont permis de montrer les effets du traitement par implantation ionique sur les propriétés de revêtements biocéramiques obtenus par PLD. L'effet le plus intéressant se situe au niveau de la réactivité cellulaire. En effet, pour les différents traitements réalisés à haute, moyenne et basse énergie, les essais de dissolution indiquent clairement les effets positifs des modifications générées par le traitement d'implantation à travers l'épaisseur du revêtement. Cependant, la réactivité de la surface dépend des conditions de traitements, en particulier l'énergie en fonction de l'épaisseur du revêtement (caractérisé par le rapport R_p/e), mais aussi de la dose utilisée. La caractérisation des surfaces des revêtements Ha implantés a montré des variations de propriétés physico-chimiques (microstructure et topographie) mais aussi mécanique fonction de l'énergie et de la dose. Pour une énergie moyenne, conduisant à un rapport R_p/e proche de 1 pour des ions légers (azote), nous avons mis en évidence l'existence d'une dose limite $2 \cdot 10^{16}$ at.cm⁻², à partir de laquelle l'ensemble des propriétés du revêtement biocéramique se dégrade, en particulier les propriétés mécaniques. Pour une dose de 10^{16} at.cm⁻², nous obtenons le meilleur compromis au niveau des propriétés mécaniques et topographique. Le revêtement biocéramique ainsi traité possède un état de surface relativement lisse, après disparition des gouttelettes formées lors du dépôt, et des propriétés mécaniques élevées, avec, en première approximation, un gain en dureté et en module de l'ordre de 97,5%. Les essais de rayure montrent que le comportement mécanique du revêtement sous sollicitation dynamique est plus ductile et que les propriétés d'adhésion du revêtement ont été fortement améliorées. Il est intéressant de noter la relation entre la croissance cellulaire et cet état particulier de propriétés volumiques et/ou surfaciques. En effet, pour cette dose, nous avons observé un bon recouvrement de la surface par les cellules, traduisant une très bonne prolifération et une grande vitalité, associée au développement du squelette de chaque cellule. La grande concentration d'actine indique un accrochage fort des cellules sur le revêtement. A contrario, pour une dose supérieure, dans les mêmes conditions d'énergie, nous avons noté une forte diminution des propriétés mécaniques (avec un caractère fragile des couches) et une dégradation de la topographie (avec la formation de cavités), mais aussi en parallèle, une forte diminution de la réactivité cellulaire. L'observation des revêtements ainsi implantés montre une dissolution rapide du revêtement en milieu biologique. D'un point de vue des propriétés physico-chimiques, l'implantation ionique ne modifie pas la stoechiométrie moyenne des revêtements et la densité surfacique moyenne, pour une dose maximale de 10^{16} at.cm⁻². Pour une dose supérieure, la densité surfacique diminue du fait de l'arrachement de matière, confirmé par la variation de la topographie. De la même façon, le rapport Ca/P reste constant et indépendant de la dose, tandis que la microstructure évolue, avec une diminution de la cristallinité des revêtements, liée à des phénomènes d'amorphisation localisés. Pour la dose $2 \cdot 10^{16}$ at.cm⁻², le taux de cristallinité est le plus bas, ce qui se traduit par des vitesses de dissolution plus élevée en milieu biologique.

A dose constante (10^{16} at.cm⁻²), certains résultats obtenus sont surprenants, notamment pour des traitements à haute et basse énergie. A haute énergie ($R_p/e \gg 1$), des variations importantes de

la topographie et des propriétés mécaniques ont pu être mises en évidence. Ces dernières conduisent à une détérioration complète de la réactivité cellulaire, avec une forte diminution du nombre de cellules, et pour les cellules survivantes un développement cytosquelette limité, sans présence d'actine. En revanche, pour un traitement à basse énergie ($R_p/e < 1$), aucune modification des propriétés mécaniques structurales ou encore de topographie ne peut être clairement identifiée. Toutefois, pour cette gamme d'énergie, le développement cellulaire atteint un maximum.

Les effets de l'implantation ionique sur les couches biocéramiques ont pu également être mis en évidence sur des revêtements déposés par procédé électrolytique. Ces revêtements, possédant une microstructure radicalement différente (composée de nano-cristaux d'hydroxyapatite enchevêtrées dans une matrice amorphe), et une épaisseur supérieure à 5 μm , ont été traités par implantation à une énergie de 760 KeV, conduisant à un rapport R_p/e d'environ 0,3. Après implantation, malgré un rapport $R_p/e < 1$, des modifications importantes de la topographie et de la microstructure en extrême surface ont pu être observées. Ces modifications se traduisent par une augmentation de la réactivité cellulaire, comme décrit précédemment.

Ces différents résultats indiquent que les effets de l'implantation semblent indépendants de la microstructure initiale des revêtements, directement associée au procédé d'élaboration du revêtement. Par ailleurs, pour une dose moyenne d'environ 10^{16} at.cm^{-2} pour des ions légers comme l'azote, le paramètre important semble être l'énergie d'implantation, en valeur absolue, mais aussi en valeur rapportée à l'épaisseur du revêtement, par l'intermédiaire du paramètre normalisé R_p/e . Le traitement par implantation d'ions à énergie moyenne, comprise entre 0,5 et 1 MeV, pour des revêtements épais, avec $R_p/e < 1$, génère des modifications des propriétés de surface mais aussi des propriétés volumiques, tandis qu'un traitement à basse énergie, inférieure à 0,2 MeV, sur un revêtement mince ($R_p/e < 1$) ne modifie que les propriétés d'extrêmes surfaces. L'ensemble des outils de caractérisation mis en œuvre dans ce travail, ont permis de définir les modifications importantes de surface, notamment au niveau des changements de morphologie et de topographie, ainsi que les modifications volumiques (densité surfacique, distribution des ions, propriétés mécaniques). Les modifications des propriétés d'extrême surface, telle que la tension de surface ou encore la composition chimique sur une épaisseur de quelques nanomètres, certainement à l'origine de l'augmentation de la réactivité cellulaire observée après implantation à basse énergie, n'ont pas pu être clairement identifiées.

3.6. Référence bibliographique

1. Blind, O., et al., *Characterization of hydroxyapatite films obtained by pulsed-laser deposition on Ti and Ti-6Al-4V substrates*. Dental Materials, 2005. **21**: p. 1017–1024.
2. Bao, Q., et al., *Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films*. Applied Surface Science, 2005. **252**(5): p. 1538-1544.
3. Nelea, V., et al., *Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films on Ti-5Al-2.5Fe substrates with and without buffer layers*. Applied Surface Science, 2000. **168**(1-4): p. 127-131.
4. Martin, C., et al., *Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin layer on Ti alloys collectors with and without buffer interlayers*. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1999. **3571**: p. 333-338.
5. Clères, L., et al., *Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation*. Biomaterials, 2000. **21**.
6. Lopatin, C.M., et al., *Ion-beam densification of hydroxyapatite thin films*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1998. **145**(4): p. 522-531.
7. Nelea, V., et al., *Mechanical properties improvement of pulsed laser-deposition hydroxyapatite thin films by high energy ion-beam implantation*. Applied surface science, 2002. **186**: p. 483-489.
8. Nelea, V., et al., *Mechanical properties improvement of pulsed laser deposition hydroxyapatite thin films by high energy ion-beam implantation*. Applied Surface Science, 2002. **186**: p. 483-489.
9. Nelea, V.D., *Croissance et caractérisation des couches minces d'hydroxyapatite obtenues par la méthode de dépôt laser pulsé (PLD)*, in *Science des Matériaux*. 2002, Université Louis Pasteur - Strasbourg I: Strasbourg. p. 246.
10. Nelea, V., *Croissance et caractérisation des couches minces d'hydroxyapatite obtenues par la méthode de dépôt laser pulsé (PLD)* 2003, Université Luis Pasteur - Strasbourg 1: Strasbourg.
11. Braceras, I., et al., *Interaction of engineered surfaces with the living world: Ion implantation vs. osseointegration*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(19-20 SPEC. ISS.): p. 8091-8098.
12. Russell, S.W., et al., *The application of ion beam analysis to calcium phosphate-based biomaterials*. Journal of Biomedical Materials Research, 1996. **30**(2): p. 165-174.
13. Stoquert, J.P., J.J. Grob, and D. Muller, *Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research B*, 1993. **79**: p. 664.
14. Williams, J.S. and J.M. Poate, *Ion Implantation and Beam Processing*. 1 ed. Vol. 1. 1984, New York: Academic Press Inc. 419.
15. Pelletier, H., *Amélioration des propriétés mécaniques des alliages métalliques par implantation d'ions à haute énergie*. 2001, ULP: Strasbourg.
16. Li, X., et al., *Characterization of hydroxyapatite film with mixed interface by Ar⁺ ion beam enhanced deposition*. Biomaterials, 1997. **18**(22): p. 1487-1493.
17. Ziegler, J.F., *The Stopping and Range of Ions in Matter*. 1985. **2**(6): p. 1977-1985.
18. Ziegler, J.F., J.P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*. 1985, New York: Pergamon Press.
19. Morehead, F.F. and B.L. Crowder, *A model for the formation of amorphous Si by ion implantation*. Radiation Effects, 1970. **6**: p. 27-43.
20. Beauvillain, J., A. Claverie, and K. Akmoum, *Amorphisation d'une cible d'AsGa par des ions As*. J. Phys. III France, 1992. **2**: p. 407-414.
21. Cullity, B.D. and S.R. Stock, *Elements of x-ray diffraction*. 3 ed. ADDISON-WESLEY Metallurgy Series, ed. M. Cohen. 1956: Addison-Wesley Publishing Company Inc. 514.
22. Rey, C., et al., *Resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study of the environment of phosphate ion in the early deposits of a solid phase calcium phosphate in bone and enamel and their evolution with age: 2 Investigations in the n3 PO4 domain*. . Calcif Tissue Int, 1991. **49**: p. 383.
23. Borum, L. and O.C. Wilson Jr, *Surface modification of hydroxyapatite. Part II. Silica*. Biomaterials, 2003. **24**(21): p. 3681-3688.

24. Borum-Nicholas, L. and O.C. Wilson Jr, *Surface modification of hydroxyapatite. Part I. Dodecyl alcohol*. Biomaterials, 2003. **24**(21): p. 3671-3679.
25. Ishikawa, T., M. Wakamura, and S. Kondo, *Surface characterization of calcium hydroxyapatite by Fourier transform infrared spectroscopy*. Langmuir, 1989. **5**: p. 140.
26. Tanaka, H., et al., *Modification of calcium hydroxyapatite using alkyl phosphates*. Langmuir, 1997. **13**: p. 821-827.
27. Park, E., R.A. Condrate Sr, and D. Lee, *Infrared spectral investigation of plasma spray coated hydroxyapatite*. Materials Letters, 1998. **36**(1-4): p. 38-43.
28. Blakeslee, K.C., Journal of American Ceramics Society, 1971. **54**: p. 559.
29. Levitt, S.R. and R.A.C. Sr., American Mineral, 1970. **49**: p. 1562.
30. Levitt, S.R., *The vibrational spectroscopy and normal coordinate analysis of geological apatites*. 1969, Alfred University.
31. Koch, C.F., et al., *Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films*. Materials Science and Engineering C, 2007. **27**(3): p. 484-494.
32. Nelea, V., et al., *High-energy ion beam implantation of hydroxyapatite thin films grown on TiN and ZrO₂ inter-layers by pulsed laser deposition*. Thin Solid Films, 2004. **453-454**: p. 208-214.
33. Popescu, M.L., et al., *Biocompatibility of hydroxyl-apatite thin films obtained by pulsed laser deposition*. Reviews on Advanced Materials Science, 2004. **8**(2): p. 164-169.
34. Pelletier, H., V. Nelea, and P. Mille, *Determination of mechanical properties of pulsed laser-deposited hydroxyapatite thin film implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions, using nano indentation*. Journal of Materials Science, 2004. **39**: p. 3605-3611.
35. Pelletier, H., V. Nelea, and P. Mille, *Nano-scratch study of pulsed laser-deposited hydroxyapatite thin films implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions*. Journal of Materials Science, 2004. **39**: p. 4185-4192.
36. Pelletier, H., et al., *Mechanical properties of pulsed laser deposited hydroxyapatite thin films implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions. Part I: nanoindentation with spherical tipped indenter*. Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research, 2004. **216**(B): p. 269 - 274.
37. Pelletier, H., et al., *Mechanical properties of pulsed laser deposited hydroxyapatite thin films implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions. Part II: nanoscratch tests with spherical tipped indenter*. Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research, 2004. **216**(B): p. 275 - 280.
38. Mencik, J., et al., *Determination of elastic modulus of thin layer using nanoindentation*. Journal of Materials Research, 1997. **12**(9): p. 2475-2484.
39. Gao, H., C.H. Chiu, and J. Lee, Journal of Solids Structures, 1992. **29**: p. 2471-2492.
40. Doerner, M.F. and W.D. Nix, Journal of Materials Research, 1986. **1**: p. 601-609.
41. Bec, S., A. Tonck, and J.L. Loubet. in *Spring Meeting of the Materials Research Society*. 1993. San Francisco, USA: Mat. Res. Soc. Symp. Proc.
42. Bec, S., et al., Philosophical Magazine A, 1993. **74**(5): p. 1061 - 1072.
43. Korsunsky, A.M., et al., *On the hardness of coated systems*. Surface and Coatings Technology, 1998. **99**(1-2): p. 171-183.
44. Bhattacharya, A.K. and W.D. Nix, *Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates*. International Journal of Solids and Structures, 1988. **24**(12): p. 1287-1298.
45. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1580.
46. Herbert, E.G., et al., *On the measurement of stress-strain curves by spherical indentation*. Thin Solid Films, 2001. **398-399**: p. 331-335.
47. Fischer-Cripps, A.C., *Nanoindentation*. 2 ed. Mechanical Engineering Series. Vol. 1. 2004, New York: Springer. 197.
48. Williams, J.A., *Analytical models of scratch hardness*. Tribology International, 1996. **29**(8): p. 675-694.
49. Blau, P.J., *Simulative friction and wear testing*, in *Modern Tribology Handbook*, B. Bhushan, Editor. 2001, CRC Press: Boca Raton, Florida. p. 765.
50. Holmberg, K. and A. Matthews, *Tribological Properties of Metallic and Ceramic Coatings*, in *Modern Tribology Handbook*, B. Bhushan, Editor. 2001, CRC Press: Boca Raton, Florida. p. 775.
51. Ludema, K.C., *Friction, Wear, Lubrification*. 1 ed. Vol. 1. 1996, Boca Raton: CRC Press. 263.
52. Prakash, B., *Abrasive wear behaviour of Fe, Co and Ni based metallic glasses*. Wear, 2005. **258**(1-4): p. 217-224.

53. Subhash, G., J.E. Loukus, and S.M. Pandit, *Application of data dependent systems approach for evaluation of fracture modes during a single-grit scratching*. *Mechanics of Materials*, 2002. **34**(1): p. 25-42.
54. Ono, T. and T. Matsumura, *Influence of tool inclination on brittle fracture in glass cutting with ball end mills*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008. **202**(1-3): p. 61-69.
55. Kato, K. and K. Adachi, *Wear Mechanisms*, in *Modern Tribology Handbook*. 2001, CRC Press LLC: Boca Raton. p. 265.
56. Eliaz, N. and T.M. Sridh, *Electrocrystallization of hydroxyapatite and its dependence on solution conditions*. *Crystal Growth and Design*, 2008. **8**(11): p. 3965-3977.
57. Eliaz, N. and M. Eliyahu, *Electrochemical processes of nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium supported by real-time electrochemical atomic force microscopy*. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 2007. **80**(3): p. 621-634.
58. Eliaz, N., et al., *Electrochemical and electrophoretic deposition of hydroxyapatite for orthopaedic applications*. *Surface Engineering*, 2005. **21**(3): p. 238-242.
59. dos Santos, E.A., et al., *Oriented hydroxyapatite single crystals produced by the electrodeposition method*. *Materials Science and Engineering: B*. **169**(1-3): p. 138-144.
60. Pellenc, D., et al., *Removal of surface by-products from sintered hydroxyapatite: Effect of a chelation treatment on fibronectin adsorption and cell adhesion*. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 2006. **76**(1): p. 136-142.
61. AMBRUS, R., et al., *Amorphisation of Niflumonic Acid with Polyvinylpyrrolidone Prepared Solid Dispersion to Reach Rapid Drug Release*. *REV. CHIM*, 2007. **58**(2): p. 206 - 209.
62. Reid, I. and R. Kelly, *The use of dissolution curves to determine amorphization depths and damage ranges in silicon*. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1973. **17**(3 - 4): p. 253 - 260.
63. Goyenvalle, E., et al., *Osteointegration of femoral stem prostheses with a bilayered calcium phosphate coating*. *Biomaterials*, 2006. **27**(7): p. 1119-1128.
64. Jisheng, P., et al., *Topography formed on silver surface by Ar⁺ bombardment at different incidence angles*. *Journal of Materials Science Letters*, 1994. **13**(15): p. 1132-1135.

Chapitre 4. Analyse et discussion des résultats

4.1. Influence de l'implantation d'ions sur la topographie des couches

Les résultats concernant la topographie de la couche d'hydroxyapatite avant et après chaque étape d'implantation ont été décrits dans le chapitre 3.1. La surface des revêtements non implantés est principalement composée d'un empilement de gouttelettes, structure et topographie observées dans le cas de dépôts réalisés par PLD [1]. Nous avons observé une large distribution au niveau de la taille des gouttelettes, possédant des diamètres compris entre 1 et 3 μm , en accord avec les travaux de Wang *et al.* [2]. Ceux-ci mettent en évidence l'influence de la température du substrat pendant le dépôt PLD sur la distribution en taille des gouttelettes et donc de la topographie des surfaces des revêtements obtenus.

Après implantation ionique, nos observations indiquent clairement que les modifications de topographie de surface sont principalement liées à deux paramètres d'implantation ionique : (i) l'énergie d'accélération des ions et (ii) la dose d'implantation utilisées. L'énergie d'implantation influence la distribution des ions implantés définie par le parcours moyen R_p et par l'écart type associé à la distribution ΔR_p (cf. Chapitre 1.3). Dans notre cas (revêtements minces biocéramiques d'hydroxyapatite) les paramètres importants de l'implantation sont le positionnement et la distribution des ions rapportés à l'épaisseur de la couche biocéramique, notamment les paramètres normalisés R_p/e et $\Delta R_p/e$. L'augmentation de l'énergie d'implantation a pour effet d'augmenter à la fois le nombre de collisions et la probabilité de créer localement des cascades de collisions. La distribution du nombre de collisions est directement reliée au positionnement des ions dans le revêtement biocéramique. La région, dans laquelle le nombre de collisions atteint une valeur maximale, est donc proche du R_p . La dose d'implantation ionique conditionne, quant à elle, le nombre d'événements de collisions dans le temps. Notons que la densité de courant, est identique pour les différentes doses utilisées dans ce travail. Lors d'un traitement par implantation ionique, il est important de signaler que les modifications structurales doivent être décrites en fonction de 3 échelles distinctes : (i) l'échelle de profondeur affectée, fonction de l'énergie d'implantation, (ii) l'échelle de temps de traitement, fonction de la dose et de la densité de courant, et enfin (iii) une échelle de température, associée aux phénomènes d'élévation de température localisés sur le parcours des ions. L'échelle de température, fonction principalement de l'espèce implantée et de la fluence, est directement reliée aux deux autres échelles.

En fonction de la position du R_p , en fonction de l'épaisseur du revêtement, les phénomènes physiques liés aux collisions atomiques sont décalés, soit vers le substrat (haute énergie) soit vers la surface du revêtement (basse énergie). Ainsi, pour des valeurs d'énergie élevée, conduisant à un rapport $R_p/e \gg 1$, le maximum des collisions a lieu loin de la couche, en profondeur dans le substrat. Les phénomènes physiques associés aux collisions sont concentrés dans cette zone. Pour des énergies, conduisant à des rapports $R_p/e \approx 1$ (localisation de la distribution des ions centrée sur l'interface revêtement/substrat), les collisions et les phénomènes physiques associés sont plus

concentrés dans une zone proche de l'interface revêtement/substrat. Enfin, pour des énergies, conduisant à des rapports $R_p/e < 1$, les collisions et les phénomènes physiques associés sont situés proches de la surface du revêtement. Pour une espèce donnée, les phénomènes physiques peuvent être de deux origines en fonction des conditions de traitement par implantation ionique (énergie, dose, fluence):

- (i) **Cinétique** : due aux effets balistiques entre ions incidents et atomes du matériau cible,
- (ii) **Thermique** : Deux mécanismes principaux peuvent être avancés pour expliquer des variations de température locales dans le matériau implanté :
 - a. la théorie de la pointe thermique (*thermal spyke* en anglais) [3, 4], et
 - b. la théorie du recouvrement de cascade [5].

La théorie de la pointe thermique est fondée sur l'accumulation d'énergie très intense dans le matériau implanté, à travers les différentes interactions électrons-phonons, suivie de la décharge localisée de cette énergie au niveau du R_p . Cette décharge d'énergie localisée engendre une augmentation de la chaleur. Ce mécanisme d'augmentation de la température des échantillons implantés est plus prononcé avec l'utilisation des espèces lourdes ($Z > 18$). La théorie du recouvrement de cascade est, quant à elle, fondée sur les interactions multiples (croisement des parcours des ions adjacents), lors du croisement des parcours des ions incidents et des cascades générées, et enfin au cours du croisement des parcours de cascades générées. Le recouvrement de cascades peut créer, dans ces phases rapides de croisement, une forte libération d'énergie, conduisant à l'augmentation locale de la température. En fonction de la dose et de la fluence utilisées, l'accumulation de ces phénomènes de recouvrement de cascades peut affecter des volumes de l'ordre de quelques nm^3 , sur des durées de l'ordre de 1 ms.

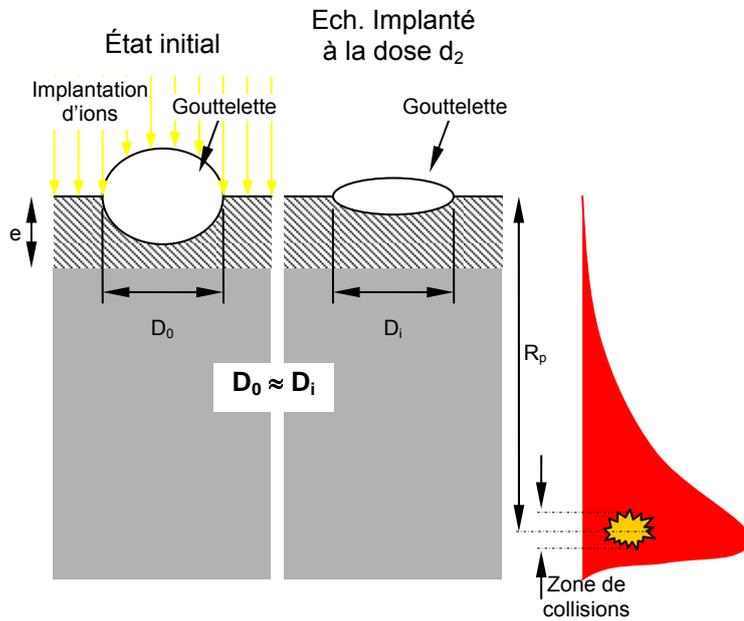
Sur la Figure 4.1, nous avons représenté un schéma récapitulant les trois conditions, décrites précédemment, avec la condition $R_p/e \gg 1$ pour l'échantillon SiO4 implanté à l'énergie 1520 KeV, la condition $R_p/e \approx 1$ pour les échantillons TiO3 et TiO4 implantés à 760 KeV et enfin la condition $R_p/e < 1$ pour l'échantillon SiO2 implanté à 60 KeV. Sur ce schéma, la distribution gaussienne d'implantation est positionnée ainsi que la région approximative, où se situe le maximum de collisions. Pour les échantillons SiO4 et SiO2 (Figure 4.1a et Figure 4.1c), nous décrivons schématiquement l'état initial de la topographie avant bombardement ionique et après implantation à la dose d_2 . En revanche, pour les échantillons TiO3 et TiO4, nous avons illustré l'état initial de la topographie et après implantation aux doses d_2 et d_3 .

Pour l'échantillon SiO4 (Figure 4.1a) il a été mis en évidence que les gouttelettes déposées sur cet échantillon ont subi uniquement un affaissement après implantation ionique (voir chapitre 3.1 et la figure 4.2). Comme la distribution des ions implantés est localisée loin de l'interface, profondément dans le substrat ($R_p/e \gg 1$), les phénomènes thermiques vont avoir lieu en profondeur, n'affectant pas la couche sous-jacente. La diminution de la rugosité observée sur cet échantillon après implantation est due exclusivement aux interactions balistiques entre les ions incidents et les atomes de la surface biocéramique (effet cinétique). Le diamètre moyen des gouttelettes reste constant avant et après implantation, avec $D_0 \approx D_1$ (voir figure 4.3), et avec une réduction significative des valeurs de la distance pic-creux. Comme illustré sur la figure 4.1a, les interactions entre les ions incidents et les

atomes du revêtement restent faibles, du fait de l'énergie élevée des particules incidentes, favorisant de ce fait des collisions de nature inélastique.

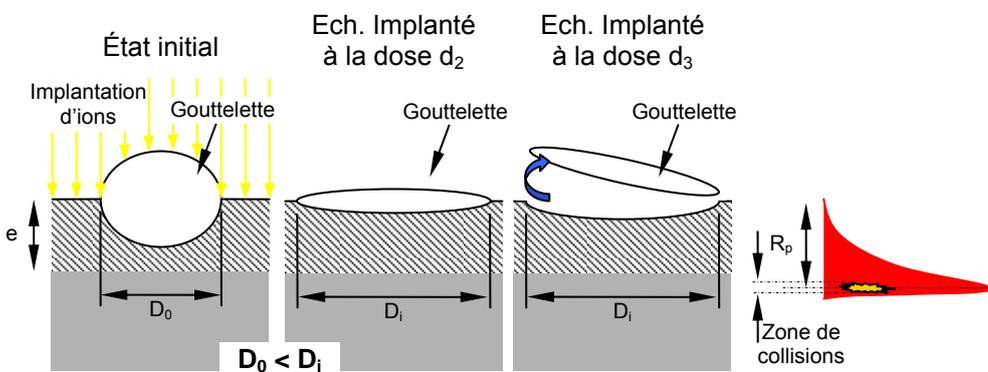
(a)

$R_p/e \gg 1$ (SiO₄) E = 1520 KeV



(b)

$R_p/e \approx 1$ (TiO₃, TiO₄) E = 760 KeV



(c)

$R_p/e < 1$ (SiO₂) E = 60 KeV

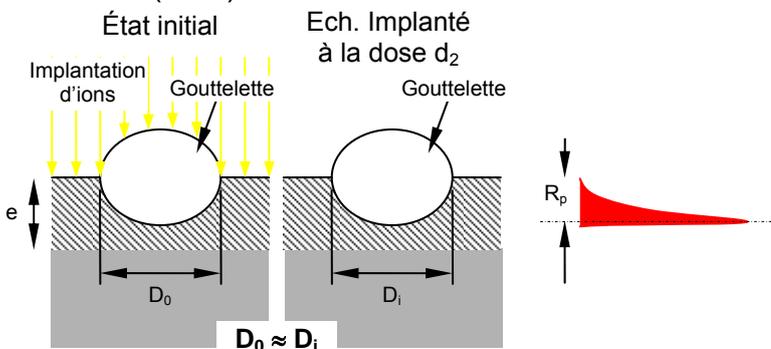


Figure 4.1 - Schéma représentant les conditions d'implantation des échantillons SiO₄ (a), TiO₃ et TiO₄ (b) et SiO₂ (c).

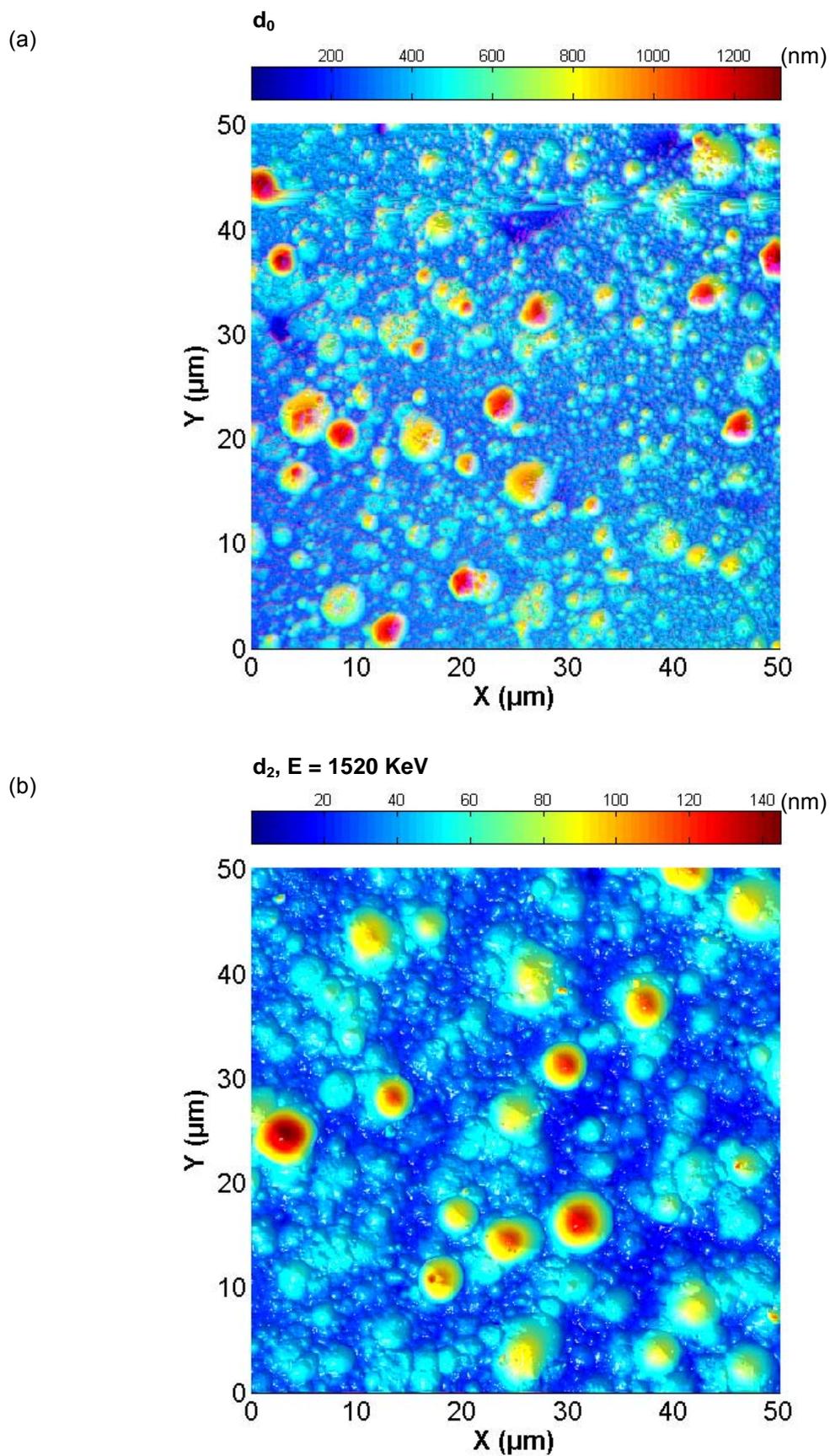


Figure 4.2 - Comparaison entre la surface de l'échantillon SiO4 (a) non implantée et (b) implantée à la dose d_2 ($E = 1520 \text{ KeV}$).

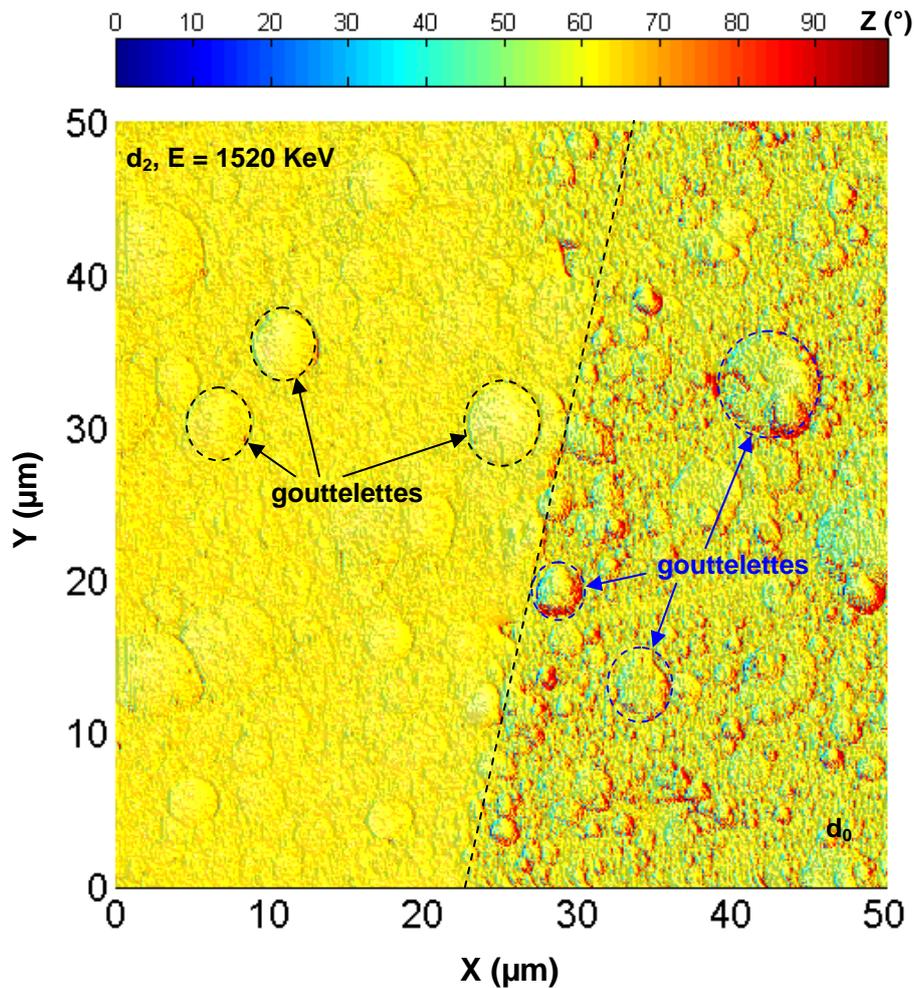


Figure 4.3 - Image de phase obtenue par AFM, à la surface de l'échantillon SiO4 au niveau de la région frontière entre les zones implantée (d_2) et non implantée (d_0).

Pour les échantillons TiO3 et TiO4 (Figure 4.1b), la distribution gaussienne des ions implantés se situe proche de l'interface entre la couche et le substrat. Cette fois, les effets balistiques sont plus prononcés que dans le cas précédent, car l'énergie des particules incidentes est plus faible ; ceci conduit à un plus grand nombre de collisions entre les ions incidents et les atomes-cible du revêtement, et donc la formation de nombreuses cascades, en particulier à la profondeur du R_p . Parallèlement, en association aux nombres de cascades générées, le revêtement biocéramique subit des phénomènes thermiques d'une façon plus prononcée. Ces échauffements localisés, mais aussi les phénomènes balistiques de l'implantation ont pour conséquence, dans un premier temps, l'affaissement des gouttelettes, puis l'augmentation du diamètre moyen des gouttelettes affaissées après implantation à la dose d_2 . Les observations MEB et AFM présentées au chapitre 3 ont montré également une forte modification de la topographie et de la microstructure en extrême surface. A partir de la dose d_3 , certaines gouttelettes sont, sous irradiation, arrachées partiellement du revêtement voire complètement.

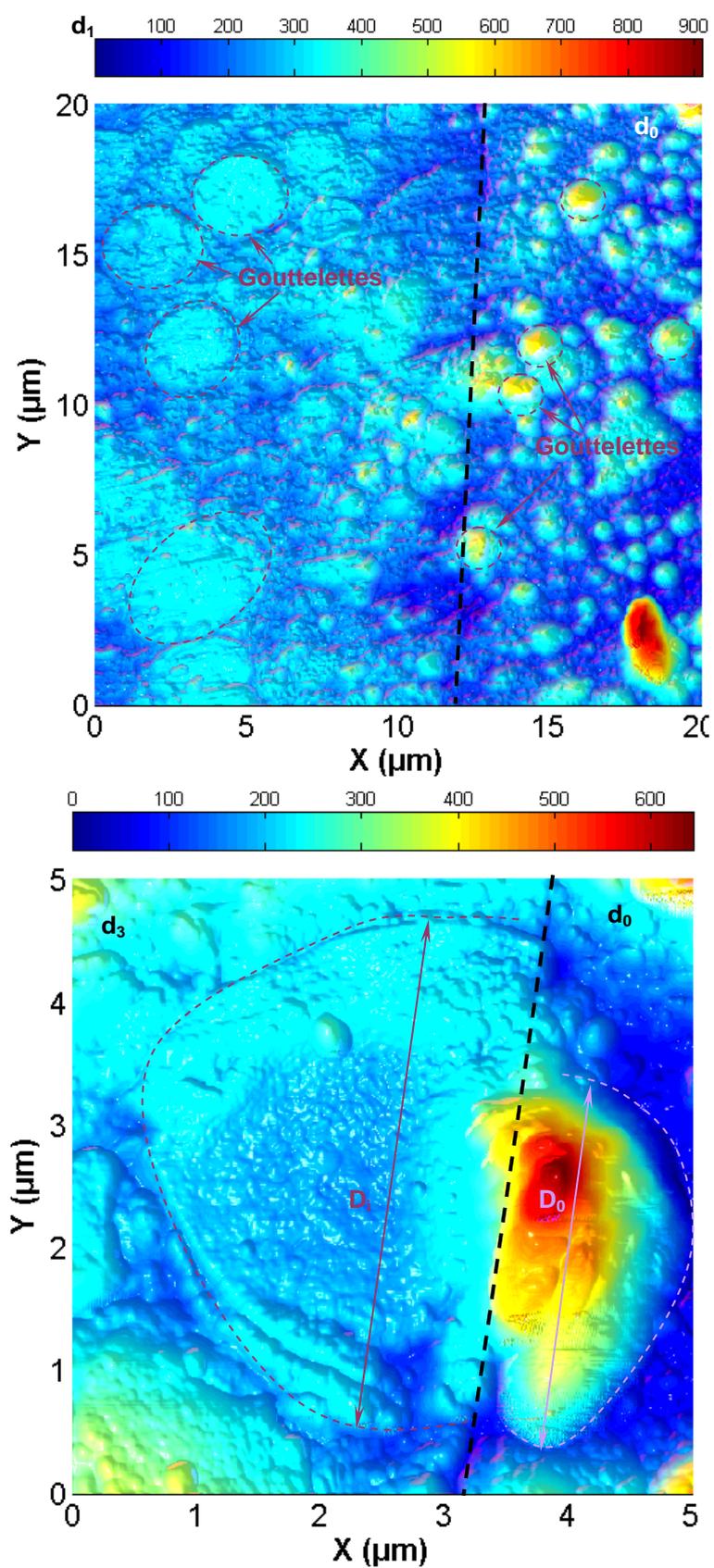


Figure 4.4 - Comparaison entre le diamètre moyen des gouttelettes pour l'échantillon Ti04 (a) avant et après implantation ionique à la dose d_1 et (b) gouttelette arrachée à la dose d_3 .

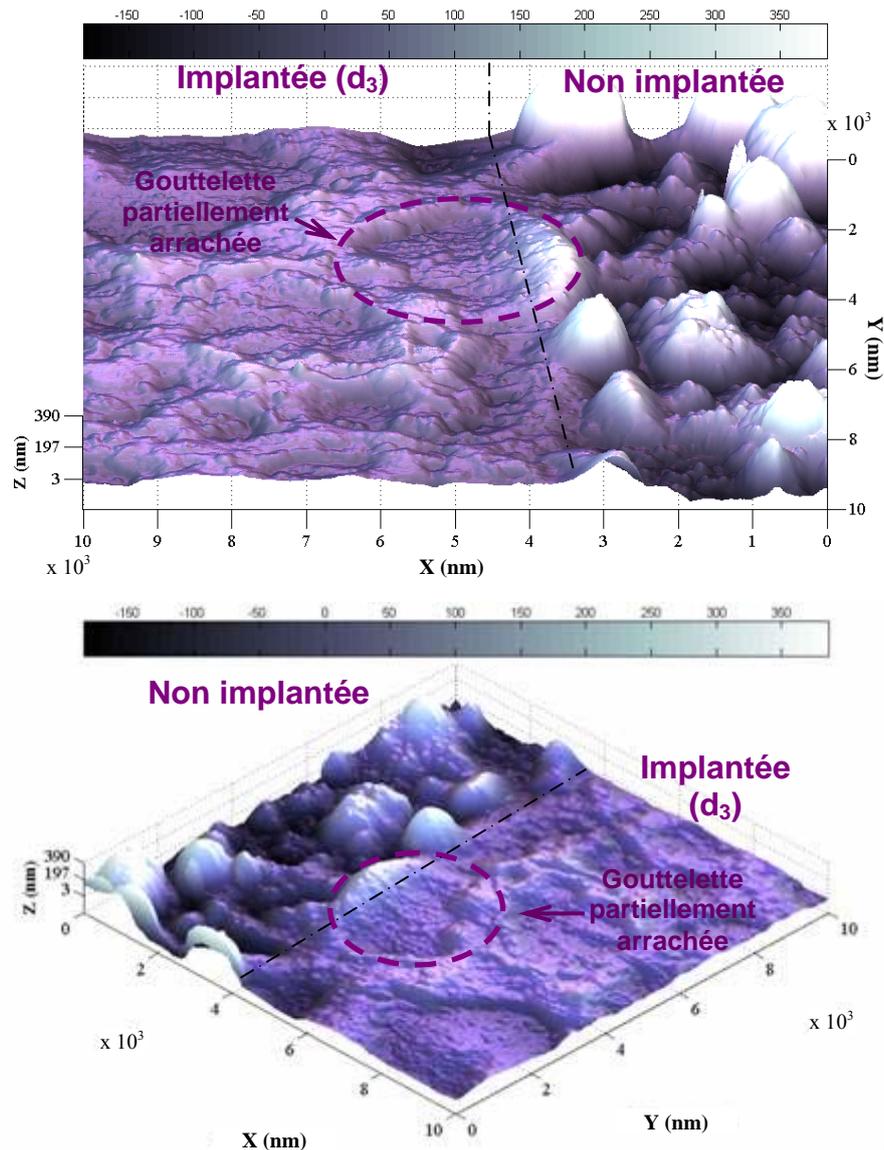


Figure 4.5 - Images obtenue par AFM de la région frontière entre les zones implantée et non implantée de l'échantillon TiO₃ à la dose d₃.

Les échauffements localisés et l'accumulation de ces points d'échauffement dans le temps et dans l'épaisseur du revêtement, plus ou moins important en fonction des conditions de traitement (densité de courant, dose) doivent conduire à une augmentation globale de la température dans le revêtement et à l'interface entre le revêtement et le substrat. Malgré le système de refroidissement cryogénique, maintenant la température du substrat titane à une température comprise entre -150°C et -50°C (température en fin de traitement à la dose d₃) au cours du traitement d'implantation, la température moyenne de la surface de l'échantillon doit atteindre au maximum 50°C. Or, à cette température, l'hydroxyapatite est stable (aucune modification de la microstructure ou de la topographie). L'élévation de température localisée, liée aux phénomènes de collisions ou les collisions elles-mêmes, doivent permettre une relaxation des contraintes résiduelles, de la partie dense du revêtement biocéramique, d'une part dans l'épaisseur de la couche et d'autre part à l'interface entre le revêtement et le substrat. La relaxation des contraintes peut donc expliquer en partie l'augmentation

de la taille des gouttelettes affaissées (faible dose) et l'arrachement des gouttelettes à plus forte dose, donc pour des temps de traitement plus longs.

Pour les échantillons SiO₂ (Figure 4.1c), correspondant au cas $R_p/e < 1$, la distribution gaussienne de des ions implantés est localisée en extrême surface, conduisant à une légère modification de la topographie. Aucune modification de forme et de dimensions des gouttelettes n'est observée après le traitement ionique à basse énergie. La quantité de collisions est faible par rapport aux deux cas précédents, limitant de fait les effets thermiques du traitement (recouvrement de cascades) et à ces niveaux d'énergie, les faibles interactions entre les atomes incidents et les atomes cible du revêtement limitent les effets balistiques du traitement (collisions de nature inélastique, mais avec des niveaux d'énergie échangée faible).

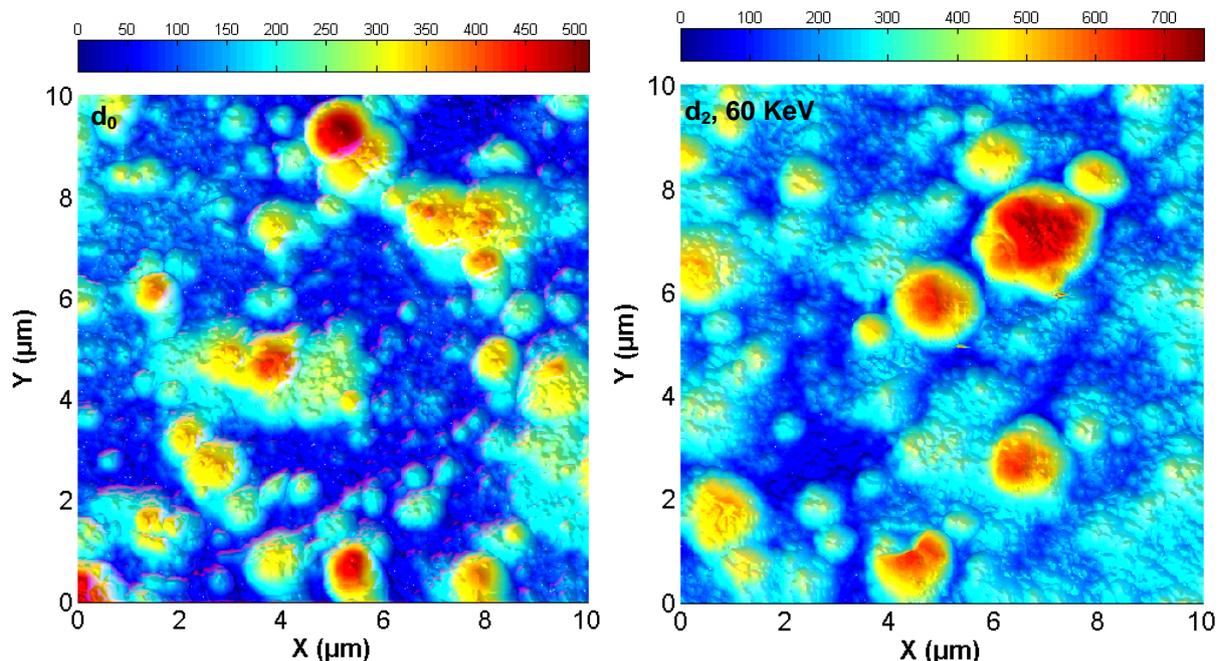


Figure 4.6 - Images AFM décrivant le faible affaissement et la faible variation du diamètre moyen des gouttelettes sur l'échantillon SiO₂.

Les résultats sont en accord avec ceux montrés par les travaux de van Dillen *et al.* [6] qui ont étudié les changements de morphologie de nano sphères de silice colloïdale, de sulfate de zinc et d'oxyde de titane après implantation sous différentes conditions d'énergie et de température, pour plusieurs espèces ionisées. Dans leurs essais, les nano particules ont été fixées sur un support plan avant d'être irradiées. De fait, les nano-particules, sous forme de gouttes sphériques, sont libres de se déformer, sans réelle interaction avec la surface sur laquelle elles sont déposées. En utilisant des ions ¹⁹⁷Au, ces auteurs ont fait varier l'énergie d'implantation de 2 à 16 MeV pour des faibles doses d'implantation d'environ 10^{15} at·cm⁻². Pour une dose de $1,1 \cdot 10^{15}$ at·cm⁻², ils ont observé un changement de diamètre d'un facteur 4,7 fois par rapport au diamètre initial des nano sphères. Après implantation, les nanoparticules déposées sur la surface irradiée deviennent, progressivement, de forme elliptique. Dans leur cas, l'utilisation d'ions beaucoup plus lourds conduit à un échauffement localisé élevé ainsi que des taux d'amorphisation beaucoup plus importants. Par ailleurs, ces essais à

hautes énergies ont été réalisés sans l'utilisation d'un système de refroidissement qui garantit une température basse de la surface irradiée. Ces déformations anisotropiques sont d'après van Dillen *et al.* [6] directement reliées à des phénomènes de pointe thermique. Les phénomènes de déformation plastique anisotrope ont été également observés à plus basses énergies (300 KeV) et à des températures comprises entre 85 et 380 K [7]. Dans le cas de ces implantations, encore une fois, un ion plus lourd (^{131}Xe) que ceux utilisés dans nos travaux, a été utilisé. Dans ces conditions, le traitement par implantation conduit aussi à une augmentation de 43 % du diamètre nominal des gouttelettes pour une dose de 10^{15} at $\cdot\text{cm}^{-2}$. Ils concluent que les phénomènes de déformation observée étaient en accord avec des modèles d'une pointe thermique viscoélastique utilisée pour décrire des déformations anisotropes. Ces travaux indiquent clairement que sous bombardement ionique, des déformations plastiques anisotropes peuvent avoir lieu sous certaines conditions de traitement fonction de l'espèce implantée et des propriétés (densité) du matériau cible. Ces déformations peuvent être mises en évidence dans le cas de surfaces constituées de particules ou de gouttelettes plus ou moins libres, par des variations importantes de forme. Ces effets sont directement associés à des phénomènes thermiques localisés et sont indépendants de la température moyenne du substrat.

4.2. Influence de l'implantation sur les propriétés physico-chimiques

Les changements de propriétés physico-chimiques des couches d'hydroxyapatite après implantation ont été évalués par différentes techniques de caractérisation de surface et les principaux résultats associés sont décrits dans le chapitre 3. Avant implantation, les couches utilisées sont par nature complexe avec la présence d'hétérogénéités, associées à des distributions de matière et de pores complexes, conduisant à des variations locales de densité, une rugosité élevée de la surface et une épaisseur non uniforme. Cette microstructure spécifique n'est pas adaptée aux hypothèses utilisées dans le cadre des simulations de type Monte Carlo du logiciel SRIM ®.

Les modifications de la cristallinité de la couche ont été évaluées par diffraction des rayons X en incidence rasante. Les couches après dépôt PLD présentent un degré de cristallinité élevé avec l'apparition de la raie principale de l'hydroxyapatite à 32° . Ces résultats sont en accord avec les travaux décrits par Nelea *et al.* [8-10] qui ont démontré la présence d'une raie principale de diffraction à 32° associés à la famille de plans $\langle 211 \rangle$ après dépôt. Après implantation ionique, deux phénomènes ont lieu, simultanément : (i) une amorphisation d'une partie de la couche due aux phénomènes de cinétiques des collisions atomiques entre les atomes incidents et les atomes cible (diminution des intensités des raies de diffraction associée à l'apparition d'un fond amorphe) ; et (ii) des réarrangements atomiques dus à des échauffements localisés du matériau implanté (augmentation de taille des cristallites). Dans notre cas, un système de refroidissement a été employé limitant les phénomènes de réarrangements atomiques (ii). Les résultats de diffraction des rayons X en incidence rasante obtenus par Nelea [11] sur des systèmes similaires après implantation d'ions, n'indiquent aucune modification de la cristallinité des couches. D'après ces travaux, la modification de la cristallinité des couches ne peut survenir qu'en profondeur au niveau du R_p , et donc cette

amorphisation n'est pas détectable par la méthode de diffraction des rayons X. Toutefois, Lopatin et al. [12] en revanche en travaillant sur des systèmes déposés par procédé Sol-gel identifient un certain degré d'amorphisation des couches après l'implantation ionique.

La technique RBS utilisée dans ce travail a permis d'obtenir les valeurs de densité surfacique, ρ_s . Ces mesures ont montré que la densité surfacique est constante en fonction de la dose d'implantation, et confirment que le niveau d'arrachement de matière par rétrodiffusion est faible voire nul pour les énergies d'implantation utilisées. En plus, comme la dose maximale implantée est faible ($2 \cdot 10^{16}$ at·cm⁻²), les changements locaux de concentration ou de stœchiométrie ne sont pas mesurables. Par ailleurs, la technique RBS, associée aux observations par microscopie électronique (MEB) a permis de déterminer les valeurs de densité volumique des couches non implantées avec $\rho_v = 2,3$ g·cm⁻². Les résultats des spectres RBS sont influencés par la topographie. L'évolution de la topographie modifie le parcours moyen et la distribution dans la couche des ions hélium utilisés lors des mesures RBS. Enfin, nous avons pu déterminer les rapports de concentration Ca/P en profondeur, avec un rapport Ca/P = 1,67 indépendant des conditions d'implantation utilisées (dose, énergie). Cette valeur a été confirmée par les résultats obtenus à l'aide de la technique EDS.

Malgré la complexité des couches biocéramiques étudiées, les spectres NRA ont démontré que les simulations SRIM® conduisent à des résultats utilisables pour prévoir la distribution des ions implantés. La comparaison entre les distributions déduites des mesures expérimentales par NRA et celles déduites des simulations SRIM ® montre de faibles écarts à la fois au niveau de la détermination du parcours moyen et de la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne. Toutefois, quelques différences peuvent être notées. Nous avons pu, en effet, observer pour les différentes doses la présence de queues de diffusion sur les distributions, démontrant une migration des atomes implantés en direction de la surface. Ce phénomène de diffusion démontre clairement qu'une élévation locale de la température a eu lieu. Il est intéressant de noter que les phénomènes de diffusion ne sont pas symétriques par rapport à la distribution des ions implantés et que le mécanisme survient uniquement en direction de la surface, c'est-à-dire dans la zone fortement perturbée par le bombardement ionique, en présence de défauts de type lacunaire, favorisant les mécanismes de diffusion. Dans le cas où la distribution des ions est localisée au niveau de l'interface, une différence importante de coefficient de diffusion de l'azote de part et d'autre de la distribution gaussienne d'implantation peut également justifier une diffusion non symétrique. Enfin, les élévations de température localisées durant le traitement ionique modifient également l'état de contraintes résiduelles. Cette relaxation des contraintes dans l'épaisseur du revêtement peut également participer au phénomène de diffusion en direction de la surface.

4.3. Influence de l'implantation ionique sur les propriétés mécaniques

4.3.1. Estimation du module d'élasticité et de la dureté des couches à partir des indentations Berkovich :

Tout d'abord, avant de traiter les résultats expérimentaux concernant les couches d'hydroxyapatite et déduire les propriétés intrinsèques des revêtements biocéramiques avant et après traitement par implantation ionique, une évaluation des propriétés mécaniques des systèmes composés par le substrat titane, la couche d'oxyde TiO_2 , qui se forme durant le traitement thermique de recristallisation sous vapeur d'eau (cf. chapitre 2.1.2), et la couche barrière de TiN est nécessaire. En effet, l'analyse des spectres RBS, réalisée au chapitre 3.2.1, a démontré clairement la présence d'une couche d'oxyde à la surface du titane, sous la couche barrière TiN (figure 4.7).

Sur la Figure 4.8, nous présentons les courbes associées à l'évolution du module d'élasticité et la dureté, en fonction de la profondeur de pénétration, pour le substrat Ti6Al4V poli mécaniquement et pour le système (TiN/TiO₂/Ti6Al4V) obtenu après dépôt de la couche barrière et le traitement thermique sous vapeur d'eau, sans présence du revêtement biocéramique. Sur la Figure 4.7, le spectre RBS obtenu sous incidence normale après traitement thermique de ce système indique la présence d'une couche d'oxyde de titane de type TiO_2 , d'épaisseur environ 100 nm. Les essais d'indentations ont été réalisés avec un indenteur de géométrie Berkovich. Il s'agit, en l'occurrence, d'un dépôt relativement dur et raide, qui recouvre la surface d'un substrat mou. Les valeurs théoriques de dureté et de module élastique, obtenues pour un revêtement TiN épais et un substrat titane, indique un rapport de dureté $H_{\text{TiN}}/H_{\text{Ti}} = 6$ et un rapport de module $E_{\text{TiN}}/E_{\text{Ti}} = 5$ [13]. Dans le système étudié, le revêtement TiN possède une épaisseur de 120 nm, épaisseur déterminée par RBS au chapitre 3.2.1 et confirmée par les observations MEB en coupe transverse.

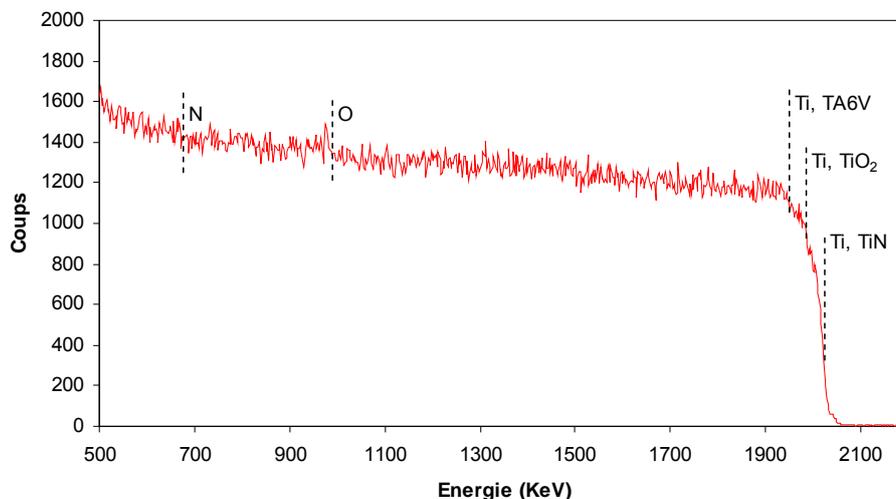


Figure 4.7 - Spectres RBS d'un échantillon de titane (TA6V), revêtu par une couche de TiN et traité thermiquement (400 °C / 6 h, atmosphère de vapeur d'eau).

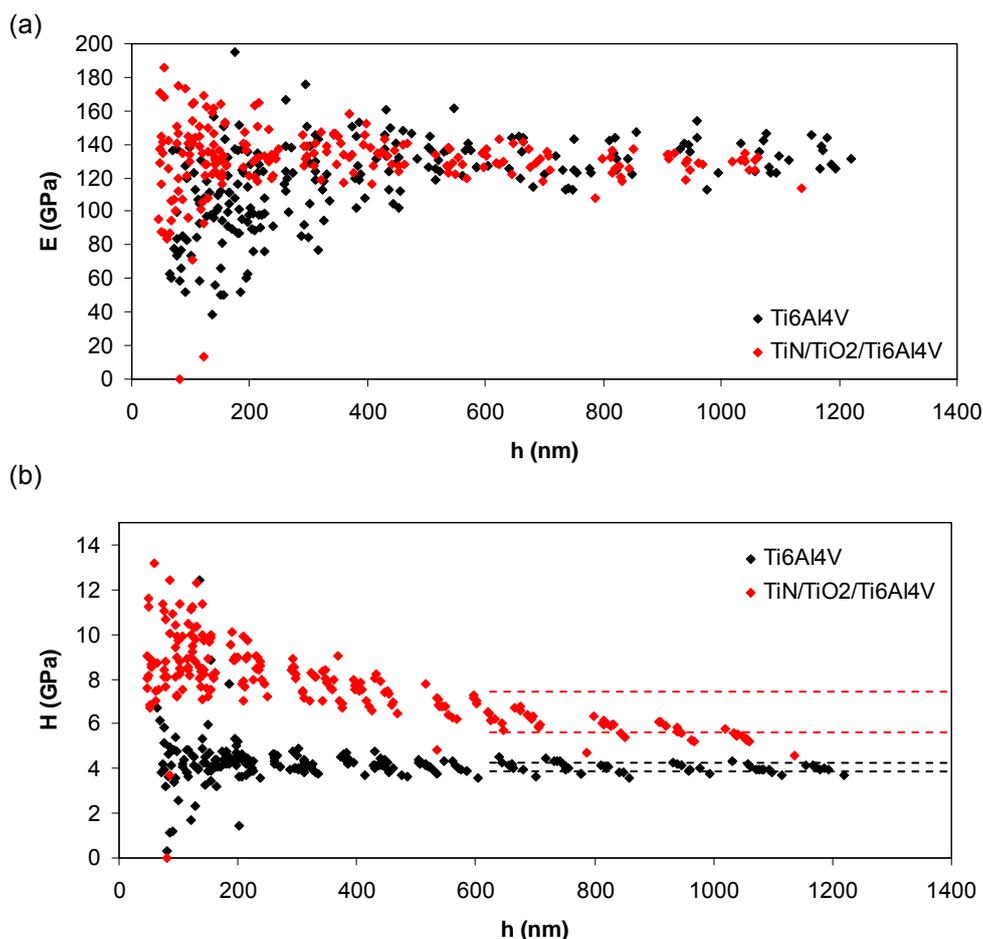


Figure 4.8 - Module d'élasticité (a) et dureté (b) mesurées sur le substrat vierge et sur le système TiN/TiO₂/Ti6Al4V ($t = 120$ nm pour la couche TiN).

Sur la courbe décrivant l'évolution du module élastique (figure 4.8a), l'influence de la présence de la couche de TiN sur la mesure du module d'élasticité est observée jusqu'à une profondeur relative, h_c/t (t , épaisseur du revêtement), d'approximativement 3,8. Aux plus fortes profondeurs, les valeurs du module élastique mesurée tendent vers la valeur mesurée sur le substrat titane, $E_{Ti} = 132 \pm 10$ GPa (valeur déterminée à partir des valeurs expérimentales mesurées pour $h > 600$ nm). Dans le cas des profils de dureté, nous pouvons observer sur la figure 4.8b que les valeurs de dureté mesurées sont toujours supérieures à celles mesurées sur le substrat titane, avec $H_{Ti} = 4,06 \pm 0,3$ GPa (valeur déterminée à partir des valeurs expérimentales mesurées pour $h > 600$ nm), sur toute la plage de profondeur sondée. Dans le cas du système TiN/TiO₂/TA6V, la valeur de dureté moyenne pour $h > 600$ nm, est de $6,5 \pm 1,0$ GPa. Les valeurs de dureté tendent vers la dureté du substrat à une profondeur correspondant à un rapport h_c/t de l'ordre de 8. Bien que les profondeurs caractéristiques de transition décrivant l'effet du substrat sur les mesures de nanoindentation ne soient pas en accord avec la règle du 10^{ème}, les évolutions des propriétés mesurées en fonction de la profondeur sont normales. En effet, le titane possède un comportement élastique, avec un rapport σ_y/E grand par rapport à d'autres classes de matériaux métalliques (Al, Cu), et donc un comportement sous

indentation très élastique pour un substrat métallique (retour élastique d'environ 20%). Par ailleurs, la couche d'oxyde TiO₂ est par nature plus dure que le substrat titane. Il s'agit par ailleurs d'une couche de conversion, associée à la diffusion d'oxygène dans l'épaisseur du substrat titane. Ce gradient de concentration génère un gradient de module élastique et de dureté, qui explique les évolutions de propriétés mesurées sur les figures 4.8a et 4.8b.

Sur ce système, déjà complexe du point de vue comportement mécanique, nous devons maintenant déterminer les propriétés mécaniques du revêtement biocéramique Ha avant et après bombardement ionique sous différentes conditions de traitement. Le comportement mécanique de ces couches (E, H) issues de différentes étapes d'implantation a été évalué et les principaux résultats expérimentaux ont été décrits au chapitre 3.3. Ces propriétés mécaniques étant liées au système multicouche analysé, des méthodes mathématiques ou physiques de déconvolution pour séparer les propriétés du revêtement Ha et du système substrat (TiN/TiO₂/Ti6Al4V) ont dus être appliqués. Il existe dans la littérature des modèles [14-19] pour déduire de ces courbes expérimentales $E = f(h_c/t)$ et $H = f(h_c/t)$ les valeurs intrinsèques de module élastique et de dureté de revêtement, connaissant les propriétés du substrat et l'épaisseur du film. Pour le module d'élasticité, l'expression analytique de la complaisance d'un système couche/substrat proposé par Doerner et Nix [16] est un bon exemple. Ce modèle présente une expression empirique avec des termes exponentiels, qui dépendent de la profondeur relative de pénétration (h_c/t , où t est l'épaisseur de la couche) multiplié pour une constante de poids empirique α . Cette expression, valide seulement pour quelques cas particuliers, a été modifiée par King [19], qui a utilisé des méthodes numériques pour rendre le modèle proposé par Doerner et Nix [16], applicable à tous les systèmes couche/substrat. L'équation proposée par King [19] remplace le terme h_c/t , par le terme a_c/t (avec a_c , le rayon de contact) :

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_f} + \left(\frac{1}{E_s} - \frac{1}{E_f} \right) e^{-\alpha(t/a_c)} \quad (4.1)$$

où E représente les valeurs de module d'élasticité mesurée, E_f , le module d'élasticité du film, et E_s , le module d'élasticité du substrat. L'équation 4.1 ne peut pas être linéarisée et doit être traitée comme une fonction non linéaire, rendant impossible l'utilisation directe de méthodes numériques de régression telles que la méthode des moindres carrés. Ainsi, la détermination des constantes inconnues de cette équation (E_f , E_s et α) doit passer impérativement par une procédure d'optimisation. Les critères de convergence normalement utilisés pour cette méthode d'optimisation est la minimisation de la fonction écart, définie par la somme du carré des différences entre la valeur mesurée et la valeur calculée :

$$Q = \sum (E - \hat{E})^2 \quad (4.2)$$

où \hat{E} représente les valeurs obtenues par l'estimation de la grandeur par la méthode numérique. Un autre modèle, présentant une formulation analytique plus élaborée, est proposé par Gao *et al.* [15]. Ils ont développé leur expression analytique à partir de l'analyse du contact entre un poinçon cylindrique et un corps élastique semi-infini revêtu d'un matériau différent du substrat. Le module composé (films + substrat) peut être généralement exprimé sous la forme des équations suivantes [14] :

$$E' = E'_s + (E'_f - E'_s) \cdot \Phi(x) \quad (4.3)$$

ou

$$E' = E'_f + (E'_s - E'_f) \cdot \Psi(x) \quad (4.4)$$

où Φ (ou Ψ) sont dites fonctions poids¹. Les grandeurs E' , E'_f et E'_s sont respectivement les valeurs de module d'élasticité réduit, associé au module élastique mesuré, au module élastique du film et au module élastique du substrat. Si la différence entre les coefficients de Poisson du film et du substrat n'est pas significative, il est possible d'utiliser en première approximation les valeurs obtenues pour un chargement uniaxial E , E_f et E_s . La fonction poids pour le module composé proposée par Gao est décrite sur l'équation suivante :

$$\Phi_{\text{Gao}} = \frac{2}{\pi} \cdot \arctan \frac{1}{x} + \frac{1}{2\pi(1-\nu)} \cdot \left[(1-2\nu) \cdot \frac{1}{x} \cdot \ln(1+x^2) - \frac{x}{1+x^2} \right], \quad x = \frac{a_c}{t} \quad (4.5)$$

où ν est le coefficient de Poisson du revêtement. Un dernier modèle analytique proposé pour évaluer le module d'élasticité des films homogènes (E'_f) d'épaisseur t , déposés sur un substrat (E'_s) considéré comme semi-infini, est proposé par Bec *et al.* [20, 21]. Cette méthode est fondée sur la modélisation du système (film/substrat) par deux ressorts montés en série. La valeur de la raideur globale K_z du système (film/substrat) est obtenu par la somme réciproque de la raideur du film $K_f = \pi a^2 E'_f / t$ et de la raideur du substrat $K_s = 2 \cdot E'_s \cdot a_c$. Dans ce développement, chacun de ces facteurs est corrigé par des fonctions polynomiales $f_1(a)$ et $f_2(a)$ qui se présentent sous la forme $f_i(a) = 1 + k \cdot a^n$ pour assurer la correction des conditions aux limites. En supposant $f_1(a) = f_2(a) = 1 + 2t/\pi a_c$ la raideur globale du système couche/substrat est donnée par :

$$\frac{1}{K_z} = \frac{1}{1 + 2t/\pi a_c} \left(\frac{t}{\pi \cdot a_c^2 \cdot E'_f} + \frac{1}{2a_c \cdot E'_s} \right) \quad (4.6)$$

La raideur K_z est liée au module réduit apparent du système (film/substrat) par la relation $K_z = 2 \cdot E'_{\text{app}} \cdot a_c$. L'utilisation de ce modèle implique nécessairement une modélisation axisymétrique de l'indenteur Berkovich réel utilisé.

L'ensemble des modèles décrits jusque-là pour supprimer l'influence du substrat sur les valeurs de module d'élasticité obtenues par indentation instrumentée ont comme pré-requis l'utilisation d'une couche homogène et non poreuse déposée sur un substrat homogène. Bien que le taux de porosité soit inconnu et que l'influence de cette porosité sur l'utilisation des modèles soit également inconnue, nous avons tenté d'appliquer les modèles de déconvolution à nos systèmes complexes. Sur les figures 4.9 et 4.10, nous présentons l'application des modèles décrits précédemment respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04, en fonction de la dose d'implantation. Pour la réalisation des régressions non linéaires les paramètres d'entrée ont été considérés comme des données robustes : nous avons attribué un poids moins important aux points éloignés de la distribution principale. Le modèle de robustesse choisi est un modèle biquadratique.

¹ $\Phi(x) = 1$ si $x = 0$, et $\lim_{x \rightarrow \infty} \Phi(x) = 0$

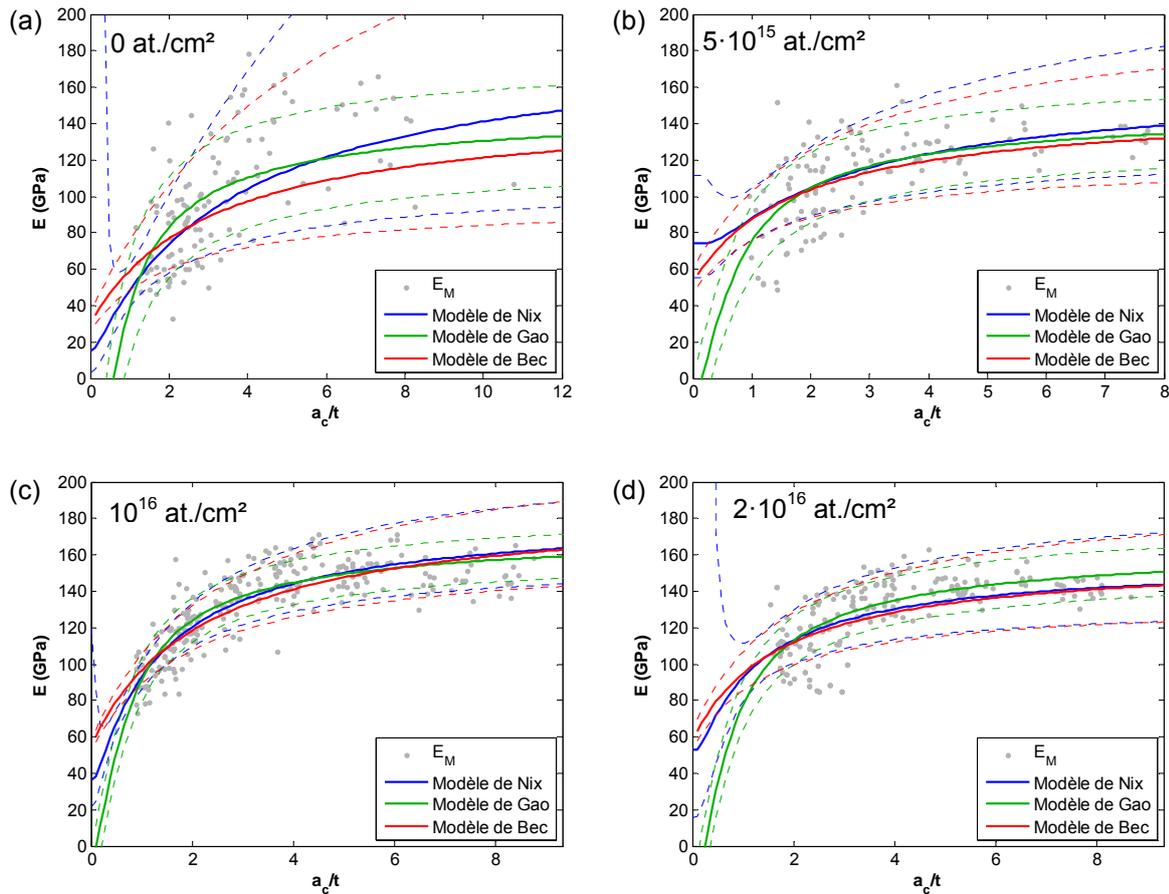


Figure 4.9 - Application des modèles de soustraction de l'influence des propriétés du substrat sur le module d'élasticité pour l'échantillon TiO3 en fonction de la dose.

D'une façon générale, les modèles de suppression d'influence du substrat pour le module d'élasticité arrivent à bien interpoler les points expérimentaux, malgré la forte dispersion des données expérimentales, notamment pour les revêtements biocéramiques non implantés, à part le modèle de Nix appliqué à l'échantillon TiO4 non implanté. Toutefois, ce modèle présente une forte tendance à diverger pour les faibles valeurs a_c/t , principalement pour les couches moins épaisses. Ceci est dû au fait que l'équation 4.6 proposée par ce modèle présente un point de discontinuités pour les faibles valeurs du rayon de contact a_c . La même tendance générale a été observée par Mincik *et al.* [14]. Pour les points expérimentaux plus éloignées de la surface, le modèle des Nix obtient des résultats très semblables à ceux obtenus par le modèle de Bec, car les deux modèles utilisent une modélisation de la complaisance.

Pour l'utilisation des modèles analytiques de suppression de l'effet du substrat sur les profils de dureté et de module élastique, développée dans le cas de systèmes bicouches, nous avons considéré comme « substrat » les systèmes déposés avant la couche d'intérêt (Ha), en l'occurrence le système TiN/TiO₂/Ti6Al4V.

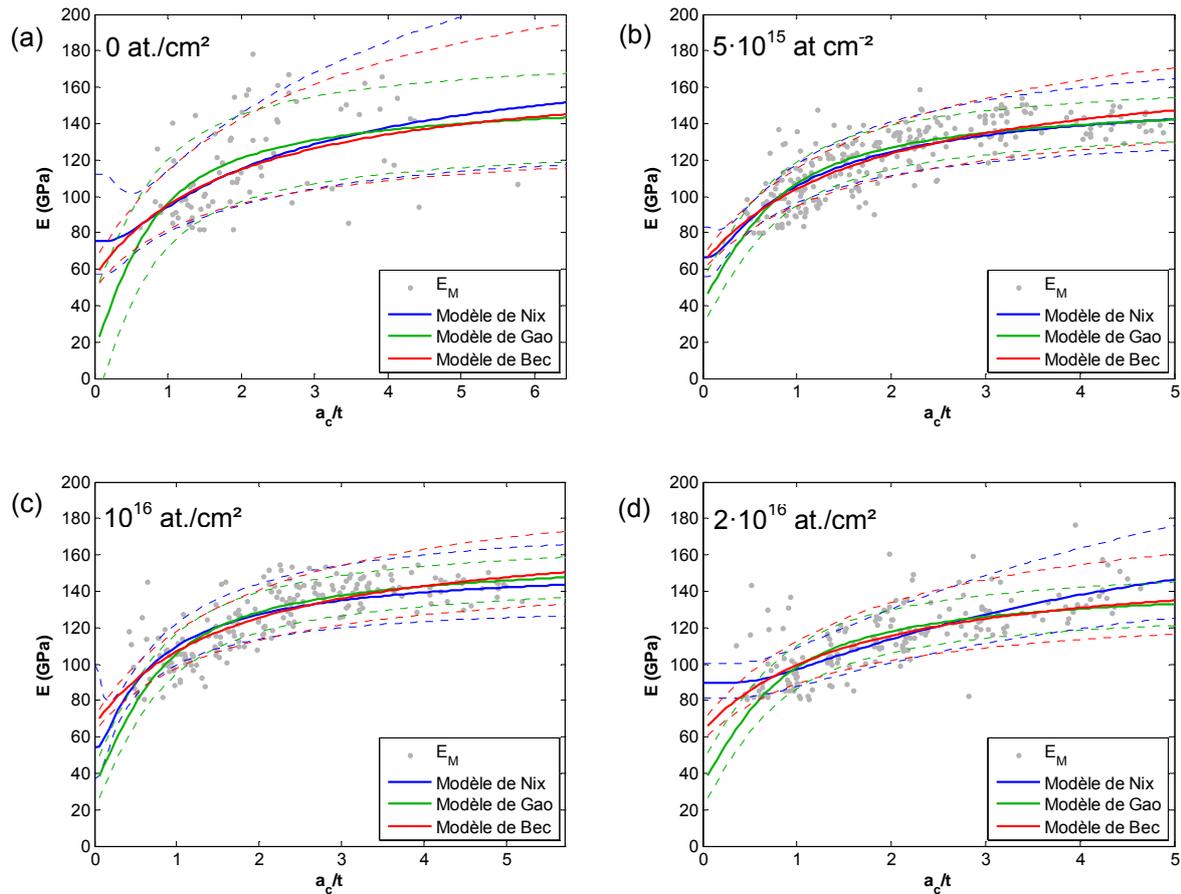


Figure 4.10 - Application des modèles de soustraction de l'influence des propriétés du substrat sur le module d'élasticité pour l'échantillon TiO4 en fonction de la dose.

Les modèles proposés par Gao *et al.* [15] et Bec *et al.* [20, 21] semblent plus stables en terme de convergence. Cependant, le comportement déduit par le modèle de Gao reproduit d'une façon optimale le comportement des systèmes étudiés aux fortes profondeurs. En laissant le paramètre E_s libre dans les différentes régressions réalisées, la valeur de ce paramètre E_s est approximativement la même pour les différents systèmes caractérisés. Toutefois, la valeur du paramètre E_s déduite par ce modèle est supérieure à 150 GPa (Tableau 4.1), valeur supérieure à celle mesurée sur le substrat vierge et le système TiN/TiO2/TA6V (cf. Figure 4.8). Cette sur-estimation de la valeur du module du substrat est principalement due au fait que les essais d'indentation n'ont pas été réalisés à des profondeurs de pénétration suffisamment élevées. En ce qui concerne l'estimation du module d'élasticité du revêtement biocéramique avant et après implantation, le modèle de Gao n'arrive pas à prendre en compte les variations des propriétés intrinsèques des revêtements, qui présentent un certain degré d'hétérogénéité et de porosité. Les valeurs de module élastique du revêtement E_f déduites du modèle de Gao pour certaines configurations des couches sont négatives pour l'échantillon TiO3, possédant l'épaisseur la plus faible (cf. Figure 4.9).

Le modèle de Bec permet, quant à lui, d'exprimer correctement les variations des propriétés

Tableau 4.1 - Modules d'élasticité de la couche et du substrat pour l'échantillon TiO3 en fonction de la dose d'implantation déterminés par les différents modèles de suppression de l'effet du substrat .

Film	E (GPa)							
	d ₀	ic	d ₁	ic	d ₂	ic	d ₃	ic
Nix	18,2	(-6,1; ∞)	32,2	(-12,2; ∞)	6,7	(-1,1; ∞)	39,4	(-18,0; ∞)
Gao	-135,7	(-148,3; -123,2)	-37,6	(-69,6; -5,5)	-16,7	(-26,0; -7,5)	38,2	(33,2; 43,2)
Bec	29,0	(25,4; 32,5)	52,7	(48,2; 57,1)	53,7	(52,5; 54,9)	60,0	(56,4; 63,6)

Substrat	E (GPa)							
	d ₀	ic	d ₁	ic	d ₂	ic	d ₃	ic
Nix	167	(-34; 27)	168	(126; 250)	6	(-1; ∞)	160	(171; 151)
Gao	150*	-	155	(145; 165)	175	(173; 177)	150*	-
Bec	150	(127; 173)	150	(140; 160)	176	(172; 180)	150	(146; 154)

* valeurs imposées dans les régressions non linéaires.

ic : intervalle de confiance

du revêtement biocéramique aux faibles profondeurs de pénétration. En revanche, le modèle apparaît moins performant pour décrire le comportement des systèmes aux fortes profondeurs, pour tendre vers les propriétés du substrat. Tout comme le modèle de Gao, les valeurs du module d'élasticité du substrat E_s déterminées par ce modèle sont dans tous les cas surestimées, en particulier pour les revêtements non implantés, présentant une dispersion expérimentale importante, même à forte profondeur de pénétration. De ce fait, pour faciliter la convergence du modèle de Bec, la valeur du module d'élasticité du substrat sous-jacent (TiN/TiO₂/TA6V) a été imposée et fixée à 150 GPa dans le cas des revêtements biocéramiques implantés. Pour deux simulations d'un même ensemble de données, la première avec le paramètre E_s laissé libre et la seconde avec le paramètre E_s fixé à 150 GPa, on peut observer une différence de l'ordre de 10 à 15 %, au niveau de la valeur du module élastique E_f estimée par le modèle de Bec. Malgré cette différence, l'utilisation du modèle proposé par Bec semble être un choix pertinent pour l'analyse des courbes $E = f(a_c/t)$ mesurées expérimentalement sur des revêtements biocéramiques traités par implantation ionique.

Dans le Tableau 4.1, nous avons regroupé les valeurs de module d'élasticité des revêtements biocéramiques et du substrat de l'échantillon TiO3 pour les différents modèles de suppression de l'influence du substrat. Les valeurs entre parenthèses représentent l'intervalle de confiance à 95 % obtenu pour l'application de chaque modèle. Les modules d'élasticité estimés pour les substrats en utilisant ces modèles, sont compris entre 150 et 175 GPa pour tous les modèles. Ces valeurs sont plus élevées que celles mesurées par indentation sur le substrat vierge (Figure 4.8a).

En ce qui concerne le module d'élasticité de la couche, les résultats obtenus avec le modèle de Nix présentent le niveau d'incertitude le plus élevé, principalement dû à des problèmes de convergence. Le modèle de Gao, quant à lui, converge pour toutes les conditions d'implantation, mais les valeurs de module d'élasticité estimée pour le revêtement sont parfois négatives. Les valeurs de module d'élasticité déduites par le modèle de Bec sont plus en accord avec les observations expérimentales réalisées lors des essais de nanoindentation. Ces résultats montrent que la valeur du module d'élasticité des revêtements d'hydroxyapatite augmente après implantation ionique et avec la dose utilisée.

Tableau 4.2 - Modules d'élasticité de la couche et du substrat, déterminés par le modèle de Bec [20, 21] pour l'échantillon Ti03 et Ti04 en fonction de la dose d'implantation.

E (GPa)		E (GPa)							
		d ₀	ic	d ₁	ic	d ₂	ic	d ₃	ic
Ti03	Couche	29,0	(25,4 ; 32,5)	52,7	(48,2 ; 57,1)	53,7	(52,5 ; 54,9)	60,0	(56,4 ; 63,6)
	Substrat	150	(127 ; 173)	150	(140 ; 160)	176	(172 ; 180)	150	(146 ; 154)
Ti04	Couche	30,3	(26,6 ; 34,0)	66,9	(65,1 ; 68,7)	66,5	(63,9 ; 69,1)	55,9	(54,0 ; 57,8)
	Substrat	150	(128 ; 172)	159	(155 ; 164)	160	(154 ; 166)	159	(152 ; 167)

ic : intervalle de confiance

Dans le Tableau 4.2, nous avons regroupé les valeurs de module d'élasticité pour les revêtements Ha et le substrat (TiN/TiO₂/TA6V), obtenues en utilisant le modèle de Bec pour les échantillons Ti03 et Ti04. Le revêtement biocéramique après dépôt PLD et non implanté présente un module d'élasticité d'approximativement 30±4.5 GPa. Après implantation, le revêtement Ha de l'échantillon Ti03 présente un module d'élasticité constant pour les deux premières doses d'implantation avec $E_f = 52 \pm 4$ GPa et une légère augmentation pour la troisième dose d'implantation avec $E_f = 60 \pm 4$ GPa. L'échantillon Ti04 possède un comportement analogue à celui de l'échantillon Ti03, avec un module d'élasticité constant pour la première et la deuxième doses d'implantation, avec $E_f = 66,5 \pm 3$ GPa. Pour la troisième dose d'implantation, nous pouvons noter une diminution de la valeur du module d'élasticité, avec $E_f = 56 \pm 2$ GPa, contrairement au comportement observé pour l'échantillon Ti03, en fonction de la dose.

De manière similaire au module d'élasticité, il est possible de trouver dans la littérature plusieurs modèles pour déterminer la dureté d'un film mince à partir des indentations réalisées sur les systèmes film-substrat, en supprimant l'effet du substrat sur la mesure de dureté [18, 22-24]. Comme pour le module élastique (Eq. 4.3), la dureté du composite film-substrat, H_c , est exprimée sous la forme :

$$H_c = H_s + \alpha \cdot (H_f - H_s) \quad (4.7)$$

où H_f et H_s représentent respectivement la dureté du film et la dureté du substrat, et α est une constante empirique, qui varie entre 0 et 1 en fonction de la profondeur de pénétration et des propriétés mécaniques relatives du revêtement et du substrat [25]. Pour un film mou déposé sur un substrat dur ($H_f/H_s < 1$), le modèle de Bhattacharya et Nix [24] propose l'expression suivante pour décrire l'évolution de la dureté du composite (revêtement - substrat) :

$$H_c = H_s + (H_f - H_s) \cdot \exp\left(-\frac{Y_f E_s}{Y_s E_f} \left(\frac{h_c}{t}\right)^2\right) \quad (4.8)$$

où Y_f et Y_s sont les contraintes d'écoulement respectives de la couche et du substrat, pour une loi de comportement de type élastique parfaitement plastique. Le modèle proposé par Korsunsky *et al.* [18] présente une description plus mathématique de l'évolution de la dureté mesurée sur des systèmes bicouches, qui prend en compte l'influence des propriétés élastiques, plastique et de fissuration des matériaux du film et du substrat. Selon ces auteurs, ce modèle permet de reproduire le comportement sous indentation d'un grand nombre de systèmes bicouches. Le modèle est décrit par l'équation :

$$H_c = H_s + (H_f - H_s) \cdot \left[\frac{1}{1 + \kappa \cdot \beta^2} \right] \tag{4.9}$$

où le terme indépendant de la régression est la profondeur d'indentation normalisée, $\beta = h_c/t$, où h_c est la profondeur de contact et t l'épaisseur de la couche. Le terme dépendant, κ , est une variable ajustable, dont les variations ne sont pas explicitées clairement. Les valeurs H_s , H_f et κ sont obtenues par une régression directe sur les données expérimentales. Sur les Figure 4.11 et Figure 4.12, nous montrons l'application des modèles de Bhattacharya et Nix [24] et de Korsunsky *et al.* [18] sur les données expérimentales, obtenues sur les revêtements biocéramiques avant et après implantation.

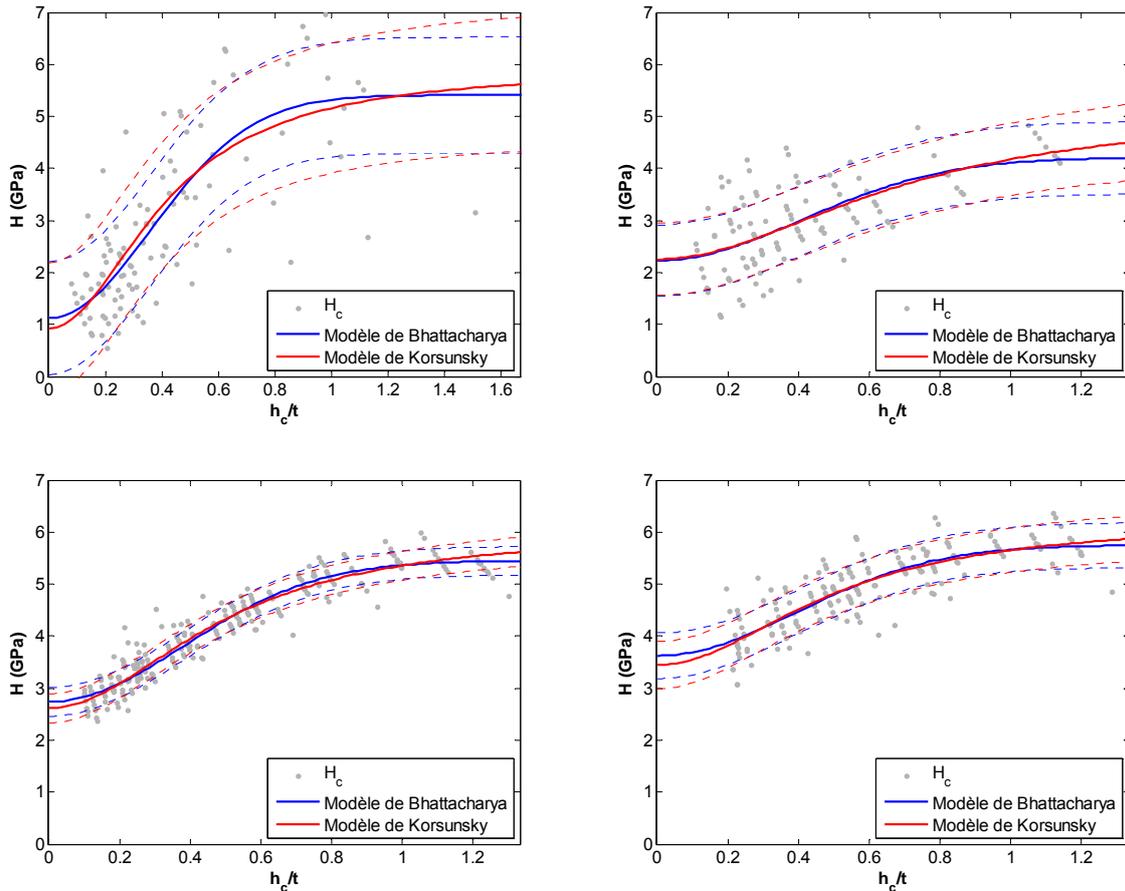


Figure 4.11 - Application des modèles de Bhattacharya et Nix [24] et Korsunsky *et al.* [18] pour les valeurs de dureté mesurées sur l'échantillon TiO3 en fonction de la dose d'implantation.

Tableau 4.3 - Coefficients calculés pour l'application des modèles de Bhattacharya et Nix [24] et Korsunsky *et al.* [18] pour les valeurs de dureté mesurées sur l'échantillon TiO3 en fonction de la dose.

	d_0	(ic)	d_1	(ic)	d_2	(ic)	d_3	(ic)
Bhattacharya H_f (GPa)	1,12	(0,69 ; 1,56)	2,71	(2,45 ; 2,97)	2,76	(2,68 ; 2,84)	3,32	(3,10 ; 3,54)
H_s (GPa)	5,41	(4,77 ; 6,05)	4,45	(3,73 ; 5,16)	5,42	(5,33 ; 5,53)	5,75	(5,56 ; 5,94)
k	9,88	(3,23 ; 16,5)	5,16	(2,50 ; 7,82)	3,49	(3,09 ; 3,89)	3,19	(2,27 ; 4,11)
Korsunsky H_f (GPa)	1,08	(0,55 ; 1,60)	2,45	(2,33 ; 2,97)	2,76	(2,68 ; 2,84)	3,44	(3,10 ; 3,78)
H_s (GPa)	6,61	(5,39 ; 7,84)	5,10	(3,84 ; 6,35)	5,43	(5,33 ; 5,53)	6,22	(5,88 ; 6,55)
$\kappa \times 10^{-3}$	4,76	(1,50 ; 8,02)	3,77	(2,30 ; 5,24)	3,99	(3,59 ; 4,29)	3,25	(2,51 ; 3,99)

$k : (Y_f/Y_s) \times (E_s/E_f)$
 ic : intervalle de confiance

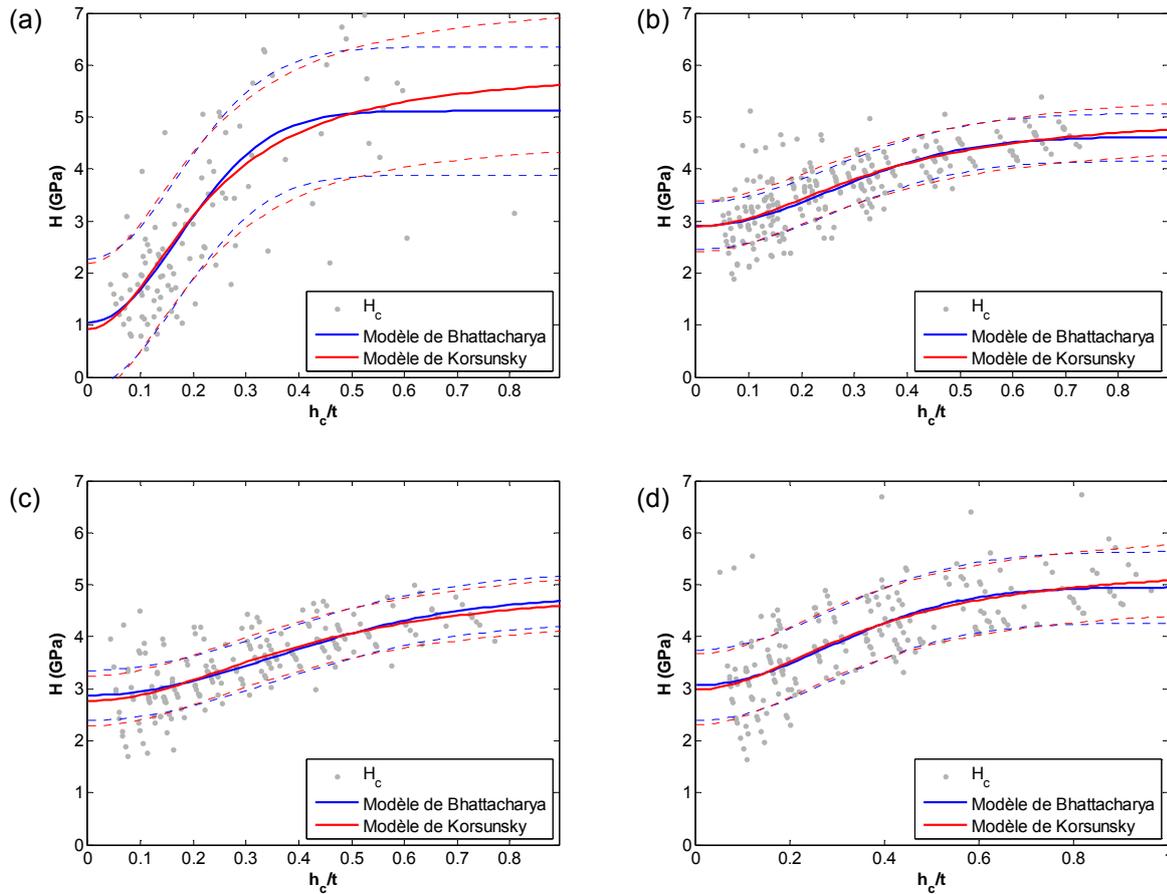


Figure 4.12 - Application des modèles de Bhattacharya et Nix [24] et Korsunsky *et al.* [18] pour les valeurs de dureté mesurées sur l'échantillon Ti04 en fonction de la dose.

Tableau 4.4 - Coefficients calculés pour l'application des modèles de Bhattacharya et Nix [24] et Korsunsky *et al.* [18] pour les valeurs de dureté mesurées sur l'échantillon Ti04 en fonction de la dose.

	d_0	(ic)	d_1	(ic)	d_2	(ic)	d_3	(ic)
Bhattacharya H_f (GPa)	1,05	(0,51 ; 1,58)	2,90	(2,79 ; 3,02)	2,79	(2,65 ; 2,93)	3,37	(3,17 ; 3,56)
H_s (GPa)	5,12	(4,49 ; 5,74)	4,62	(4,41 ; 4,82)	4,45	(4,18 ; 4,73)	4,95	(4,70 ; 5,21)
k	17,54	(9,40 ; 25,69)	7,75	(5,30 ; 10,20)	6,13	(3,59 ; 8,67)	6,28	(3,72 ; 8,84)
Korsunsky H_f (GPa)	0,92	(0,21 ; 1,63)	2,90	(2,75 ; 3,05)	2,76	(2,60 ; 2,93)	3,29	(3,04 ; 3,53)
H_s (GPa)	5,91	(4,86 ; 6,96)	5,05	(4,65 ; 5,44)	5,01	(4,47 ; 5,56)	5,37	(4,93 ; 5,81)
$\kappa \times 10^{-3}$	3,92	(1,10 ; 6,75)	3,79	(2,65 ; 8,93)	3,94	(1,43 ; 6,46)	3,19	(2,52 ; 3,86)

$k : (Y_f/Y_s) \times (E_s/E_f)$

ic : intervalle de confiance

Les deux modèles utilisés présentent des résultats très semblables. Les valeurs moyennes de dureté du substrat H_s , prévues par le modèle de Bhattacharya respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04, sont de 5,2 GPa (Tableau 4.3) et 4,8 GPa (Tableau 4.4). Pour le modèle de Korsunsky, ces valeurs sont proches, avec 5,8 GPa et 5,4 GPa respectivement pour les échantillons Ti03 et Ti04. Contrairement à l'analyse de l'évolution du module élastique (Figures 4.9 et 4.10), les valeurs à fortes profondeurs sont inférieures à la valeur de dureté moyenne mesurée expérimentalement sur le

système substrat (TiN/TiO₂/TA6V). La Figure 4.8b montre l'évolution de la valeur de la dureté du système (TiN/TiO₂/TA6V) en fonction de la profondeur de pénétration h , et la valeur de la dureté mesurée est de $6,5 \pm 1$ GPa. Le modèle de Korsunsky conduit à une meilleure estimation des valeurs de dureté du substrat aux fortes profondeurs. En effet, le modèle proposé par Bhattacharya, déduit d'une approche par modélisation numérique, est fortement dépendant de propriétés mécaniques de la couche, comme la valeur de la limite élastique Y_f et du module élastique E_f des couches, données a priori inconnues. De ce fait, pour l'équation de déconvolution proposée par Bhattacharya, le terme $(Y_f/Y_s) \cdot (E_s/E_f)$, maintenu comme libre dans les régressions (k dans les Tableaux 4.3 et 4.4), peut être une source d'erreur. Par ailleurs, cette valeur diminue constamment avec la dose d'implantation jusqu'à atteindre une valeur plateau pour les doses d'implantation d_2 et d_3 . En revanche, le coefficient κ , utilisé dans l'expression non-linéaire proposée par Korsunsky *et al.*, est pratiquement constant.

Les valeurs de dureté pour les revêtements biocéramiques, H_f , sont résumées dans les Tableaux 4.3 et 4.4. Malgré les différences observées entre les deux modèles utilisés, les valeurs de dureté déterminées sont comparables, pour les échantillons et pour toutes les doses. Les couches non traitées par implantation présentent une dureté moyenne de $1,04 \pm 0,54$ GPa. Une fois implantées, les couches ne présentent pas de variations significatives de dureté H_f pour les doses d_1 et d_2 , avec une valeur moyenne de l'ordre de $2,9 \pm 0,4$ GPa. En revanche, pour la dose d_3 , une augmentation de valeur de dureté peut être observée. La valeur moyenne calculée pour la dureté des couches implantées à la dose d_3 est de $3,3 \pm 0,4$ GPa.

Tableau 4.5 - Valeurs de module d'élasticité et de dureté des couches déposées sur silicium (échantillons SiO₂ et SiO₄) déduites respectivement des modèles de Bec *et al.* [20, 21] et de Korsunsky *et al.* [18] avant et après implantation à la dose d_2 .

Echantillon		d_0	(ic)	d_2	(ic)
SiO ₂ (60 KeV)	E_{Bec} (GPa)	35,82	(28,81 ; 42,82)	64,46	(56,38 ; 72,53)
	$H_{\text{Korsunsky}}$ (GPa)	1,90	(0,41 ; 3,40)	4,59	(4,23 ; 4,95)
SiO ₄ (1520 KeV)	E_{Bec} (GPa)	29,41	(26,2 ; 32,63)	69,73	(55,46 ; 94)
	$H_{\text{Korsunsky}}$ (GPa)	1,88	(1,58 ; 2,19)	3,13	(2,89 ; 3,37)

ic : intervalle de confiance

Nous avons utilisé la même procédure, décrite précédemment, pour l'analyse des résultats de dureté et de module d'élasticité dans le cas des échantillons SiO₂ et SiO₄ non implantés et implantés respectivement à 60 KeV et à 1520 KeV. Par rapport aux échantillons TiO₃ et TiO₄, les systèmes étudiés sont plus simples, car composés d'un revêtement Ha d'épaisseur 400nm, déposés sur un système substrat (TiN/Si), avec une épaisseur de couche barrière d'environ 120 nm. Les résultats de propriétés mécaniques des couches sont résumés dans le Tableau 4.5. Tout d'abord, les valeurs de dureté H_f pour les couches non implantées sont plus élevées, avec en moyenne $H_f = 1,89$ GPa pour les revêtements déposés sur silicium contre une valeur moyenne $H_f = 1,04$ GPa pour les revêtements déposés sur substrat titane (cf. Tableau 4.5). Dans le cas des échantillons SiO₂ et SiO₄, possédant des épaisseurs de revêtement biocéramique plus faibles, les résultats de dureté des couches sont encore largement influencés par la présence du système substrat (TiN/Si), en particulier de la couche barrière, possédant une dureté élevée (cf. Figure 4.8), avec en première approximation $H_{\text{TiN}} = 11 \pm 1$

GPa. Malgré l'utilisation des modèles de déconvolution, cette faible épaisseur de la couche Ha et le rapport des épaisseurs des couches Ha et TiN (de l'ordre de 25%) peuvent expliquer cette différence entre les deux types de substrat. Par ailleurs, les valeurs de module d'élasticité E_f sont très proches des valeurs obtenues pour les couches déposées sur titane, avec $E_f = 29,7$ GPa pour les couches déposées sur silicium contre $E_f = 32,6$ GPa pour les couches déposées sur le titane.

D'une manière générale, l'implantation ionique affecte les valeurs de module d'élasticité et de dureté, et les effets du traitement sur les propriétés mécaniques évoluent en fonction de la dose d'implantation. Le module d'élasticité est sensible au changement de composition chimique, de cristallinité du matériau, et de la continuité de la matière (porosité). La dureté est, en plus, sensible à l'état de contrainte du substrat. Comme nous avons démontré que la composition chimique globale des revêtements n'évolue pas au cours du traitement par implantation ionique, nous allons tenter de montrer l'évolution de la porosité des revêtements biocéramiques après implantation en fonction des conditions de traitement. Nous supposons que l'évolution des propriétés mécaniques, module d'élasticité E_f et dureté H_f , est fonction uniquement du changement de porosité, ce qui implique une faible influence des changements de cristallinité et de l'état de contraintes sur les mesures d'indentation. Dans la prochaine partie, nous utiliserons le modèle de surface solide minimale (« Minimum Solid Area », MSA) pour remonter aux niveaux de porosité à partir de valeur de propriétés mécaniques mesurées [26-28].

4.3.2. Effet de Implantation Ionique sur la porosité

La méthode MSA, développée par Rice [27], est fondée sur un modèle idéalisé dans lequel des particules d'un matériau poreux ou présentant un degré de porosité (comme par exemple dans le cas des frittages), sont partiellement liées. Ces structures poreuses, en fonction de la géométrie des particules, de la nature de liaisons entre les particules et enfin du pourcentage de porosité, vont affecter les propriétés physiques et mécaniques du matériau à l'échelle macroscopique. Par propriétés physiques, on entend les propriétés élastiques (module élastique, coefficient de Poisson) et plastiques (limite élastique, limite à rupture), les propriétés électriques ou encore la conductibilité thermique. L'avantage de la méthode MSA [26, 27], par rapport à d'autres méthodes similaires [28, 29] réside dans l'utilisation de différentes géométries de porosité et de particules de matière. En effet, si un modèle géométrique de type sphérique est adopté, la diminution de la porosité est accompagnée d'une augmentation de la surface de contact entre les particules sphériques de matière. La Figure 4.13 montre schématiquement quelques géométries type, pouvant illustrer la méthode MSA proposée par Rice [27]. Sur la Figure 4.13a, si une contrainte mécanique uniforme et normale à la surface est appliquée sur un corps dense, la sollicitation imposée est identique pour chaque couche de matière. Si on considère maintenant un corps identique au précédent, dans le lequel on a introduit des vides (zones grisées), la méthode MSA déterminera et utilisera la distance la plus courte, située entre deux vides consécutifs, pour prédire la réponse du corps sous la sollicitation mécanique. Les Figures 4.13c et 4.13d décrivent respectivement des systèmes de porosités sphériques (zones grisées) sur une matrice cubique et des systèmes de matériau sphérique sur des réseaux cubiques, qui peuvent être

utilisés dans le cas de matériaux granulaires et poreux, comme des poudres biocéramiques frittées ou encore des revêtements de phosphate de calcium, obtenus par un procédé physique.

L'équation la plus utilisée pour le traitement de données des propriétés physiques par la méthode MSA est une simple fonction exponentielle donnée par l'équation suivante :

$$\frac{a}{a_0} = e^{-b \cdot p} \quad (4.10)$$

Avec a , la propriété donnée (mécanique, thermique électrique) d'un matériau poreux, et a_0 , la même propriété pour le même matériau sans porosité, b , le paramètre associé à la géométrie de la porosité, et p , le pourcentage de porosité à l'intérieur du matériau. Cette équation a été utilisée dans une approche empirique et à *posteriori* dans une base analytique pour différents types de porosité présentes dans une matrice composée de particules sphériques [30]. Sur la Figure 4.14, nous pouvons observer l'évolution du paramètre b de l'équation précédente avec l'évolution du paramètre normalisé a/a_0 , en fonction de la forme géométrique de la porosité étudiée.

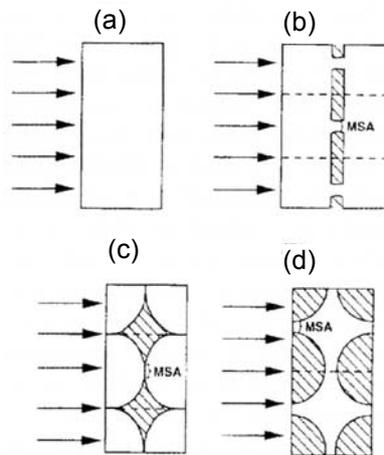


Figure 4.13 - Illustration schématique de la méthode MSA, (a) section transversale d'un échantillon dense et uniforme. (b) échantillon identique au premier à l'exception de quelques couches retirées, laissant seulement trois points de contact, (c) et (d) représentations de matière sous forme sphérique dans une matrice poreuse cubique et vice-versa [27].

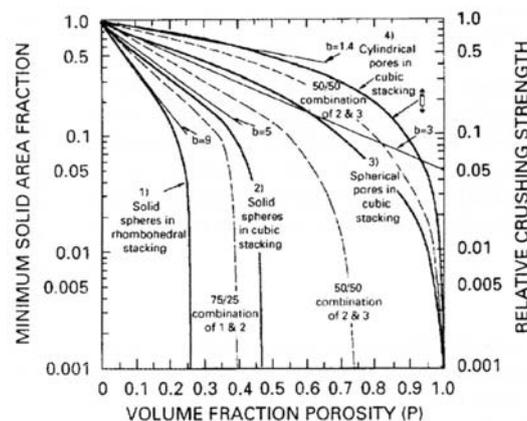


Figure 4.14 - Variation du coefficient b de l'équation 4.10 en fonction de la quantité et la forme de la porosité [26].

Hoepfner et Case [31], et plus récemment He *et al.* [32] ont utilisé le modèle MSA dans les cas de pastilles d'hydroxyapatite frittées. Ces auteurs ont réussi à établir une corrélation entre les rapports H/H_0 ou E/E_0 et le degré (pourcentage) de porosité des échantillons étudiés. Dans leur approche, le module d'élasticité et la dureté de l'hydroxyapatite suivent le comportement exprimé par les équations suivantes :

$$\frac{H}{H_0} = e^{-6P} \quad [31] \quad (4.11)$$

$$\frac{E}{E_0} = e^{-3.68P} \quad [32] \quad (4.12)$$

En accord avec le modèle proposé par Rice [26-28], les coefficients b trouvés pour les deux équations précédentes prédisent que l'hydroxyapatite utilisée dans leur étude présente une configuration soit (i) des sphères solides dans une matrice poreuse cubique (Figure 4.13c), soit (ii) des pores sphériques dans une matrice cubique (Figure 4.13d), si on repositionne ces valeurs sur le graphique décrit sur la Figure 4.14. Cette configuration est proche de la configuration attendue pour les revêtements biocéramiques obtenus par PLD (cf. chapitre 1). Cette hypothèse peut être confirmée par les images de topographie de surface présentées dans le chapitre 3.1 (voir Figures 3.1 et 3.2). Pour estimer la valeur de la porosité des couches hydroxyapatite à l'aide de leurs propriétés mécaniques, déterminées par indentation instrumentée, nous devons faire quelques hypothèses :

- i. les équations retrouvées par Hoepfner *et al.* [31] et He *et al.* [32] peuvent être appliquées dans les cas des couches Ha déposées par PLD,
- ii. la forme de la porosité trouvée sur les échantillons utilisés dans les études de Hoepfner *et al.* [31] et de He *et al.* [32] est la même que celle des revêtements biocéramiques Ha déposés par PLD,
- iii. les valeurs de propriétés mécaniques E_f (Tableaux 4.2 et 4.5) et H_f (Tableaux 4.3, 4.4 et 4.5) mesurées par indentation Berkovich et présentées dans le paragraphe 4.3.1, représentent les valeurs des propriétés mécaniques intrinsèques des couches,
- iv. les valeurs des propriétés mécaniques du matériau dense E_0 et H_0 sont respectivement de 80 GPa [33-35] et de 6 GPa [31, 35, 36].

Dans les Tableau 4.6 et Tableau 4.7, nous montrons les valeurs de porosité des couches Ha, estimées à partir des valeurs de leurs propriétés mécaniques E_f et H_f en fonction de leur épaisseur initiale et des conditions de traitement par implantation ionique. Les comportements présentés par les données issues du module d'élasticité et de la dureté sont très semblables, à part pour les revêtements déposés sur substrat silicium. D'une façon générale, l'implantation ionique diminue la porosité des couches. Au départ, pour les échantillons non implantés, les couches présentaient une porosité moyenne $26 \pm 4\%$. Les deux doses successives d_1 et d_2 conduisent à des valeurs de porosité approximativement constantes, avec $11 \pm 2,5\%$ pour l'échantillon Ti03, et $5 \pm 1\%$ pour l'échantillon Ti04 (valeurs issues du module d'élasticité). Les valeurs de porosité diffèrent un peu en fonction de la propriété utilisée E ou H . Les valeurs de porosité déduites de l'évolution du module d'élasticité sont plus cohérentes, car la détermination du module élastique par indentation instrumentée est, *a priori*,

mois sensible à la variation des champs de contraintes résiduelles que la détermination de la dureté. Durant l'implantation ionique, en plus des variations du niveau de contrainte résiduelle dans le matériau irradié, il y a apparition de défauts structuraux. L'accumulation de ces défauts dans la structure du matériau possède un comportement similaire à l'apparition des nouveaux pores pour la mesure de la dureté. Ainsi, l'échantillon Ti04 présente une augmentation du niveau de porosité pour la dose d_3 . Cette évolution n'est pas observée pour l'échantillon Ti03 moins épais. Dans le cas de l'échantillon Ti03, l'énergie d'implantation est suffisante pour envoyer les particules d'implantation directement dans le substrat, de telle sorte que les effets des collisions atomiques sont plus importants dans le substrat. Ainsi, la génération des défauts issus des collisions atomiques sera plus marquée dans le substrat que dans le revêtement. Cela a une répercussion directe sur les résultats de porosité de la couche Ti03.

Dans le Tableau 4.7, les valeurs de porosité des couches diminuent d'une façon générale avec la réalisation de l'implantation ionique. Pour les doses intermédiaires (d_1 et d_2) les valeurs de porosité sont en première approximation constantes. Pour la dose d_3 , on note une décroissance du pourcentage de porosité. Pour l'échantillon Ti04, l'existence d'une valeur constante de porosité pour la dose intermédiaire est aussi observée. La densification du revêtement Ti04 est plus importante que celle mesurée pour le revêtement Ti03. En effet, le revêtement Ti04 subit les effets de l'irradiation dans sa *quasi*-totalité, car la gaussienne d'implantation a été placée à l'interface entre la couche Ha et la sous-couche TiN ($R_p/e \approx 1$). Pour l'échantillon Ti03, comme la gaussienne est localisée dans le substrat, les effets de l'implantation sont moins prononcés. Avec la dose croissante, l'échantillon Ti04 implanté à la dose d_3 présente une légère augmentation des valeurs de porosité.

Pour les systèmes non implantés, le rapport entre la densité volumique moyenne de l'hydroxyapatite obtenue par MEB et par RBS, soit $\rho_v = 2,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et la densité théorique pour hydroxyapatite massive ($3,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) est de 0,73, soit une différence de 27%, qui peut correspondre à la porosité présente dans le revêtement avant implantation. Les valeurs de porosité déduites de la mesure des propriétés mécaniques E_f (Tableau 4.6) et H_f (Tableau 4.7) sont du même ordre de grandeur.

Il est intéressant de remarquer pour les revêtements Si02 et Si04, implantés respectivement à basse énergie (60 KeV) et à haute énergie (1520 KeV) qu'une densification de la couche peut être mise en évidence. Les valeurs de porosité restent pratiquement les mêmes pour les différentes énergies et pour la dose d_2 . Ces résultats, déduits de la détermination du module élastique, montrent que la variation de la densité et donc de la porosité est indépendante de l'énergie, comme observé par Lopatin *et al.* [12]. En effet, ces auteurs ont étudié des revêtements biocéramiques de type Ha (600 nm d'épaisseur) déposés par procédé Sol-gel sur un substrat de Silicium, puis implantés avec des ions Si^+ , accélérés à une énergie comprise entre 1 et 2 MeV (doses entre 10^{14} et $6\cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ils ont mesuré l'augmentation de la densité moyenne des couches en mesurant l'épaisseur des couches par MEB et la densité surfacique par RBS, en fonction de la dose d'implantation. Ils montrent que l'augmentation de la densité est indépendante de l'énergie d'accélération appliquée et que l'augmentation de densité mesurée traduit une diminution des valeurs de porosité des couches, après implantation.

Tableau 4.6 - Valeur de porosité estimée à partir des valeurs de module d'élasticité des revêtements, déterminées par le modèle de Bec *et al.* (cf. Tableaux 4.1, 4.2 et 4.5)

	E (GPa)	(ic)	Porosité	(ic)
Ti03				
d₀	29,0	(25,4 ; 32,5)	0,28	(0,24 ; 0,31)
d₁	52,7	(48,2 ; 57,1)	0,11	(0,09 ; 0,14)
d₂	53,7	(52,5 ; 54,9)	0,11	(0,10 ; 0,11)
d₃	60,0	(56,4 ; 63,6)	0,08	(0,06 ; 0,09)
Ti04				
d₀	30,3	(26,6 ; 34,0)	0,26	(0,23 ; 0,30)
d₁	66,9	(65,1 ; 68,7)	0,05	(0,04 ; 0,06)
d₂	66,5	(63,9 ; 69,1)	0,05	(0,04 ; 0,06)
d₃	55,9	(54,0 ; 57,8)	0,10	(0,09 ; 0,11)
Si02				
d₀	35,8	(28,8 ; 42,8)	0,22	(0,17 ; 0,28)
d₂	64,5	(56,4 ; 72,5)	0,06	(0,03 ; 0,10)
Si04				
d₀	29,4	(26,2 ; 32,6)	0,27	(0,24 ; 0,30)
d₂	69,7	(55,5 ; 94,0)	0,04	(0,00 ; 0,10)

ic : intervalle de confiance

Tableau 4.7 - Valeur de porosité estimée à partir des valeurs de module d'élasticité des revêtements, déterminées par le modèle de Korsunsky *et al.* (cf. Tableaux 4.3, 4.4 et 4.5).

	H (GPa)	(ic)	Porosité	(ic)
Ti03				
d₀	1,1	(0,6 ; 1,6)	0,29	(0,22 ; 0,40)
d₁	2,5	(2,3 ; 3,0)	0,15	(0,12 ; 0,16)
d₂	2,8	(2,7 ; 2,8)	0,13	(0,12 ; 0,13)
d₃	3,4	(3,1 ; 3,8)	0,09	(0,08 ; 0,11)
Ti04				
d₀	0,9	(0,2 ; 1,6)	0,31	(0,22 ; 0,56)
d₁	2,9	(2,8 ; 3,1)	0,12	(0,11 ; 0,13)
d₂	2,8	(2,7 ; 2,9)	0,13	(0,12 ; 0,14)
d₃	3,3	(3,0 ; 3,5)	0,10	(0,09 ; 0,11)
Si02				
d₀	1,9	(0,4 ; 3,4)	0,19	(0,09 ; 0,45)
d₂	4,5	(4,2 ; 5,0)	0,05	(0,03 ; 0,06)
Si04				
d₀	1,9	(1,6 ; 2,2)	0,19	(0,17 ; 0,22)
d₂	3,1	(2,9 ; 3,4)	0,11	(0,10 ; 0,12)

ic : intervalle de confiance

En conclusion, nous avons démontré que les valeurs de la porosité des couches hydroxyapatite diminuent en fonction de la dose d'implantation ionique et indépendamment de l'énergie d'implantation. Les revêtements non implantés d'une manière générale présentent une porosité de l'ordre de 30% et après traitement par implantation ionique, cette valeur diminue et atteint 10% pour les couches implantées à la dose d_3 . Les résultats obtenus pour les couches déposées sur silicium (SiO_2 , $R_p/e < 1$, et SiO_4 , $R_p/e \gg 1$) sont à prendre avec précaution, car la dispersion, présentée par les profils de dureté et module d'élasticité de ces échantillons, est importante. Néanmoins, le modèle de suppression de l'influence des propriétés mécaniques du substrat montre que les revêtements biocéramiques sont plus denses après implantation, quelque soit le rapport R_p/e .

4.4. L'influence de l'implantation ionique sur le développement cellulaire en milieu biologique à quatre jours

Sur les figures 4.15 et 4.16, nous avons représenté des descriptions schématiques du développement cellulaire sur les échantillons Ti03 et Ti04, respectivement, en fonction du rapport R_p/e et de la dose d'implantation. Sur ces figures, l'épaisseur de la couche hydroxyapatite, représentée en rose, est deux fois plus importante pour l'échantillon Ti04 (Figures 4.16) que pour l'échantillon Ti03 (Figure 4.15). Les cellules sont représentées en vert, avec leur noyau en bleu et les filaments d'actine en vert foncé.

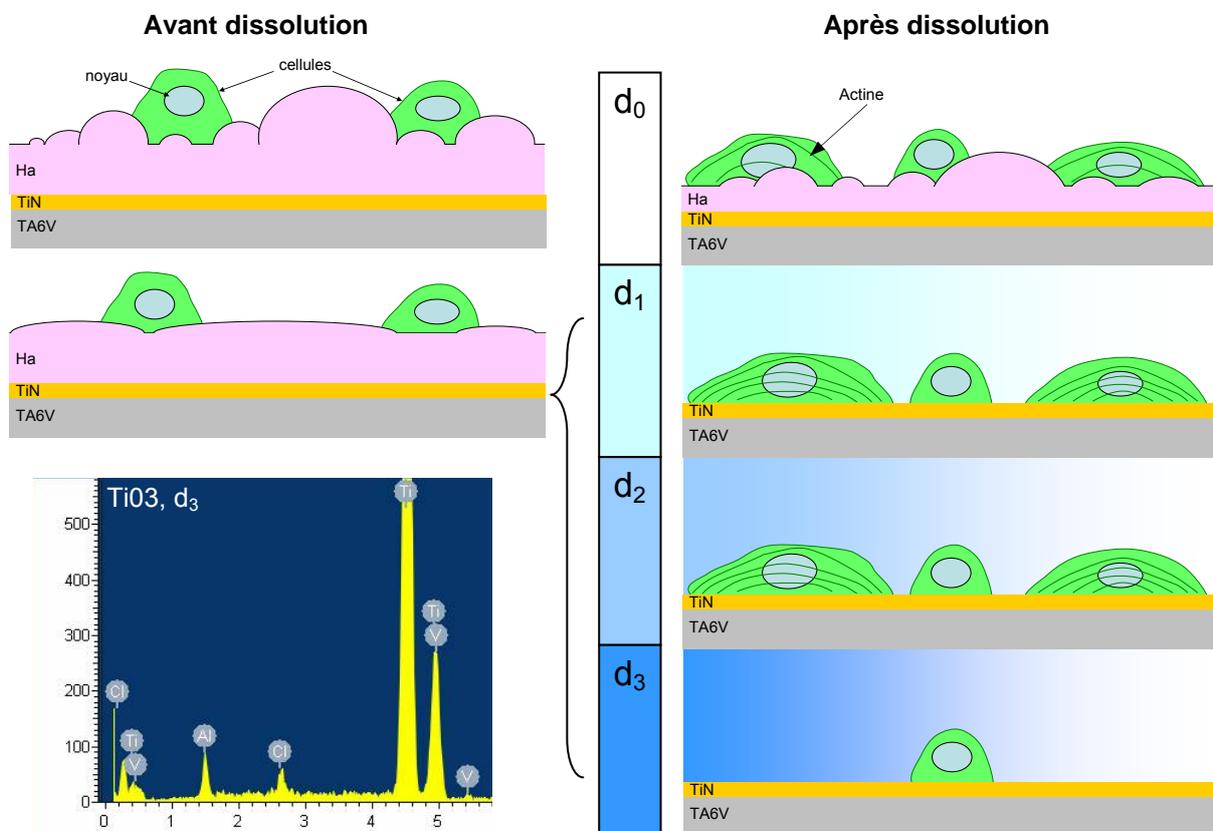


Figure 4.15 - Schéma représentant le développement cellulaire en milieu biologique à quatre jours réalisés sur l'échantillon Ti03 en fonction de la dose d'implantation.

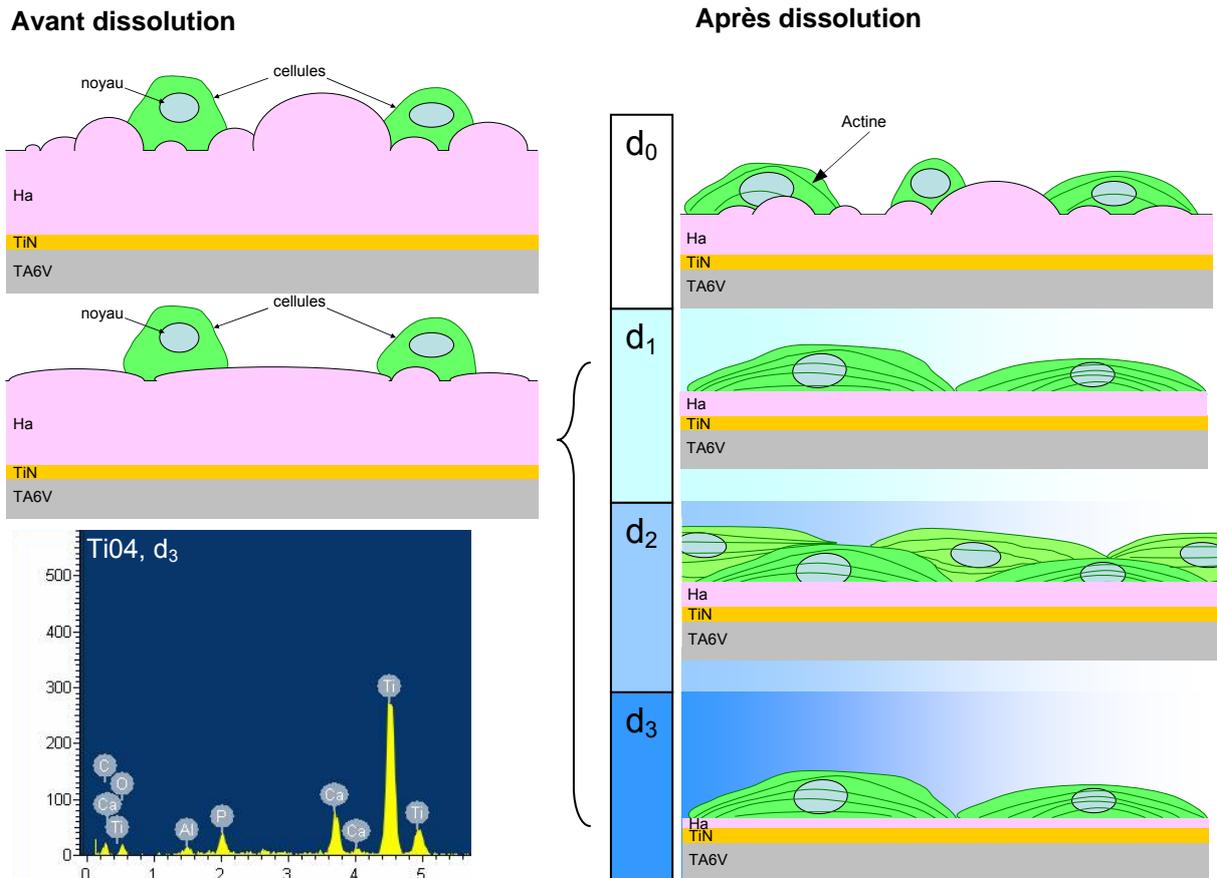


Figure 4.16 - Schéma représentant le développement cellulaire en milieu biologique à quatre jours réalisés sur l'échantillon Ti04 en fonction de la dose d'implantation.

Pour ce travail, nous avons fixé une énergie donnée, valeur définie grâce à une modélisation SRIM ® et à la description des échantillons. Nous avons utilisé deux échantillons obtenus par PLD dans les mêmes conditions, seul des temps de traitement différents ont permis d'atteindre des épaisseurs différentes. Le fait de travailler à la même énergie d'implantation pour les deux échantillons garantit des effets similaires sur les épaisseurs affectées par le traitement, en particulier l'épaisseur comprise entre la surface initiale du revêtement et la profondeur correspondant au parcours moyen R_p des ions implantés. La condition d'implantation réalisée sur ses deux échantillons, avec une énergie $E = 760$ KeV correspond à des rapports $R_p/e = 1.63$ pour l'échantillon Ti03 et $R_p/e = 1.1$ pour l'échantillon Ti04. Deux cas de figure distincts ont été observés :

- (i) l'épaisseur de la couche n'est pas suffisamment épaisse et la couche ainsi que le substrat sous-jacent sont affectés par le traitement ionique ; une dissolution rapide de la couche traitée et affectée par le faisceau d'ions se produit, perturbant la colonisation de la surface traitée, et l'adhésion des cellules (cas de l'échantillon Ti03, cf. Figure 3.50) ;
- (ii) l'épaisseur de la couche est suffisante, et seul le revêtement d'hydroxyapatite est affecté par le traitement ionique ; ce dernier résiste à la dissolution jusqu'à

l'adhésion des cellules, puis leur développement et leur prolifération (cas de l'échantillon Ti04, cf. Figure 3.51).

Les différences observées entre les caractéristiques des cellules développées sur les échantillons Ti03 et Ti04 sont significatives. Pour les deux échantillons Ti03 et Ti04, la dose semble avoir une plus faible influence que le rapport R_p/e . Toutefois, l'observation à des différents grossissements des cellules sur les surfaces des échantillons en fonction des conditions de traitement ionique indique un développement cellulaire, variable en fonction de la dose. Pour les dépôts obtenus par PLD d'épaisseur proche du micromètre, avec des ions azote, il existe une dose critique, de l'ordre de 1.10^{16} at.cm⁻². Pour des doses supérieures à cette dose critique, le développement cellulaire est moins favorable (cas de l'échantillon Ti04 avec un rapport $R_p/e = 1.1$), voire nulle, dans le cas de l'échantillon Ti03 (cas $R_p/e = 1.66$). La dose, directement reliée au temps de traitement et au nombre d'atomes implantés (et donc de collisions générées), doit modifier le taux de dissolution des revêtements Ha en milieu biologique complexe, avec une dissolution d'autant plus rapide que la dose est élevée. Ainsi, pour l'échantillon Ti03, implanté à la dose d_3 , l'instabilité chimique et mécanique du revêtement doit générer à la surface du revêtement en cours de dissolution des variations locales de pH et de concentration de certains éléments. Ces variations ne sont pas forcément compatibles avec les mécanismes d'adhésion cellulaire. Il est possible d'observer sur la figure 3.50g et 3.50h que les cellules se développent d'une façon optimale jusqu'à atteindre la frontière entre la zone implantées à la dose d_3 et la zone non implantée. D'autres modifications peuvent également avoir lieu à la dose d_3 (modification de l'énergie de surface ou de la composition chimique d'extrême surface), mais les techniques d'analyses physico-chimiques mises en œuvre dans cette étude n'ont pas permis de détecter de différences significatives entre les couches implantées aux différentes doses.

L'échantillon Ti04 présente de meilleures caractéristiques au niveau du développement cellulaire. Cette différence de comportement s'explique principalement par la différence d'épaisseur, qui conduit à la formation d'un film d'hydroxyapatite résiduel plus ou moins continu et d'épaisseur variable en fonction de la dose d'implantation. Les spectres EDS réalisés sur les surfaces après essais de dissolution indiquent la présence de phosphate de calcium, uniquement sur l'échantillon Ti04 (Figures 4.15 et 4.16). Par ailleurs, pour l'échantillon Ti04, les phénomènes cinétiques et/ou thermiques générés par le traitement d'implantation ionique n'affectent que le revêtement. Il est possible de remarquer que l'échantillon implanté à la dose d_2 présente un très haut niveau de développement cellulaire avec un taux de recouvrement de la surface implantée proche de 100 %. De plus, à la dose d_3 , contrairement à l'échantillon Ti03, on observe un développement cellulaire, associé à la présence d'un film Ha résiduel.

Sur la figure 4.17, nous avons réalisé de la même façon une représentation schématique du développement cellulaire en fonction de l'énergie d'implantation et observé sur les échantillons Si02 et Si04. Pour les échantillons non implantés, un très faible niveau de développement cellulaire est observé. À la fin de l'essai, la présence de phosphate de calcium est encore détectée par EDS, ce qui indique un faible niveau de dissolution des couches implantées. Après implantation ionique, le développement cellulaire est amélioré pour le revêtement implanté à 60 KeV. Sur cet échantillon Si02, les cellules présentent un cytoplasme développé avec la présence de filaments d'actine et un taux de

recouvrement de la surface traitée proche de 100%. Pour l'implantation réalisée à plus haute énergie avec $E = 1520 \text{ KeV}$ (SiO_4), nous pouvons observer un développement cellulaire médiocre. Le comportement biologique de cet échantillon est similaire à celui observé pour l'échantillon TiO_3 . Dès que les effets d'implantation ionique sont situés au niveau du substrat ($R_p/e \gg 1$), les caractéristiques de développement cellulaire se dégradent. Après les essais de dissolution en milieu complexe, les spectres EDS, réalisés sur les échantillons SiO_3 et SiO_4 dans les zones implantées, montrent que le revêtement d'hydroxyapatite a complètement disparu (figures 3.55b et 3.55c). A très haute énergie, correspondant à un rapport $R_p/e \gg 1$, le traitement déstabilise chimiquement et mécaniquement la couche Ha et modifie de fait le taux de dissolution. Ainsi, dans le cas de l'échantillon SiO_4 , comme pour l'échantillon TiO_3 à la dose d_3 , la dissolution rapide du revêtement conduit à des variations locales de pH et de concentrations, défavorables à l'adhésion et au développement cellulaire. Dans le cas de l'échantillon SiO_2 , le mécanisme de dissolution est en phase avec le mécanisme d'adhésion cellulaire, conduisant à l'ancrage des cellules et à leur développement progressif sur la surface du revêtement en cours de dissolution. Pour les deux échantillons, le revêtement initial ayant complètement disparu après 4 jours d'immersion, les cellules se trouvent en contact direct avec la couche barrière TiN. La prolifération des cellules observée sur l'échantillon SiO_2 montre que le revêtement TiN obtenu par PLD n'est pas cytotoxique.

Pour vérifier si le développement des cellules est lié aux effets du procédé d'implantation ionique, ou aux caractéristiques physico-chimiques de dépôts PLD, des échantillons recouverts avec une couche d'hydroxyapatite électrodéposé ont été utilisés. Ces échantillons non implantés présentent une morphologie de surface, décrite en détails par dos Santos *et al.* [37], constituées de monocristaux cristaux hydroxyapatite allongés et fins, fixés sur une matrice de phosphate de calcium. Le développement cellulaire sur ses surfaces non implantées est décrit sur la figure 4.18. On observe des cellules avec un cytoplasme peu ou pas développé et avec un taux de recouvrement inférieur à 30 % de la surface. Les mauvaises caractéristiques des développements cellulaires sont expliquées principalement à cause de la topographie de surface des échantillons non implantés, du fait de l'acuité des monocristaux. Après implantation ionique, la topographie de surface de l'échantillon est améliorée avec la destruction des cristaux d'hydroxyapatite et la consolidation de la couche. Les cellules sur cette surface traitée sont bien ancrées sur la surface et présentent un excellent développement avec un taux de recouvrement de 100 %.

Avant dissolution

Après dissolution

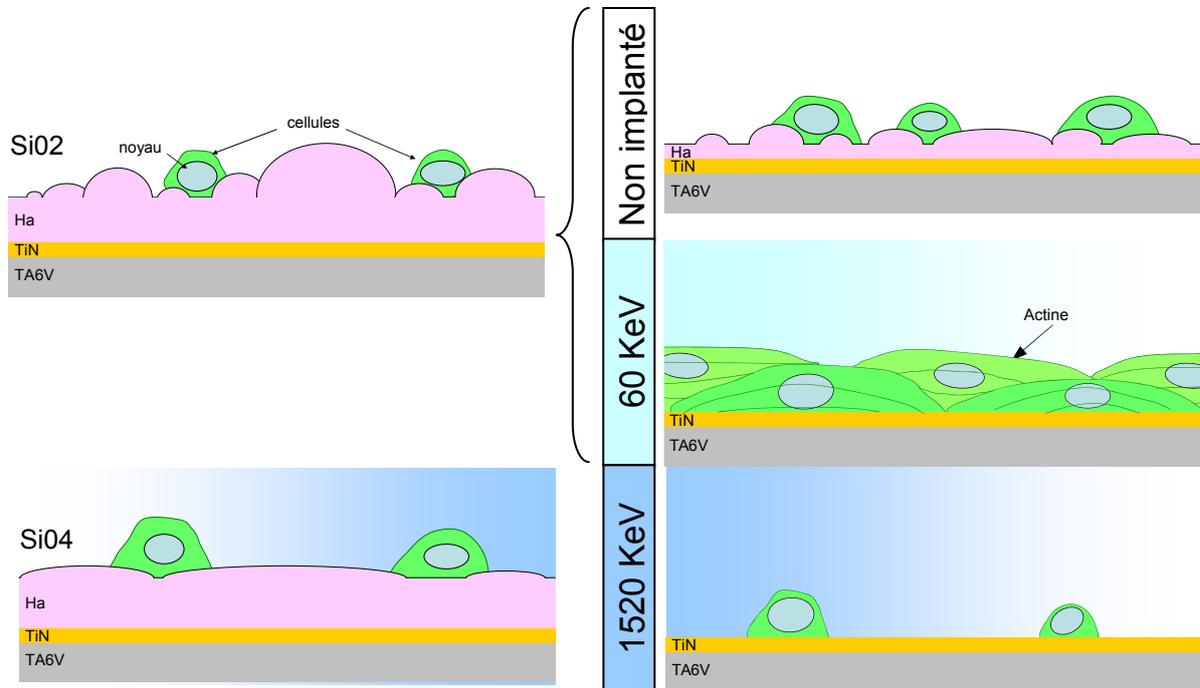


Figure 4.17 - Schéma représentant les essais de dissolution à quatre jours des échantillons SiO2 et SiO4 en fonction de la dose d'implantation.

Avant dissolution

Après dissolution

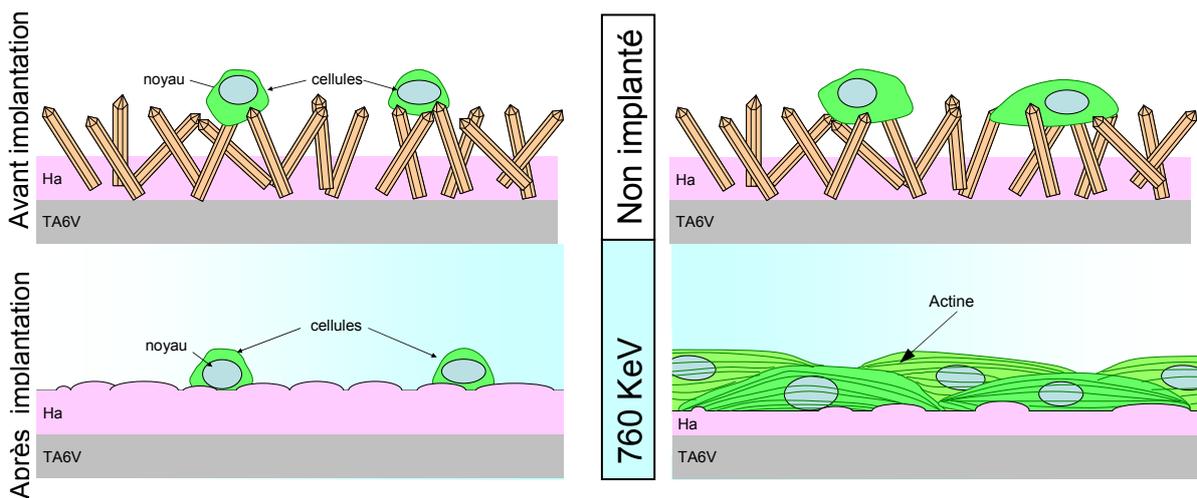


Figure 4.18 - Schéma représentant les essais de dissolution à quatre jours de l'échantillon électrodéposé en fonction de la dose d'implantation.

Ces derniers résultats encourageants montrent que les effets du traitement par implantation ionique sont reproductibles quelque soit le procédé utilisé pour réaliser le revêtement biocéramique. Ces effets sont donc indépendants de la microstructure initiale du revêtement. Dans tous les cas, si les paramètres de traitement par implantation, en particulier l'énergie et la dose pour une espèce donnée, sont correctement choisis, le traitement conduit à une amélioration des propriétés mécaniques et de l'adhésion, tout en augmentant la bio réactivité de la surface du revêtement traitée. Le paramètre le plus important réside dans le rapport R_p/e , caractérisant la localisation de la distribution des ions dans le système revêtu. Les résultats indiquent clairement que le traitement doit être réalisé à une énergie telle que le rapport R_p/e soit proche voire inférieur à 1. Ce dernier argument est relativement intéressant d'un point de vue industriel, car des implantations à basse énergie avec $E < 150$ KeV devraient conduire à des effets intéressants et suffisants pour améliorer la bioréceptivité des surfaces et donc le développement cellulaire lors d'essais in vitro, qui devront être confirmés par des essais in vivo. Toutefois, des techniques d'investigations, permettant de mettre en évidence des transformations d'extrême surface, doivent être utilisées pour comprendre et modéliser complètement les effets du traitement par implantation ionique sur des revêtements biocéramiques et ainsi être étendu à d'autres systèmes ou d'autres matériaux (bioverres).

4.5. Références Bibliographiques

1. Bao, Q., et al., *Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films*. Applied Surface Science, 2005. **252**(5): p. 1538-1544.
2. Wang, C.K., et al., *Structural characterization of pulsed laser-deposited hydroxyapatite film on titanium substrate*. Biomaterials, 1997. **18**: p. 1331-1338.
3. Nordlund, K. and R.S. Averback, *Collision cascades in metals and semiconductors: Defect creation and interface behavior*. Journal of Nuclear Materials, 2000. **276**(1): p. 194-201.
4. Nordlund, K., et al., *Heat spike effects on ion beam mixing*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. **164**: p. 441-452.
5. Williams, J.S. and J.M. Poate, *Ion Implantation and Beam Processing*. 1 ed. Vol. 1. 1984, New York: Academic Press Inc. 419.
6. Dillen, T.v., et al., *Anisotropic deformation of colloidal particles under MeV ion irradiation*. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 2001. **175 - 177**: p. 350 - 356.
7. Dillen, T.v., et al., *Ion beam-induced anisotropic plastic deformation at 300 KeV*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(21): p. 4315 - 4317.
8. Nelea, V., et al., *Mechanical properties improvement of pulsed laser-deposition hydroxyapatite thin films by high energy ion-beam implantation*. Applied surface science, 2002. **186**: p. 483-489.
9. Nelea, V., et al., *Mechanical properties improvement of pulsed laser deposition hydroxyapatite thin films by high energy ion-beam implantation*. Applied Surface Science, 2002. **186**: p. 483-489.
10. Nelea, V., et al., *Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films on Ti-5Al-2.5Fe substrates with and without buffer layers*. Applied Surface Science, 2000. **168**(1-4): p. 127-131.
11. Nelea, V.D., *Croissance et caractérisation des couches minces d'hydroxyapatite obtenues par la méthode de dépôt laser pulsé (PLD)*, in *Science des Matériaux*. 2002, Université Louis Pasteur - Strasbourg I: Strasbourg. p. 246.
12. Lopatin, C.M., et al., *Ion-beam densification of hydroxyapatite thin films*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1998. **145**(4): p. 522-531.
13. Hainsworth, S.V. and W.C. Soh, *The effect of the substrate on the mechanical properties of TiN coatings*. Surface and Coatings Technology, 2003. **163-164**: p. 515-520.
14. Mencik, J., et al., *Determination of elastic modulus of thin layer using nanoindentation*. Journal of Materials Research, 1997. **12**(9): p. 2475-2484.
15. Gao, H., C.H. Chiu, and J. Lee, *Journal of Solids Structures*, 1992. **29**: p. 2471-2492.
16. Doerner, M.F. and W.D. Nix, *Journal of Materials Research*, 1986. **1**: p. 601-609.
17. Puchi-Cabrera, E.S., J.A. Berrios, and D.G. Teerb, *On the computation of the absolute hardness of thin solid films*. Surface and Coatings Technology, 2002. **157**: p. 185-196.
18. Korsunsky, A.M., et al., *On the hardness of coated systems*. Surface and Coatings Technology, 1998. **99**(1-2): p. 171-183.
19. King, R.B., *International Journal of Solids Structures*, 1987. **23**(12): p. 1657 - 1664.
20. Bec, S., et al., *Philosophical Magazine A*, 1993. **74**(5): p. 1061 - 1072.
21. Bec, S., A. Tonck, and J.L. Loubet. in *Spring Meeting of the Materials Research Society*. 1993. San Francisco, USA: Mat. Res. Soc. Symp. Proc.
22. Bücley, H., *The science of hardness testing and its applications*. 1973, J. W. Westbrook and H. Conrad. p. 453.
23. Jonsson, B. and S. Hogmark, *Thin Solid Films*, 1984. **114**: p. 257.
24. Bhattacharya, A.K. and W.D. Nix, *Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates*. International Journal of Solids and Structures, 1988. **24**(12): p. 1287-1298.
25. Pelletier, H., *Amélioration des propriétés mécaniques des alliages métalliques par implantation d'ions à haute énergie*. 2001, ULP: Strasbourg.
26. Rice, R.W., *Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property-porosity relations*. Journal of Materials Science, 1993. **28**(8): p. 2187 - 2190.

27. Rice, R.W., *Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area*. Journal of Materials Science, 1996. **31**: p. 102-118.
28. Rice, R.W., *Treatise on Materials Science and Technology 11*. 1977, New York: McCrom. 381.
29. Nielsen, L.F., *ibdi*, 1983. **67**: p. 93.
30. Knudsen, F.P., Journal of American Ceramics Society, 1959. **42**: p. 376.
31. Hoepfner, T.P. and E.D. Case, *The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite*. Ceramics International, 2003. **29**(6): p. 699-706.
32. He, L.H., et al., *Mechanical behaviour of porous hydroxyapatite*. Acta Biomaterialia, 2008. **4**(3): p. 577-586.
33. Li, H., K.A. Khor, and P. Cheangb, *Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings*. Surface and Coatings Technology, 2002. **155**: p. 21-32.
34. Padilla, S., et al., *Processing and mechanical properties of hydroxyapatite pieces obtained by the gelcasting method*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**: p. 375-383.
35. Murugan, R. and S. Ramakrishna, *Development of nanocomposites for bone grafting*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(15-16): p. 2385-2406.
36. Murugan, R. and S. Ramakrishna, *Nanostructured biomaterials*, in *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, H.S. Nalwa, Editor. 2004, American Scientific Publishers: California. p. 595-613.
37. dos Santos, E.A., et al., *Oriented hydroxyapatite single crystals produced by the electrodeposition method*. Materials Science and Engineering: B. **169**(1-3): p. 138-144.
38. Johnson, K.L., *The Correlation of indentation experiments*. Journal of Mech. Physc. Solids, 1970. **18**(2): p. 115.
39. Rubia, T.D.d.l., et al., Physical Review Letters, 1987. **59**: p. 1930.
40. Hsieh, H., et al., Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 1989. **40**: p. 9986.
41. Averback, R.S., K. Nordlund, and C.P. Flynn, in *Workshop on Basic Aspects of Differences in Irradiation Effects between FCC, BCC and HCP Metals and Alloys*. Oct. 1998: Cangas de Onis, Spain.
42. Nordlund, K., et al., Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 1998. **57**: p. 7556.
43. Barbu, A., et al., *Microstructural modifications induced by swift ions in the NiTi intermetallic compound*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1998. **145**(3): p. 354-372.
44. Toulemonde, M., C. Dufour, and E. Paumier, physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 1982. **46**: p. 14362.

Chapitre 5 - Conclusions et perspectives.

Dans ce travail le traitement par implantation ionique a été utilisé pour modifier les propriétés physico-chimiques et mécaniques des couches biocéramiques hydroxyapatite déposées par PLD. En fonction des principaux paramètres opératoires liés au procédé d'implantation ionique, il a été mis en évidence une augmentation des propriétés mécaniques (dureté, module d'élasticité, adhésion), une diminution de la rugosité de surface ainsi que des changements de cristallinité, sans modification de la stoechiométrie ou encore des familles chimiques présentes initialement dans le revêtement biocéramique.

Les modifications des propriétés des couches biocéramiques après traitement par implantation ionique sont dépendantes de la localisation de la distribution des ions implantés au travers de l'épaisseur du revêtement. L'utilisation de plusieurs échantillons de nature similaire, mais d'épaisseurs différentes a permis d'identifier le rapport (R_p/e), avec R_p , le parcours moyen des ions, et e , l'épaisseur du revêtement, comme un paramètre important, pour expliquer les modifications observées après traitement. Cette étude a également montré l'existence d'une dose critique, à partir de laquelle toutes les propriétés se dégradent.

Au niveau de la rugosité et plus généralement de la morphologie des surfaces des revêtements biocéramiques, trois comportements sont à retenir pour des épaisseurs de l'ordre du micromètre :

- (i) - un rapport R_p/e inférieur à 1 (basse énergie, avec $E = 60$ KeV) conduit à une topographie similaire à celle des échantillons après dépôt ;
- (ii) - un rapport R_p/e proche de 1 (moyenne énergie, avec $E = 760$ KeV) induit à des modifications de la topographie de surface avec l'augmentation du diamètre moyen des gouttelettes et les changements de la forme (sphérique, avant implantation et sous la forme d'un disque après implantation) ;
- (iii) - un rapport R_p/e supérieur à 1 (haute énergie, $E = 1520$ KeV) amène à un changement de la topographie avec l'affaissement des gouttelettes sans pour autant modifier leur diamètre moyen.

L'augmentation de la dose d'implantation conduit à une diminution de la rugosité de surface pour les doses inférieures à 10^{16} at·cm⁻², suivi d'une augmentation de la rugosité pour la dose $2 \cdot 10^{16}$ at·cm⁻². Les modifications de topographie observées ont été attribuées à la localisation des phénomènes thermiques, liés principalement à des phénomènes de recouvrement de cascades, situés au niveau du R_p et à la relaxation de contrainte du dépôt suite l'augmentation graduelle température pendant l'implantation ionique.

La cristallinité des couches est réduite en fonction de la dose d'implantation utilisée, avec la réduction des raies de l'hydroxyapatite (notamment celle à 32° , $\langle 211 \rangle$) et de génération d'un fond amorphe. L'augmentation de la taille des cristallites a aussi pu être mise en évidence. Ces résultats associés aux résultats de spectroscopie à infrarouge par réflectance diffuse qui indiquent la présence de phosphate et d'hydroxyle dans la composition des couches étudiées corroborent à la validation de la présence hydroxyapatite dans les revêtements biocéramiques. Par ailleurs, la stoechiométrie des

couches hydroxyapatite demeure inchangée en fonction de l'implantation ionique même pour les plus fortes doses employées.

L'augmentation de propriétés mécaniques (module d'élasticité, dureté) a été vérifiée pour des doses d'implantation inférieures à 10^{16} at·cm⁻², dans le cas de l'azote. D'une façon générale, les dépôts non implantés présentent une dispersion des propriétés mécaniques élevées à cause de la grande rugosité de surface de ces échantillons. Après implantation, la dispersion de données est réduite, grâce à la diminution topographie et à la diminution de la quantité des pores de la couche. Les couches traitées à la dose 10^{16} at·cm⁻² présentent les valeurs de module d'élasticité et de dureté les plus élevées, indépendamment de l'épaisseur de cette couche, et avec une augmentation d'environ 97,5 % par rapport aux propriétés mécaniques initiales des revêtements déposés par PLD. Les mêmes comportements mécaniques des revêtements ont été observés avec l'utilisation de la géométrie Berkovich et sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ en raison de la proximité des volumes affectés du revêtement par ces deux types d'indenteurs par rapport au volume du revêtement, exprimé par le rapport a_p/e . D'une façon générale, le comportement des revêtements implantés ont été classés en trois groupes en fonction du rapport R_p/e :

- (iv) - un rapport $R_p/e < 1$ conduit à des résultats au niveau des propriétés mécaniques fortement dispersés et cette dispersion est liée principalement à la topographie des surfaces des revêtements non modifiées par le traitement ;
- (v) - un rapport $R_p/e \approx 1$ présente des effets sur la topographie et sur les propriétés mécaniques avec un maximum de ces propriétés observées pour la dose d'implantation 10^{16} at·cm⁻² ;
- (vi) - un rapport $R_p/e \gg 1$ génère des effets moins prononcés sur les topographies de la condition précédente et une faible augmentation de propriétés mécaniques.

Avec l'augmentation du volume affecté par les indentations (indenteur sphérique de $50 \mu\text{m}$ de diamètre), les changements de comportement mécanique des couches sur charge ont été mis en évidence, avec la présence :

- (vii) - des indentations de nature élastoplastique pour les couches non implantées et implantées à la dose $5 \cdot 10^{15}$ at·cm⁻² ;
- (viii) - des indentations de nature élastique pour les revêtements implantés à la dose 10^{16} at·cm⁻² ;
- (ix) - un comportement à la fois élastique et élastoplastique en fonction de la charge appliquée pour les revêtements traités à la dose $2 \cdot 10^{16}$ at·cm⁻².

Ces changements de comportements sont associés à la densification des revêtements pour la dose inférieure ou égale à 10^{16} at·cm⁻² et à l'augmentation de l'endommagement de la couche pour la dose $2 \cdot 10^{16}$ at·cm⁻².

Les essais de rayure réalisés à l'aide d'un indenteur sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ montrent une évolution de comportement mécanique du revêtement sous sollicitation dynamique pour les implantations réalisées avec des ions ¹⁵N accélérés avec l'énergie de 760 KeV :

- (x) - les couches non implantées présentent un comportement fragile avec défaillance au niveau de l'interface entre le revêtement et le substrat, caractérisée par les phénomènes de délamination de nature adhésive ;
- (xi) - après implantation à la dose $5 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$, le comportement de la couche devient ductile avec accumulation de matière au bord du sillon ;
- (xii) - pour l'implantation réalisée à la dose $10^{16} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$, l'augmentation des propriétés mécaniques conduit à la génération d'un sillon lisse avec la formation d'un bourrelet frontal ;
- (xiii) - après implantation réalisée à la dose $2 \cdot 10^{16} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$, la couche devient de nouveau fragile mais avec un comportement à la rayure caractérisé par des phénomènes d'écaillage de nature cohésive.

Enfin, les comportements en milieu biologique des couches hydroxyapatite a été mis en évidence par les essais de dissolution *in vitro* pendant quatre jours. La caractéristique des cellules après essais de dissolution est fortement associée aux paramètres : (i) l'épaisseur de la couche ; (ii) le rapport R_p/e et (iii) la dose d'implantation. De manière générale, le traitement par implantation ionique modifie la vitesse de dissolution de l'épaisseur de revêtement affectée par le traitement. Ainsi, trois comportements ont pu être établis :

- (xiv) - un rapport $R_p/e < 1$ conduit à la dissolution rapide de la partie implantée du revêtement biocéramique, ce qui favorise l'accrochage et le développement cellulaire dans les premières instants de l'essai de dissolution, suivi d'un maintien de ces bonnes caractéristiques biocompatibilité/résorbabilité, avec la présence d'une épaisseur de revêtement non affecté par le traitement ionique. Les cellules présentent un bon niveau de développement cytoplasmique, avec un taux de recouvrement de la surface traitée proche de 100 % et avec la présence de fibronectine indiquant un bon accrochage cellulaire ;
- (xv) - un rapport $R_p/e \approx 1$ conduit à deux comportements en fonction de l'épaisseur initiale du revêtement :
 - (xv.a) - Pour une épaisseur $e > 1 \mu\text{m}$, nous avons noté une dissolution rapide de la couche, mais avec une épaisseur suffisante, les cellules présentent un bon niveau de développement sur ces revêtements, avec un très bon développement du cytoplasme et la présence de fibronectine. Pour cette condition, le maximum du développement est présenté pour le traitement à la dose $10^{16} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$
 - (xv.b) - Pour une épaisseur plus faible, $e < 1 \mu\text{m}$, nous avons observé une dissolution rapide de la couche, et donc un développement cellulaire réduit même s'il est possible d'observer des cellules avec un cytoplasme développé et la présence de fibronectine. La surface traitée recouverte par les cellules est inférieure à 75 % pour les doses $5 \cdot 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $10^{16} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour la dose d'implantation de $2 \cdot 10^{16} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$, une diminution

drastique du nombre de cellules est observé, avec un taux de recouvrement inférieur à 2 % de la surface traitée.

- (xvi) - Enfin, un rapport $R_p/e \gg 1$ montre un développement limité des cellules sur les revêtements traités. Les cellules ne présentent pas de cytoplasme développé et les observations optiques n'indiquent pas de présence de fibronectine et donc une faible adhésion cellulaire sur le revêtement. Ces cellules se présentent sous la forme ronde dispersée à la surface du revêtement biocéramique. Le taux de recouvrement de la surface implantée par les cellules reste inférieur à 10 %.

Malgré l'application de diverses techniques d'analyses physico-chimiques, mécaniques et biologiques, des travaux complémentaires doivent être menés pour identifier certains phénomènes physiques survenant dans le revêtement biocéramiques au cours du traitement par implantation ionique, en particulier les modifications structurales associées aux phénomènes de recouvrement de cascades. La réalisation de lames minces pour l'observation microscopie électronique transmission mettra en évidence des transformations au niveau du par cours moyen R_p et plu généralement dans la zone affectée.

D'un point de vue des applications industrielles du procédé de mixage ionique et plus généralement d'implantation ionique, nos travaux sur des revêtements biocéramiques obtenus par procédé électrolytique ont montré clairement que les effets du bombardement ionique sont reproductibles, laissant envisager son application sur des revêtements épais (100 μm) obtenus par torche plasma et cliniquement utilisés actuellement. Au niveau du procédé lui-même, des travaux ont été engagés notamment sur des revêtements biocéramiques obtenus par électrodéposition, avec (i) l'utilisation de différentes espèces d'implantation comme cuivre ou l'argent à faible énergie, possédant des caractéristiques bactéricides à des doses adaptées pour le bon développement cellulaire et (ii) la réalisation d'une implantation avec double énergie : la première, pour atteindre le niveau de l'interface entre le revêtement et le substrat (760 KeV pour des échantillons avec une épaisseur approximativement égale à 1 μm), à une dose maximale de $5 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$. Et la deuxième, à faible énergie (< 100 KeV) et faible dose ($\leq 5 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$) pour modifier les propriétés physico-chimiques de la surface.

Enfin, en dehors de la caractérisation des effets du traitement par implantation ionique, ce travail de thèse a participé au développement des techniques d'analyses, utilisés dans la caractérisation de matériaux plus conventionnels. Ainsi, une expérience et un savoir faire ont été acquis par les différentes équipes de recherche partenaires de cette étude, en particulier au niveau des techniques utilisant des faisceaux de particules, comme les techniques RBS et NRA, ou encore au niveau des techniques d'indentation instrumentées, où nous avons montré la nécessité de travailler avec différentes géométries d'indenteurs pour solliciter la surface des matériaux étudiés à différents niveaux de déformation.

Résumé :

L'augmentation de l'espérance de vie des populations des pays développés conduit à la pose de plus en plus fréquente d'éléments prothétiques ostéo-articulaires ou dentaires. Dans le domaine des matériaux, de nouveaux matériaux biocompatibles ont été mis au point et élaborés. Ces biomatériaux peuvent se substituer à l'os et ne génèrent pas de complications particulières consécutives à leur implantation dans l'organisme. Malgré ces progrès incontestables, la durée de vie des éléments prothétiques reste encore limitée. En fonction du patient (âge, corpulence, activités physiques) et de sa pathologie, leur remplacement peut être nécessaire plus ou moins prématurément en raison de la nécrose de l'os directement en contact avec la surface (métallique ou céramique) de l'implant. Ce phénomène peut être retardé, voire même évité, par l'emploi de biocéramiques spécifiques à la surface de l'implant sous la forme de couche mince. Toutefois, une bonne adhésion des couches biocéramiques est nécessaire. Des problèmes d'adhésion sont récurrents à tous les procédés de dépôt utilisés industriellement et sont d'autant plus importants dans le cas de films minces. Dans ce travail de thèse, nous cherchons à améliorer les propriétés mécaniques et l'adhésion des couches d'hydroxyapatite déposées par ablation laser pulsée à la suite d'un traitement de surface employant un faisceau de particules à haute énergie. Les particules ionisées sont accélérées vers la surface, produisant des défauts à différentes échelles dans la cible ce qui conduit à une modification de la microstructure du matériau irradié. Ces modifications induites par l'implantation ionique en fonction des paramètres d'implantation (énergie et dose d'implantation) à des matériaux biocéramiques poreux sont mal comprises voir inconnues. Ainsi, le but de ce travail est de comprendre les changements observés sur les propriétés mécaniques (mécanismes de durcissement, l'augmentation de l'adhésion des couches Ha), sur la topographie et la microstructure des couches irradiées. Pour mieux appréhender les effets de l'implantation d'ions, nous avons implanté trois doses différentes, $d_1 = 5 \cdot 10^{15}$, $d_2 = 10^{16}$ et $d_3 = 2 \cdot 10^{16}$ ions·cm⁻². La caractérisation mécanique a été réalisée en utilisant les techniques de nanoindentation et de nanorayure. Avec différentes géométries d'indenteur, nous avons mis en évidence l'augmentation des propriétés mécaniques des couches suite à l'augmentation de leur densité. De même, l'augmentation de l'adhésivité entre la couche et le substrat a été vérifiée pour les couches implantées. Des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante, de spectroscopie d'infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT), de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et des mesures d'énergie dispersives des rayons X (EDX) ont été réalisées pour évaluer les changements physico-chimiques des couches. Pour mettre en évidence les interactions entre les cellules osseuses et les couches biocéramiques en fonction de la dose d'implantation, nous avons fait réaliser des essais d'immersion en milieu biologique pendant quatre jours. L'implantation ionique à haute énergie, appliquée à une dose optimale et à une énergie d'accélération adaptée aux espèces implantées, conduit à des changements de topographie, à l'augmentation des propriétés mécaniques et à des changements microstructuraux des couches. L'ensemble de ces changements présente une influence positive sur les caractéristiques de développement cellulaire sur l'essai de dissolution *in vitro*. Les bénéfices de l'implantation d'ion ont pu être aussi confirmés sur d'autres systèmes comme ces générés par électrodéposition.

Mots clefs : Hydroxyapatite ; Implantation d'ion à haute énergie ; Propriété mécanique ; morphologie de surface ; croissance cellulaire ; couches minces.

Abstract:

The increase of life expectancy in developed countries led to enhance utilization of prosthetic elements for bone joints and dentistry applications. In the domain of materials, new biocompatible materials have been developed. These biomaterials can be used to replace bone without generate peculiar complications, successively of implantation into the body. Despite this undeniable progress, the duration of prosthetic components is still limited. Depending on the patient (age, BMI, physical activity) and pathology, their replacement may be necessary more or less prematurely due to necrosis of bone in direct contact with the surface (metal or ceramic) of the implant. This phenomenon can be avoided by the use of specific bioceramics onto implants surface in the form of thin film. However, good adhesion layers bioceramics is necessary. The adhesion problems are frequent at all deposition processes used in industry to create these layers and they are particularly important in the case of thin films. In this thesis, we search for improve the mechanical properties and adhesion of hydroxyapatite layers deposited by pulsed laser deposition using a surface treatment of the deposit by using a beam of high energy particles. The ionized particles are accelerated toward the treated surface, generating defects at different scales in the target which leads to change microstructure of irradiated materials. These modifications of porous bioceramics due to the ion implantation in function of implantation parameters (Energy, dose) are poorly understood or unknown. Thus, the goal of this work is to understand the changes on the mechanical properties (hardening mechanisms, increasing the adhesion of layers Ha), as well as the modifications of topography of irradiated films. To better understand the effects of ion implantation, three different doses: $d_1 = 5 \cdot 10^{15}$, $d_2 = 10^{16}$ and $d_3 = 2 \cdot 10^{16}$ at·cm⁻², are carried out. The mechanical characterization was performed by nanoindentation and nanorayure measurements. Using different indenter geometries we observed the increase of mechanical properties of layers due mainly to the increased in their density, as well as the increase of adhesiveness between the coating and the substrate for implanted layers. To evaluate physicochemical changes of layers, measures of X-ray diffraction in grazing incidence, measures of diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and dispersive energy of X-ray (EDX) were carried out. To access the interactions between bone cells and implanted bioceramics layers, we perform tests of immersion in a biological environment for four days, as a function of the implantation parameters. The high energy ion implantation, applied to an optimal dose and an acceleration energy adapted to the implanted species, leads to changes in topography, increased mechanical properties and microstructural changes of the layers. All of these changes present a positive influence on cell growth characteristics in the dissolution test *in vitro*. The benefits of ion implantation have also been confirmed in other systems such as those generated by electroplating.

Key-words: Hydroxyapatite; high energy ion implantation; mechanical properties; surface morphology; cell growth; thin layer.