

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie Métallurgique

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention de

Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Métallurgie

**Etude par microscopie à force atomique de l'état de
surface d'un dépôt de titane sur l'inox AISI 316L**

Proposé et dirigé par :

✚ Pr. Fatah HELLAL,
✚ Dr. Abderrahmane DAIMELLAH

Etudié par :

Mr. Younes ELHACHI

Promotion : juin 2008

Remerciements

Au terme de ce travail je tiens à remercier vivement Mr F. HELLAL mon encadreur pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse. Mr A. DAIMELLAH, mon co-encadreur mérite également mes remerciements les plus sincères pour le travail qu'il a accompli, son aide et ses conseils.

Je tiens à remercier également Mr DEMRI pour m'avoir honoré en acceptant de présider le jury, Mr H. SEDJAL et Mme N. KECHOUD d'avoir accepté de juger mon travail, cela fera un honneur pour moi.

J'exprime ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

Je n'oublie de remercier les enseignants de l'école nationale polytechnique, en particulier ceux du département de métallurgie, pour m'avoir offert un agréable cadre de formation.

Je remercie également mes collègues de l'ENP, en particulier Zico et ses parents, ainsi que tous mes amis de Bouraoui.

Les mots ne peuvent exprimer mes sentiments de reconnaissance et de gratitude à l'égard de Asma pour avoir relu et corrigé ce manuscrit, pour ses suggestions précieuses et sa sympathie. N'est-ce pas assouma !?

Que toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail trouve ici l'expression de mes vifs remerciements et ma profonde gratitude.

ملخص

في مجال زرع الأجزاء المعدنية في جسم الإنسان، ينبغي أن تتحقق في المواد المستعملة خصائص فيزيوكيميائية و ميكانيكية تتلاءم و موضع الزرع و الوظيفة التي ستؤديها هذا من جهة، و من جهة أخرى أن تكون ذات قابلية طبية.

بهدف تحسين القابلية البيولوجية لفولاذ غير قابل للتأكسد من نوع AISI 316L، تمّ وضع طبقة رقيقة من التيتانيوم على السطح الفولاذي بواسطة تقنية PVD. قمنا بعد ذلك بدراسة سطح الجزء البيومعدني المحصل عليه و هذا باستعمال عدة تقنيات مثل AFM، EDX و XRD. من جهة أخرى، تمّ القيام ببعض التجارب الكهروكيميائية و الميكانيكية نظرا للأهمية التي تكتسبها هذه الأخيرة فيما يخص المواد البيولوجية. من خلال هذه العمل، اعتمدنا خصوصا على دراسة العلاقة الموجودة بين الحالة المورفولوجية للسطح مع الخصائص الأخرى لهذا الأخير. طبقة التيتانيوم تبدو متجانسة غير أنّ درجة خشونتها مرتبطة بمدى العملية. يمكننا القول أنه من المحتمل جداً أن تكون كيفية تبلور التيتانيوم متعلقة أساسا بخشونة الطبقة السفلى علاوة على بنيتها الميكرومترية.

كلمات مفتاحية : طبقة التيتانيوم، دراسة السطح، الخشونة، مجهر القوة الذرية، البيومواد.

Résumé

Dans le domaine de l'implantologie, les biomatériaux doivent, d'une part, satisfaire à des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques appropriées au site d'implantation et à la fonction à remplir, d'autre part être biocompatibles.

Dans le but d'améliorer la biocompatibilité d'un acier inoxydable austénitique (AISI 316L), le titane a été déposé dessus par voie physique en phase vapeur. La surface du biomatériau obtenu a été caractérisée par AFM, EDX et XRD. En outre, des tests électrochimiques et mécaniques ont été effectués vu l'importance de ces propriétés dans de tels biomatériaux.

Dans ce travail, nous intéressons le plus à la relation entre les paramètres de surface et ses propriétés. Le dépôt semble homogène mais sa rugosité est affectée par la durée de déposition. Le mode de cristallisation du titane est probablement lié à la rugosité de la surface du substrat ainsi qu'à la microstructure de ce dernier.

Mots-clés : dépôt de titane, caractérisation de surfaces, rugosité, AFM, biomatériaux.

Abstract

In the field of the implantology, the biomaterials must, on one hand, to satisfy to suitable physico-chemical and mechanical features in the implantation site and to the function to fill, on another hand to be biocompatible.

In order to improve the biocompatibility of an austenitic stainless steel (AISI 316L), titanium has been deposited upon it by a physical vapor process. The new biomaterial surface has been investigated by AFM, SEM and XRD. Further, electrochemical and mechanical tests were performed, because these are the required properties for such biomaterial implants.

In this work, we focused on the relationship between shape surface factors (roughness, porosity occurrence, crystalline lattice) and surface properties. The film seems to be homogeneous, but its RMS parameter is affected by the duration of the PVD process. Crystallization of titanium is probably linked to the stainless steel surface roughness and its microstructure.

Keywords: Titanium Thin Film, Surface Characterisation, Roughness, AFM, Biomaterials.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	2
-------------------	---

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. BIOMATERIAUX ET BIOCOMPATIBILITE

1.1. Biocompatibilité.....	6
1.1.1. Définitions.....	6
1.1.2. Facteurs intervenant sur la biocompatibilité	6
1.1.3. Risques liés aux implants.....	7
1.2. Biomatériaux.....	8
1.2.1. Définitions et Historique.....	8
1.2.2. Biomatériaux métalliques.....	8
1.2.2.1. Le titane	10
1.2.2.2. Les aciers inoxydables.....	11
1.2.3. Disciplines liées aux biomatériaux	12

2. LES TECHNIQUES DE DEPOSITION EN PHASE VAPEUR

2.1. Introduction	14
2.2. Quelques points forts de la PVD	14
2.3. Pulvérisation cathodique	15
2.3.1. Historique et définition.....	15
2.3.2. Procédé diode plane	16
2.3.3. Avantages et inconvénients de la pulvérisation cathodique.....	17
2.3.4. Rendement de la pulvérisation.....	17
2.4. Notion de l'adhérence des couches.....	17

3. GENERALITES SUR LES DEPOTS ET COUCHES MINCES

3.1. Notion de couche mince.....	20
3.2. Propriétés des couches minces	21
3.2.1. Propriétés géométriques.....	21
3.2.1.1. Epaisseur.....	21
3.2.1.2. Structure tridimensionnelle.....	22
3.2.1.3. Défauts tridimensionnels.....	22
3.2.2. Propriétés physico-chimiques	22
3.2.2.1. Dureté	22
3.2.2.2. Résistance à la corrosion.....	23

3.3.	Nucléation, croissance et microstructure des couches minces.....	24
3.3.1.	Généralités sur la nucléation et la croissance des films	24
3.3.2.	Morphologie et microstructures.....	25
3.3.3.	Particularités des couches déposées par pulvérisation	26
3.4.	Quelques applications des dépôts minces.....	27
3.4.1.	Couches minces en électronique.....	27
3.4.2.	Couches de protection.....	28
3.5.	Conclusion.....	28

INVESTIGATION EXPERIMENTALE

4. MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

4.1.	Matériaux étudiés.....	31
4.2.	Préparation des échantillons.....	32
4.3.	Caractérisation microstructurale aux MEB et EDX	33
4.3.1.	Caractérisation du substrat.....	33
4.3.2.	Caractérisation du dépôt.....	33
4.4.	Caractérisation de l'état de surface par AFM.....	34
4.4.1.	Principe de fonctionnement de l'AFM	34
4.4.2.	L'AFM comme rugosimètre.....	36
4.5.	Caractérisation mécanique.....	37
4.6.	Caractérisation électrochimique.....	38
4.6.1.	Matériels pour les essais électrochimiques	38
4.6.2.	Solution d'étude.....	39

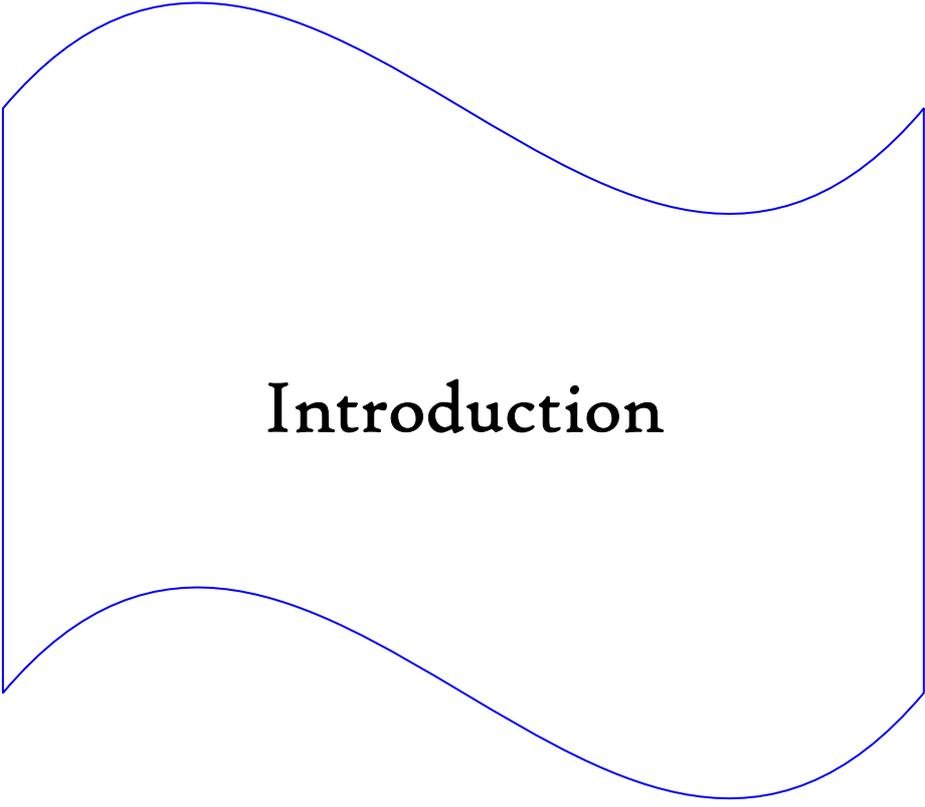
5. RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1.	Résultats des investigations MEB et EDX	41
5.2.	Résultats pour les tests de microdureté.....	44
5.3.	Résultats électrochimiques.....	46
5.4.	Etude et résultats pour l'AFM	49
5.4.1.	Paramètres de rugosité et critères d'état de surface.....	51
5.4.2.	Analyse de la morphologie de surface	54
5.4.3.	Analyse de la structure du film.....	59
5.4.4.	Résultats pour la rugosité.....	60

CONCLUSION & PERSPECTIVES..... 62

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES



Introduction

INTRODUCTION

Depuis la première valve cardiaque, implantée en 1952, et la première prothèse artérielle, installée en 1958, les organes artificiels et les dispositifs médicaux suppléant des fonctions déficientes de l'organisme humain ont franchi de multiples barrières médicales, scientifiques et techniques. C'est dans ce contexte que nous avons orienté notre travail, avec le souhait de se rapprocher par le biais des traitements de surface, d'une solution qui va nous permettre d'avoir une bonne aptitude du matériau pour son utilisation en implantologie.

Dans le but d'exploiter les bonnes propriétés de surface du titane (résistance à la corrosion, résistance à l'usure et bonne biocompatibilité) tout en conservant celles volumiques de l'acier, et aussi réduire le coût de l'implant, nous avons choisi d'étudier le bi-matériau Ti-acier inoxydable de type 316L. Le titane sera déposé dessus par voie physique en phase vapeur.

Le but de ce travail est de justifier le comportement mécanique et électrochimique d'un dépôt de titane sur de l'inox 316L en se basant sur sa microstructure et sur ses propriétés de surface. Pour ce faire, nous avons utilisé, hormis les techniques de caractérisation électrochimique et mécanique, une technique de caractérisation de la morphologie et de l'état de surface des dépôts ; on parle ici de la microscopie à force atomique (AFM).

Les résultats issus des investigations par AFM auront pour objectif de compléter les résultats mécaniques et électrochimiques antérieurs et d'établir d'éventuelles relations entre eux.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche algéro – français qui regroupe quatre laboratoires de recherche :

- Laboratoire de Science et Génie de Matériaux (LSGM-Alger),
- Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux (LEPMI, Grenoble),

- Laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procédés (LTMGP, Béjaia),
- Laboratoire d'Etude de Texture et Applications au Matériaux (LETAM, Metz).

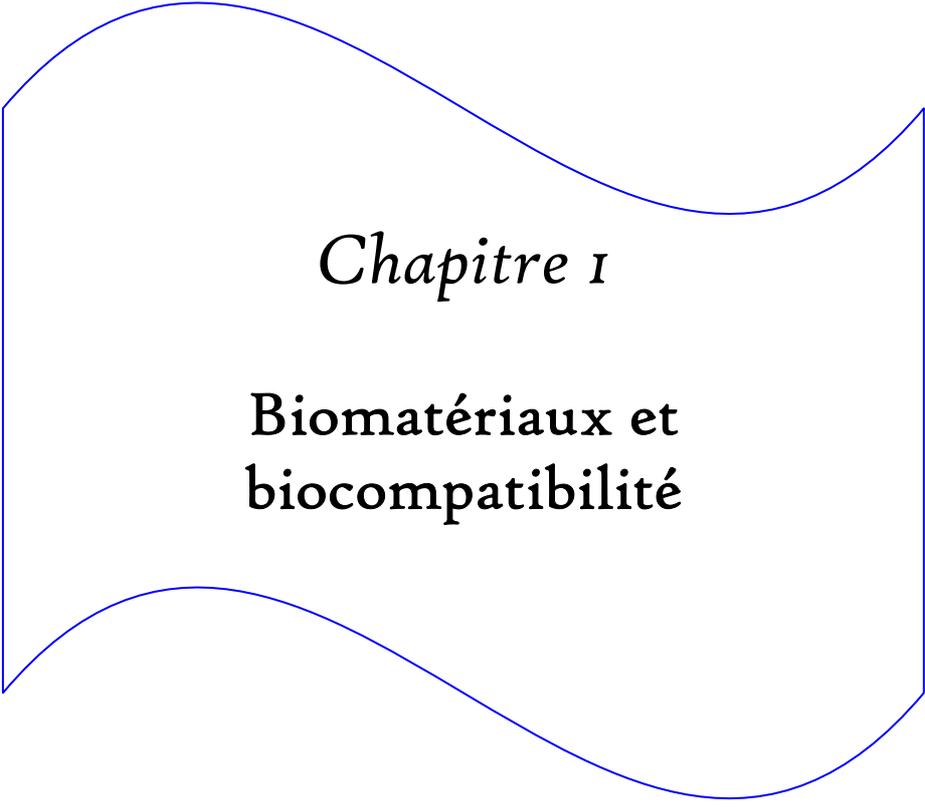
Ce mémoire est organisé en deux parties :

La première partie consiste en une synthèse bibliographique portant sur l'implantologie, le caractère de biocompatibilité et les classes de biomatériaux notamment le titane et l'acier inoxydable. L'accent est ensuite porté sur les méthodes physiques de déposition en phase vapeur et enfin, sont présentées les différentes propriétés et applications des couches minces.

La deuxième partie décrit le matériau et les conditions expérimentales allant de la préparation du substrat et du dépôt jusqu'aux différentes caractérisations employées. Nos résultats de microscopie à force atomique sont analysés en regard avec ceux portant sur les aspects électrochimiques et mécaniques déjà obtenus dans le cadre de l'étude générale.

Enfin nous terminons par une conclusion générale suivie par certaines perspectives envisagées.

Partie Bibliographique



Chapitre 1

**Biomatériaux et
biocompatibilité**

1.1 Biocompatibilité

1.1.1 Définitions [1]

La notion de la biocompatibilité a été introduite il y a environ soixante ans. C'est à cette époque qu'on a pris conscience qu'il n'y ait pas de matériau complètement inerte dans le corps humain.

Alors que l'étude de la compatibilité biologique d'un matériau consiste à déterminer les mécanismes interactifs existants entre ce biomatériau et le milieu biologique environnant, la biocompatibilité en elle-même a été définie comme « La capacité d'un matériau à être utilisé avec une réponse appropriée de l'hôte pour une application spécifique ».

Une définition plus détaillée indique que « la biocompatibilité d'un matériau est l'ensemble des interrelations entre ce matériau et le milieu environnant, et leurs conséquences biologiques locales ou générales, immédiates ou différées, réversibles ou définitives ».

De plus, la biocompatibilité d'un matériau doit être contrôlée selon deux aspects: à la fois les effets du matériau sur le milieu, mais aussi les effets du milieu sur le matériau. Il faut suivre l'évolution de l'un et l'autre, sans oublier leur interface. Ces interactions se manifestent non seulement autour du matériau mais également à distance, suivant les éléments relargués. Elles se manifestent à court, moyen ou à long terme suivant le type de matériau.

Ces interactions peuvent être intenses ou modérées, brèves ou permanentes, ou bien apportant soit une cicatrisation complète soit une nuisance chronique. Ces multiples facettes de la biocompatibilité nécessitent donc de se doter d'outils d'évaluation capables de les appréhender. Cependant, nous ne disposons d'aucun critère quantitatif et représentatif en valeur absolue de la biocompatibilité d'un matériau. Il est cependant possible de faire des évaluations de façon comparative avec un matériau de référence utilisé couramment en clinique.

1.1.2 Facteurs intervenant sur la biocompatibilité [1,2]

Composition chimique

Il est tout à fait logique que la biocompatibilité d'un matériau dépende essentiellement de ses constituants, de manière directe s'ils sont en surface, ou secondaire s'ils sont relargués. Ainsi, la composition d'un biomatériau doit être connue d'une façon précise pour pouvoir prédire son comportement une fois implanté ainsi que les éventuels risques encourus.

Les implants métalliques, les céramiques et les polymères peuvent subir un processus de corrosion ou de dégradation libérant des ions ou des substances d'effets peu connus et souvent néfastes. Le relargage et la diffusion de ces produits peuvent être à l'origine de pathologies systématiques (réactions allergiques).

Microstructure et état de surface

Cependant, la biocompatibilité d'un corps n'est pas la somme des biocompatibilités de ses constituants. D'autres paramètres tels que l'état de surface et la structure du matériau influencent la notion de biocompatibilité. Toute expérimentation sur ce sujet passe, bien entendu, par la connaissance précise de la composition des matériaux testés. Les informations disponibles des fabricants sont souvent limitées, et les conditions de fabrication, de stockage et de stérilisation peuvent aussi influencer l'aspect superficiel du matériau, essentiel pour sa biocompatibilité de même que la composition superficielle.

En effet, l'architecture superficielle conditionne la relation des cellules avec la surface du matériau. Elle peut être lisse ou rugueuse afin d'augmenter la surface de contact et de créer des zones d'ancrage biologique. Mais, dans tous les cas, la topographie du matériau a une influence directe positive ou négative, *in vivo* et *in vitro*, sur l'adhésion, la migration, l'orientation, la morphologie des cellules et la synthèse des protéines matricielles.

Concernant plus particulièrement les implants métalliques à base de titane, la composition et l'état de leur surface diffèrent généralement de la partie massive du matériau par la présence d'une couche d'oxydes de stoechiométrie variable (TiO , TiO_2 ou Ti_2O_3) qui se forme au contact de l'air, du milieu biologique et notamment avec les molécules d'eau. Cette couche oxydée en surface évolue au cours du temps et son épaisseur varie également. L'aspect géométrique de cette couche d'oxydes joue un rôle primordial sur la qualité de l'implant. Là réside l'objet de cette étude.

1.1.3 Risques liés aux implants [1]

Comme les métaux utilisés sont très résistants à la corrosion, le nombre d'ions métalliques libérés dans l'organisme est limité. Cependant, il a été démontré que des ions passent à travers la couche passive par diffusion et migrent dans les tissus environnants.

En 1993, l'International Agency Research on Cancer (IARC) a établi une classification des métaux et composés métalliques selon leur degré de cancérogénicité. Selon cette classification, le nickel métallique et les composés du nickel, de même que le cobalt métallique ont reçu une cote 2B, ce qui signifie qu'ils sont potentiellement cancérigènes. Or, l'acier inoxydable AISI 316L, utilisé comme substrat dans notre cas, a une concentration massique en nickel de 12 à 14% pour lui permettre de conserver sa structure austénitique (non ferromagnétique).

Peut-on alors considérer l'inox AISI 316L comme inoffensif? Même si son utilisation massive nous a démontré sa sécurité à court terme, ses effets à long terme demeurent inconnus et imprévisibles, surtout dans le cas des implants cardiovasculaires.

1.2 Biomatériaux

1.2.1 Définitions et Historique [1,2]

La science des biomatériaux examine les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des matériaux aussi bien que la réponse de l'hôte. Elle est définie comme étant « l'étude et la compréhension des interactions entre le vivant et des matériaux inertes », et les biomatériaux sont « des matériaux destinés à être en contact avec des systèmes biologiques pour évaluer, traiter, améliorer ou remplacer les tissus, organes ou fonction du corps humain ». En effet, les biomatériaux doivent, d'une part, satisfaire à des caractéristiques physico-chimiques appropriées aux sites d'implantation et à la fonction recherchée, et d'autre part, être biocompatibles.

Les biomatériaux sont à la base de ce que certains considèrent comme étant la révolution thérapeutique majeure du dernier tiers du XX^{ème} siècle. Réservés initialement à des situations critiques, ils sont maintenant employés pour satisfaire à des besoins que le patient perçoit en termes de réhabilitation, de confort, d'agrément et d'esthétique.

L'acier inoxydable et l'alliage binaire cobalt - chrome sont les premiers matériaux utilisés avec succès comme prothèses dans le corps humain. Au début des années soixante, ces progrès sont considérés comme étant le début de l'orthopédie moderne, et le développement de nouveaux matériaux joue un rôle central. A la fin des années soixante, l'excellence du titane est découverte en médecine. De nos jours, de nombreux matériaux sont utilisés comme biomatériaux dans nombre de domaines de la médecine. Par exemple :

- En ophtalmologie, les cornées peuvent être remplacées par des polymères bioinertes synthétiques ou biologiques,
- en urologie, des membranes en polymères sont utilisées et
- en orthopédie, où les attentes sur la qualité des matériaux sont souvent les mêmes qu'en implantologie dentaire, les chirurgiens utilisent des métaux (titane), des alliages (Cr-Co) ou des céramiques.

1.2.2 Biomatériaux métalliques [1,2]

On distingue deux grandes classes de biomatériaux métalliques : les métaux purs et les alliages. Pour chaque classe, les matériaux couramment utilisés dans le corps humain sont cités dans le tableau 1 ainsi que leurs propriétés d'une façon globale et non pas exhaustive.

En gros, les alliages métalliques ont de meilleures propriétés par rapport aux métaux purs. D'ailleurs c'est la raison de mélanger différents métaux : améliorer les propriétés physiques et chimiques des matériaux métalliques.

Pour être adéquat à une utilisation biologique, les différents métaux et alliages doivent satisfaire certains critères d'ordre biométallurgique (comme la résistance à la corrosion) et aussi des critères purement métallurgiques à savoir le comportement mécanique.

Tableau 1.1 Matériaux métalliques pour le corps humain.

Classe	Matériau	Propriétés
Métaux purs	Or	Bonne résistance aux effets du milieu Propriétés mécaniques très médiocres
	Argent	Non toxique pour l'os Limite élastique insuffisante
	Platine	Extrêmement résistant à la corrosion Propriétés mécaniques médiocres
Alliages métalliques	Alliages de titane	Excellente biocompatibilité Très bonne résistance à la corrosion Bonnes propriétés mécaniques
	Nitinol (Ni - Ti)	Bonne résistance à la corrosion Bonnes propriétés mécaniques
	Chrome - cobalt	Bonne résistance à la corrosion Bonne tolérance avec les tissus
	Aciers inoxydables	Dépendent fortement de l'inox en question
	Alliages de palladium	
	Amalgames Ag - Pb	

Mais pourquoi un matériau destiné, par exemple, à la fabrication de moteurs d'avions, se trouve-t-il entre les mains d'un chirurgien ?

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

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

L'association de biomatériaux s'avère parfois utile, lorsqu'est recherché un compromis entre leurs propriétés. C'est le cas de bi-matériaux obtenus par dépôt d'une couche d'un matériau sur un substrat fait en un autre matériau comme par exemple l'exploitation des bonnes propriétés mécaniques de l'acier 316L et de la bonne biocompatibilité du titane.

1.2.2.1 Le titane [1,2]

Le titane est un élément de transition à densité basse et à point de fusion élevé. En plus de sa résistance à la corrosion, il possède un ensemble unique de propriétés qui le rend particulièrement approprié pour des applications très contraignantes, notamment dans la chimie et l'industrie aérospatiale. Ces propriétés sont également à l'origine de son utilisation en chirurgie. Les différentes caractéristiques remarquables du titane et de ses alliages sont :

- Une faible masse volumique (4,5 g/cm³), soit environ 60 % de celle de l'acier ;
- Une tenue à la corrosion exceptionnelle dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer et l'organisme humain par formation d'une couche naturelle autopassivante et autorégénérante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur ;
- Son amagnétisme ;
- Un coefficient de dilatation (8.10⁻⁶ m. °K⁻¹ à 20°C) légèrement inférieur à celui de l'acier et égal à 50 % de celui de l'aluminium ;
- Une faible conductibilité thermique (21.6W/mK), pour l'aluminium (242 W/mK) ;
- Un faible module de Young (100 GPa) assez proche de celui de l'os ;
- L'absence ou un faible caractère allergique au contact de la peau ;
- Sa biocompatibilité, ce qui permet la réalisation de prothèses de hanche, stimulateurs cardiaques, mâchoires artificielles, etc.

Le titane est un métal hautement réactif, qui est relativement instable par rapport à son oxyde, que ce soit en présence d'air ou d'eau. Paradoxalement, c'est cette grande réactivité qui le rend si résistant à l'attaque par les environnements aqueux; en effet, ce métal très peu noble en lui-même (potentiel de -1,75 V) est protégé par une couche d'oxyde de titane qui se forme spontanément, et se reforme également très rapidement après lésion de celle-ci. De ce fait, le titane apparaît aujourd'hui comme le métal le plus résistant à la corrosion. Il est important de savoir que la couche d'oxyde ne se compose pas seulement de dioxyde de titane (TiO₂), mais est constituée de plusieurs oxydes : TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₄. Au cours du temps, la couche d'oxyde se renforce. Cette croissance en épaisseur de la couche d'oxyde est considérablement plus marquée dans l'os qu'à l'air. En raison de cette passivation, le titane montre une meilleure résistance à la corrosion que la plupart des autres métaux employés dans le domaine médical. Il est reconnu que le titane pur est très bien toléré par les tissus et n'induit aucun effet toxique, ni réaction inflammatoire. La concentration normale de titane dans les tissus humains est de 0,2 ppm. Autour des implants en titane aucune toxicité n'est observée alors que la concentration locale est supérieure à 200 ppm. Dans des conditions optimales, le titane permet une très bonne ostéointégration et permet aussi de former une couche de phosphate de calcium à sa surface responsable de l'excellent contact osseux.

1.2.2.2 Les aciers inoxydables [1,2]

Un acier inoxydable n'est pas en soi un matériau noble au sens électrochimique du terme, comme l'or ou le platine. Ce qui lui confère sa résistance à la corrosion, c'est l'existence d'une couche protectrice superficielle auto-reconstituante appelée "*couche passive*" qui a la propriété de l'isoler du milieu ambiant. Pour être précis un acier "*inoxydable*" devrait s'appeler scientifiquement acier "*passivable*". Lorsqu'elle a été attaquée et détruite localement, la couche passive a la propriété de s'auto-reconstituer instantanément. En revanche, lorsque les conditions locales ne permettent pas à cette couche passive de se reformer, il y a corrosion.

Le chrome est l'élément essentiel qui, à des teneurs supérieures à 12%, rend l'acier inoxydable en favorisant, en milieu oxydant, la formation de la couche passive.

A cet élément essentiel peuvent s'ajouter en quantités variables d'autres éléments d'alliages comme par exemple :

- le molybdène qui améliore la qualité et les propriétés de la couche passive,
- le titane qui améliore la soudabilité et
- le nickel qui améliore la résistance à la corrosion et l'emboutissabilité.

Il existe quatre familles principales d'aciers inoxydables :

- Aciers inoxydables martensitiques ;
- Aciers inoxydables ferritiques ;
- Aciers inoxydables austénitiques ;
- Aciers inoxydables austéno-ferritiques.

La principale forme d'acier inoxydable utilisée en implantologie est le AISI 316L, qui est un acier inoxydable austénitique. Contrairement à plusieurs autres, cet acier n'est pas ferromagnétique, ce qui permet à des patients porteurs de ce type de matériau de se soumettre aux examens d'imagerie par résonance magnétique (IRM). Cet acier est très ductile, ce qui lui permet de se déformer fortement à froid, caractéristique particulièrement intéressante pour des dispositifs tels que les stents endocoronariens, qui sont déployés dans l'artère lors de l'implantation. Les aciers inoxydables sont aussi largement utilisés en orthopédie pour la fabrication de vis et de plaques de fixation, car leurs propriétés mécaniques sont appropriées.

1.2.3 Disciplines liées à la science des biomatériaux [3]

Plus que tout autre champ de technologie contemporaine, la science des biomatériaux fait appel à une panoplie de disciplines vaste et variée. Elle réunit aussi un ensemble de chercheurs avec des savoir-faire académiques divers et qui doivent communiquer entre eux d'une manière efficace pour réussir un défi si compliqué comme synthétiser un biomatériau. La figure 1.1 liste quelques disciplines liées à la mise en œuvre d'un biomatériau ainsi que quelques étapes à suivre.

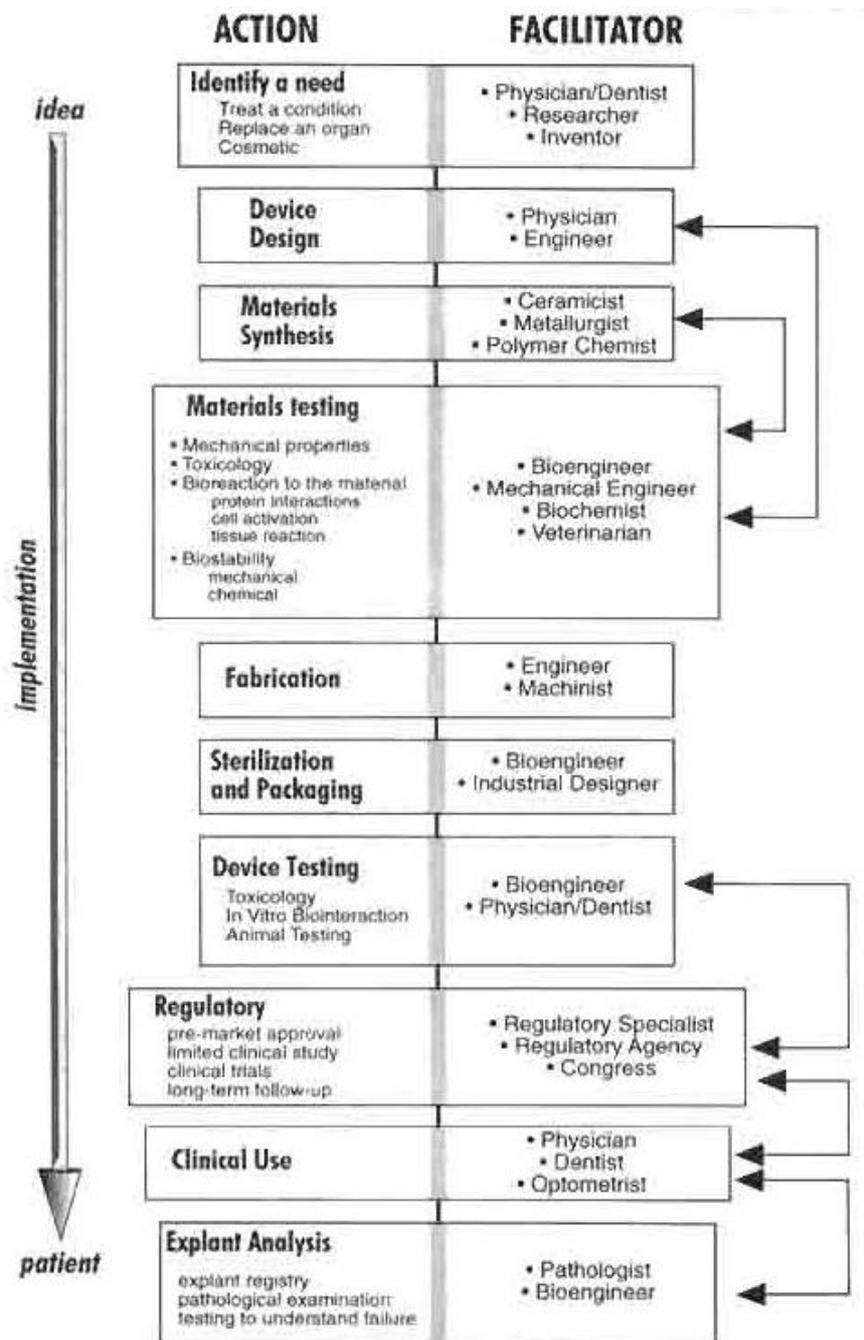
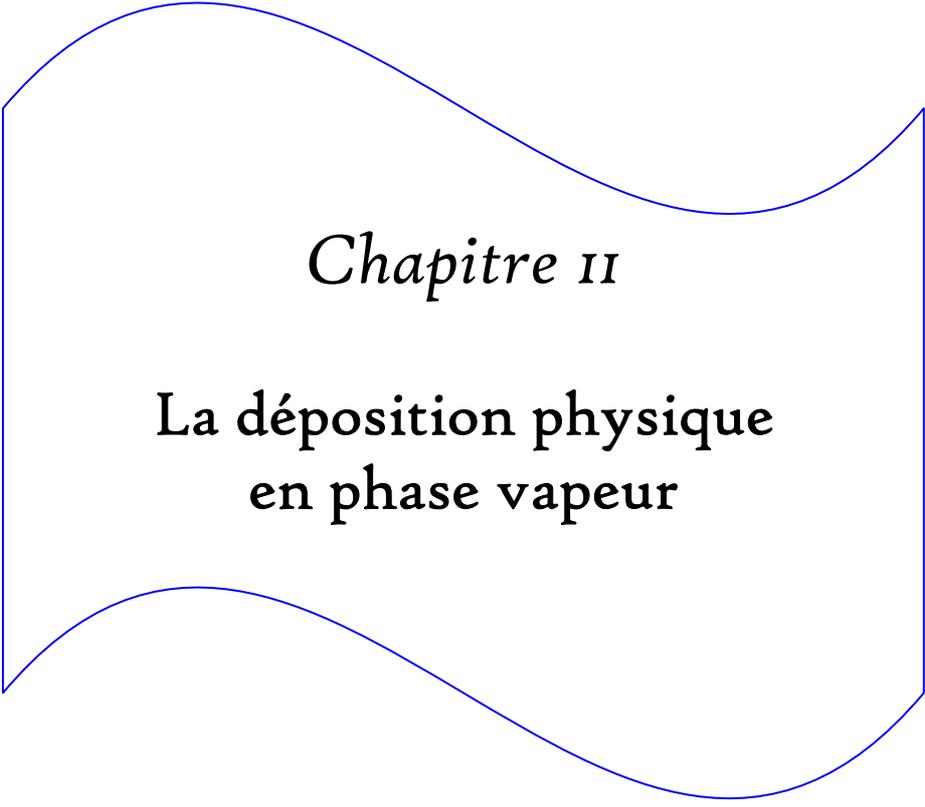


Figure 1.1 Démarche suivie pour réaliser un implant. [3]



Chapitre II

**La déposition physique
en phase vapeur**

2.1 Introduction [1,2]

Les dépôts physiques représentent aujourd'hui, en Europe, un chiffre d'affaires proche de 700 milliards de dollars et leur importance économique ne cesse de croître d'année en année avec un taux de 1 à 2%.

Plusieurs technologies basées sur les dépôts physiques sont développées chaque année dans différents secteurs industriels. Le développement d'un revêtement nouveau demande non seulement une bonne connaissance du procédé de dépôts et de son matériau mais aussi des techniques qui sont utilisées pour tester ses propriétés.

Les dépôts jouent un rôle important dans la science des matériaux. Certaines techniques de dépôts permettent de synthétiser des matériaux dont les propriétés sont supérieures par rapport aux autres méthodes d'élaboration. La fonction principale des dépôts est de protéger la surface de l'influence du milieu extérieur. Les principales techniques de dépôt physiques en phase vapeur sont :

- L'évaporation sous vide ;
- L'épitaxie par jet moléculaire ;
- La pulvérisation cathodique ;
- L'implantation ionique.

Toutes ces techniques présentent de nombreuses variantes. En particulier l'assistance plasma qui permet de fournir de la chaleur au substrat et d'augmenter la réactivité du milieu. Un ion qui acquiert 100 eV atteint une énergie cinétique équivalente à l'énergie thermique acquise par un chauffage à 10⁶ °C, formant ainsi des revêtements avec des propriétés inhabituelles : on fabrique ainsi des revêtements de carbones transparents, ressemblant au diamant qui présentent la propriété d'être plus durs que lui !

2.2 Quelques points forts de la PVD [4]

La technique de dépôt en phase vapeur a les propriétés suivantes :

- Extrêmement versatile et permet le dépôt d'une grande variété de matériaux inorganiques (métaux, alliages, composés ou un mélange de telles espèces) ainsi que de certains matériaux organiques ;
- Possibilité de faire varier la température du substrat dans de très larges limites depuis des températures négatives jusqu'à de très hautes températures ;
- Possibilité de dépôt sur des substrats aux formes complexes (non plans) à des vitesses de dépôt importantes ;
- Très haute pureté des dépôts ;
- Excellente liaison au substrat ;
- Bon état de la surface finie qui évite un traitement ultérieur.

2.3 Pulvérisation cathodique « Sputtering »

2.3.1 Historique et définition [1,5]

Les atomes d'un solide peuvent être éjectés en bombardant sa surface par des ions ou des atomes d'énergie suffisante. Autrement dit, le matériau solide qui joue le rôle de cible est « pulvérisé » par les ions positifs fournis par un faisceau ou issus d'un plasma et accélérés vers la cible portée à un potentiel négatif.

Ce phénomène a été découvert par Grove au milieu du XIX^e. Cependant, les moyens technologiques limités de l'époque n'ont pas permis l'exploitation de ce phénomène et le développement de la technique. Celle-ci est abandonnée au profit de l'évaporation suite au développement des techniques de vide poussé, et réapparaît en 1950 avec une amélioration du rendement. Le procédé est ensuite amélioré par l'introduction des sources magnétron en 1970.

La pulvérisation cathodique consiste donc à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé.

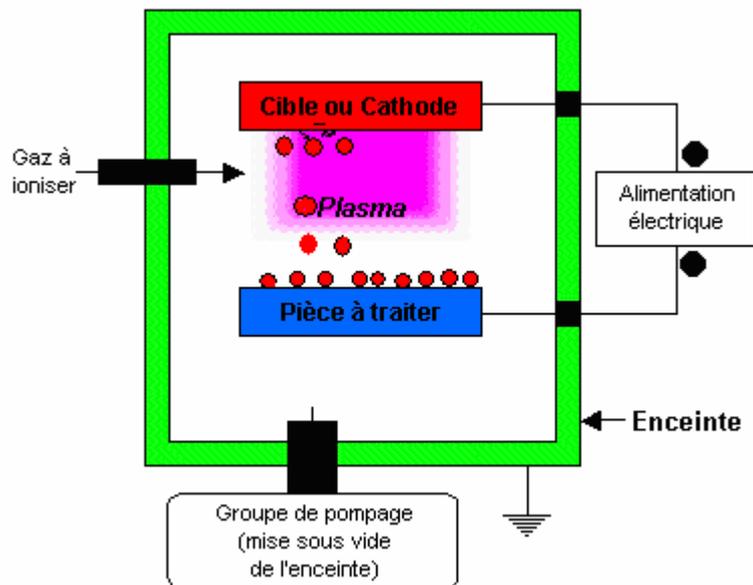


Figure 2.1 Principe de déposition par pulvérisation cathodique. [1]

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de mouvement des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions

Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte ;
- La composition des gaz résiduels ;
- La tension appliquée sur la cible ;
- La tension de polarisation des portes-substrats ;
- La densité de courant ;
- La géométrie de l'ensemble ;
- La présence ou non de champs magnétiques.

Dans la technique de pulvérisation cathodique, il existe trois procédés différents pour la réalisation du dépôt : le procédé « diode plane », le procédé « triode » et enfin le procédé « magnétron ». Dans notre étude, le dépôt a été réalisé par le procédé diode plane.

2.3.2 Procédé diode plane [1,2]

Cette technique convient pour le dépôt de films minces et pour la production de petites quantités. Son avantage étant la simplicité.

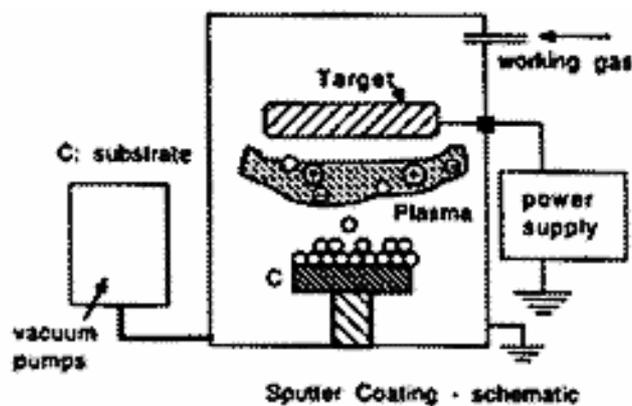


Figure 2.2 Procédé diode plane. [1]

Le gaz (Ar) est à une pression de 10^{-2} à 1 torr, le voltage entre 1 à et 5 KV, la densité de courant d'environ 1 mA/cm² de cible et la distance entre la cathode et le substrat est d'environ 17cm.

2.3.3 Avantages et inconvénients de la pulvérisation cathodique [6]

La technique de la pulvérisation cathodique présente de nombreux avantages mais aussi quelques inconvénients comme le montre le tableau 2.1 ci-après.

Tableau 2.1 Avantages et inconvénients de la pulvérisation cathodique

Avantages	Inconvénients
- possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires, conducteurs ou diélectriques. - Maîtrise de la stoechiométrie - Bonne adhérence des dépôts - Bon recouvrement	- Faible vitesse de dépôt - Investissement élevé - Dépôt non uniforme

2.3.4 Rendement de la pulvérisation [1,6]

Le rendement est défini comme le rapport entre le nombre de particules éjectées et le nombre de particules incidentes. Puisqu'il s'agit d'un transfert de quantité de mouvement le rendement dépend des masses relatives des ions incidents et des atomes éjectés. Le rendement croît avec la masse et l'énergie des particules incidentes jusqu'à leur pénétration en grande profondeur. En général les atomes sont éjectés des deux premières couches de la surface.

- Le rendement augmente presque linéairement avec l'énergie des ions incidents jusqu'à environ 500 eV ;
- Typiquement le rendement est de 0,1 à 3 atome/ion pour des ions d'une énergie de 1000 eV ;
- Les atomes sont éjectés dans différentes directions avec une distribution grossièrement sinusoïdale et un domaine d'énergie moyen de 5 à 30 eV ;
- Seulement 1% de l'énergie incidente donne des atomes éjectés, et 95% provoque une élévation de température de la cible (cathode) doit donc être refroidie ;
- Le rendement croît aussi lorsque l'angle d'incidence décroît de 90° à 70° puis il diminue quand l'angle d'incidence continue à décroître ;
- Le rendement augmente énormément avec la dose des atomes en raison de la détérioration de la surface de la cible qui réduit progressivement les forces de cohésion ;
- Le rendement décroît quand la pression du gaz augmente en raison de la rétrodiffusion.

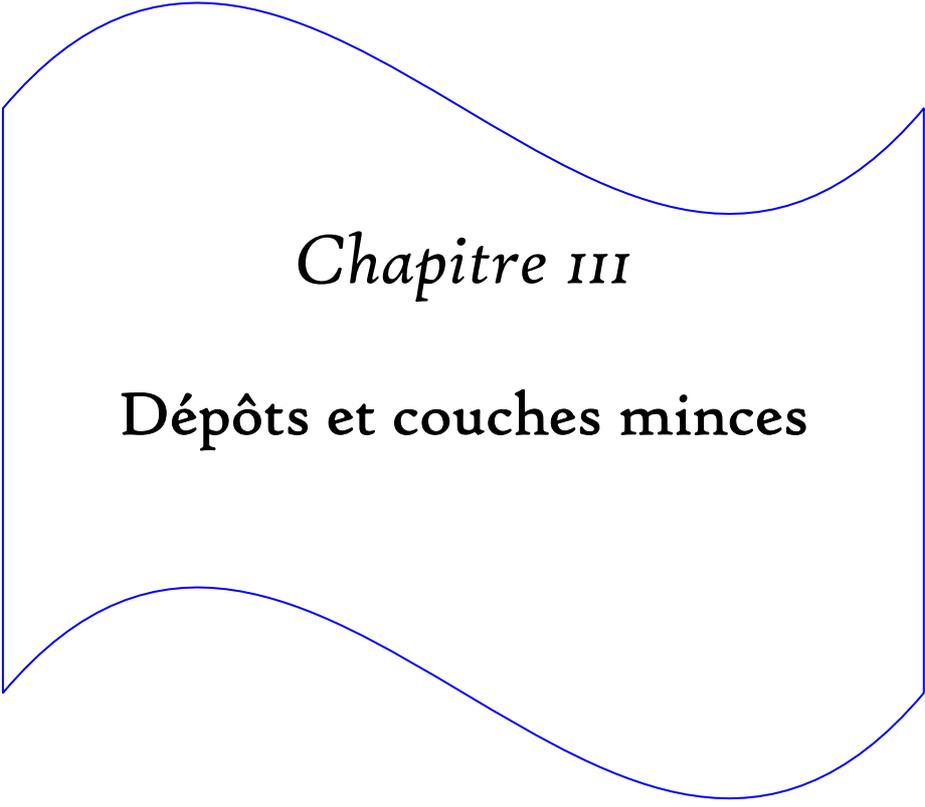
2.4 Notion d'adhérence des couches [1]

Une définition pratique du terme « bonne adhérence » est celle que la zone interfaciale (ou les zone immédiatement voisines) ne provoque pas un décollement de la couche pendant le montage ou les conditions normales de travail, ni pendant des conditions de test correspondant seulement aux conditions de travail. L'adhérence est

une propriété macroscopique qui dépend des liaisons au travers de la zone d'interface, des contraintes locales, et des causes qui peuvent entraîner une rupture d'adhérence. Ces causes sont essentiellement les contraintes diverses auxquelles est soumise la zone d'interface, ces contraintes peuvent être mécaniques (cisaillement, fatigue, arrachage), thermiques (hautes et basses température, cycles de variations de température), chimiques (nature de l'environnement chimique, corrosions chimiques et électrochimiques) ou électriques.

Une bonne adhérence est conditionnée par les facteurs suivants :

- Liaisons atome déposé - atome solide de surface dans la zone interfaciale,
- Un minimum de contraintes locales dans cette zone,
- Absence de mode de fracture ou de déformation,
- Absence de mode de déformation en long terme.



Chapitre III

Dépôts et couches minces

L'une des principales difficultés d'emploi des couches minces concerne la reproductibilité de leurs caractéristiques. Ainsi, nous allons en premier lieu examiner comment caractériser une couche mince. Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés structurales et morphologiques de ces couches vu leur rôle important pour la détermination de l'état de surface final. Pour conclure, un bref paragraphe concernant les applications usuelles des dépôts minces est introduit à la fin de ce chapitre.

3.1 Notion de couche mince [6,7]

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés. Tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible et plus l'effet de bidimensionnalité est exacerbé. Inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient minime et le matériau retrouve les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelque soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le substrat influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle soit déposée sur un substrat amorphe tel le verre, un substrat polycristallin tel l'acier, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il est aussi à noter que, selon le procédé de fabrication employé, une couche mince est souvent fortement polluée lors de sa fabrication par les molécules gazeuses environnantes, et que cela va évidemment avoir une influence sur les propriétés physiques. On sera généralement amené à faire subir à un dépôt mince un traitement post-déposition destiné à en améliorer la structure, c'est à dire à éliminer au mieux les gaz occlus qui, sauf exception, n'apportent aucune caractéristique intéressante au matériau. On imagine aisément que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent.

3.2 Propriétés des couches minces [8,9]

Comme il a été préalablement démontré, les propriétés d'un matériau lorsqu'il est déposé ne sont pas forcément identiques à celles sous sa forme massive. Hormis les propriétés intrinsèques du matériau de dépôt, trois autres facteurs vont influencer les propriétés finales des couches minces, à savoir :

- l'épaisseur du film,
- la nature du substrat et son état de surface,
- la méthode employée pour la déposition.

Il en résulte qu'une couche mince est souvent **anisotrope**. Cependant, cette anisotropie ne nous empêche pas d'étudier en gros les propriétés des films minces. De telles propriétés sont généralement classées sous deux grandes familles, à savoir les propriétés géométriques et les propriétés physico-chimiques.

3.2.1 Propriétés géométriques [8,9]

3.2.1.1 Epaisseur

L'épaisseur d'un dépôt est un paramètre de base qui influe considérablement les différentes propriétés physico-chimiques comme la dureté (figure 3.1), la résistance à la corrosion et la porosité. Une épaisseur plus ou moins élevée peut être souhaitable pour améliorer quelques propriétés notamment la résistance à la corrosion et la résistance à la fatigue mécanique et thermique. Toutefois, il arrive que l'augmentation de l'épaisseur engendre quelques difficultés pour la flexibilité et parfois pour l'adhérence.

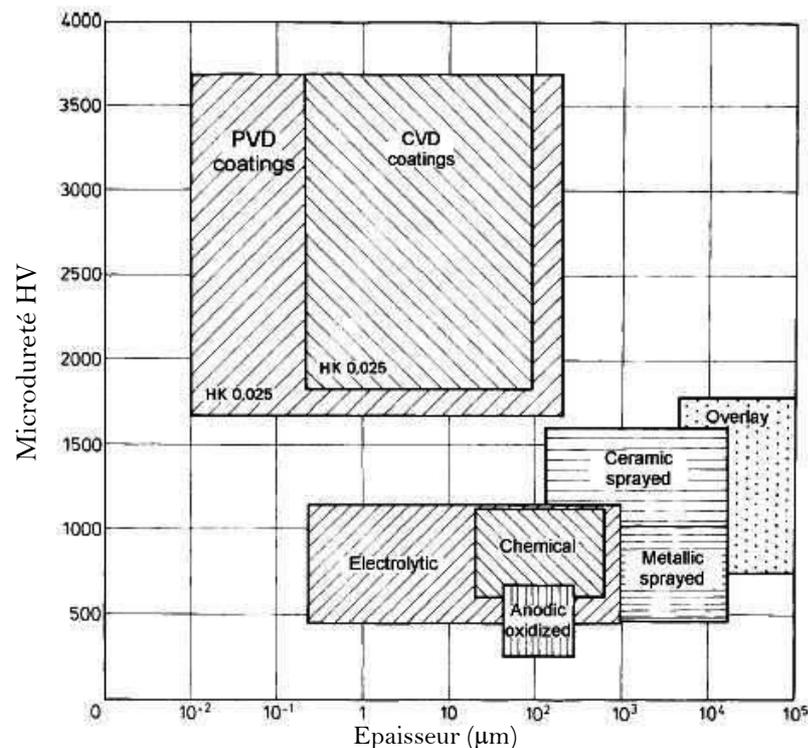


Figure 3.1 Relation entre la dureté et l'épaisseur du film. [8]

3.2.1.2 Structure tridimensionnelle de la surface

La structure tridimensionnelle des couches minces dépend d'une façon générale de la technique utilisée, des défauts formés durant la déposition et de la rugosité de la surface du substrat. On peut assimiler cette structure à une représentation, plus ou moins déformée, de la topographie de surface du substrat.

3.2.1.3 Défauts tridimensionnels

Comme à chaque fois, l'ordre n'est jamais parfait dans les structures des matériaux que se soit à l'échelle macroscopique ou microscopique. Autrement dit, les défauts structuraux occupent toujours une partie importante dans la caractérisation des matériaux. Néanmoins, l'importance de ces défauts est accrue lorsqu'il s'agit des couches minces. Les défauts les plus fréquents sont les stries et sillons, les arrachements, les fentes, les marques d'outil, les piqûres ...etc.

3.2.2 Propriétés physico-chimiques [8,9]

3.2.2.1 Dureté

La dureté des dépôts métalliques est souvent un paramètre à prendre en considération. Elle dépend essentiellement du matériau déposé mais aussi de la structure finale adoptée par le dépôt. La dureté varie dans un large domaine allant de la dureté d'un caoutchouc doux jusqu'à celle de diamant comme le montre la figure 3.2.

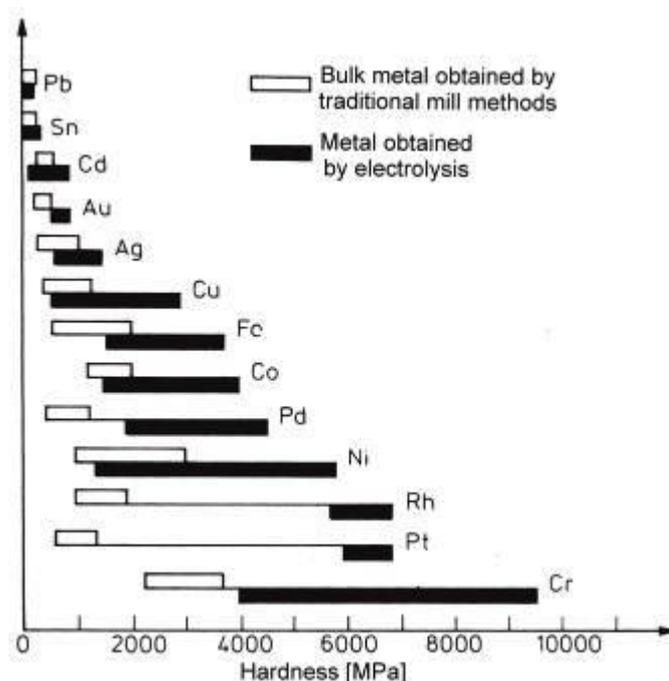


Figure 3.2 Comparaison de la dureté de quelques métaux obtenus par métallurgie classique à celle des dépôts électrolytiques. [8]

On distingue deux ordres de grandeur pour la dureté, la macrodureté et la microdureté. La macrodureté est généralement donnée par une valeur moyenne de la

dureté de quelques surfaces relativement grandes tandis que la microdureté fait allusion à une dureté locale ou ponctuelle.

La figure 3.2 montre clairement que les duretés des couches métalliques minces sont très souvent supérieures à celles des mêmes métaux obtenus par des voies métallurgiques classiques. La cinétique de cristallisation des couches minces, différente des cinétiques connues lors d'une cristallisation ordinaire, est à l'origine de cette augmentation de la dureté.

3.2.2.2 Résistance à la corrosion

Assurer une protection contre la corrosion est la principale fonction de nombreux dépôts. Par résistance à la corrosion, on entend : la capacité du dépôt à diminuer et à retarder les effets des différents types de corrosion. Dans la plupart des cas, le dépôt est plus résistant à la corrosion que le substrat.

En général, les films plus ou moins épais offrent une meilleure résistance à la corrosion. En plus, le dépôt devrait assurer une protection soit anodique soit cathodique selon la nature du substrat et celle du milieu environnant.

Il faut noter que la résistance d'un dépôt à la corrosion n'est pas constante comme dans les expériences de laboratoires mais peut être influencée par les conditions d'usage quotidien. En effet, la présence des champs électriques ou magnétiques par exemple, pourrait changer d'une façon significative le comportement électrochimique du dépôt et par la suite, sa durée de vie.

Il existe d'autres propriétés physico-chimiques qui caractérisent les couches minces, à savoir :

- l'adhésion,
- la ductilité,
- la porosité,
- la perméabilité,
- la contrainte résiduelle,
- les propriétés électriques et magnétiques.

Cependant, dans le contexte de ce travail, on se limite à la dureté et bien entendu, à la résistance à la corrosion, en admettant que se sont les deux paramètres déterminants dans le cas des applications biomédicales.

3.3 Nucléation, croissance et microstructure des couches minces

3.3.1 Généralités sur la nucléation et la croissance des films [5,9]

Il existe trois modes principaux de croissance des couches minces sur des substrats comme le représente la figure 3.3.

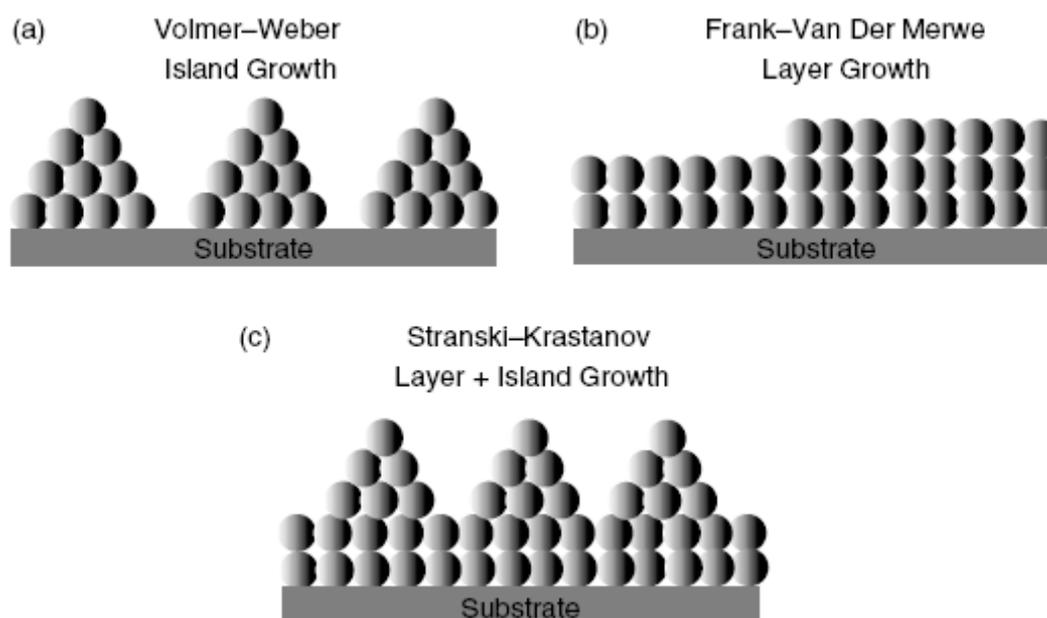


Figure 3.3 Représentation schématique des trois modes de croissance des couches minces : (a) croissance d'îlots 3D ; (b) croissance couche par couche 2D ; (c) croissance combinée 2D/3D. [9]

Pendant le mode de croissance d'îlots tridimensionnels (3D), des petits groupes d'atomes (appelés clusters) se forment par nucléation sur la surface du substrat. Ces clusters continuent à croître pour former des îles qui, en s'étendant, vont former une couche continue. Ce type de croissance (3D) se produit lorsque les atomes déposés sont plus solidement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat, ce qui est par exemple le cas pour des couches métalliques déposées sur des isolants ou des substrats contaminés.

La croissance de type 2D, couche par couche, se produit lorsque les énergies de liaison entre les atomes de la couche sont égales ou inférieures aux liaisons entre ces atomes et ceux du substrat. On rencontre ce type de croissance dans des dépôts homoépitaxiaux sur des substrats propres, ainsi que dans les dépôts métal / métal.

Le troisième mode de croissance (Stranski – Krastanov) est une combinaison des deux premiers modes. Dans ce cas, après qu'il se soit formé une ou plusieurs monocouches bidimensionnelles, la croissance change et passe en type 3D. Les causes de la transition de 2D en 3D demeurent mal connues. On pense qu'il peut s'agir d'une libération de l'énergie élastique emmagasinée dans la couche et due à une différence de maille entre la couche et le substrat. Ce type de croissance se manifeste assez fréquemment dans les dépôts métal / métal ou métal / semi-conducteur.

3.3.2 Morphologies et microstructures des films minces [5,10,11]

L'influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie des couches minces a été étudiée depuis une trentaine d'années. Movchan et Demchisin ont été les premiers à catégoriser les microstructures observées dans les dépôts sous vide en utilisant un diagramme dit de zones de structure (Structural Zone Model, SZM).

Quelques années plus tard, Thornton a développé une approche basée sur le model SZM pour des couches élaborées par pulvérisation cathodique en faisant varier la pression d'argon en fonction de la température homologue T/T_m où T est la température du substrat et T_m la température de fusion du matériau déposé. Pour le cas d'une pulvérisation cathodique, le SZM est représenté dans la figure 3.4.

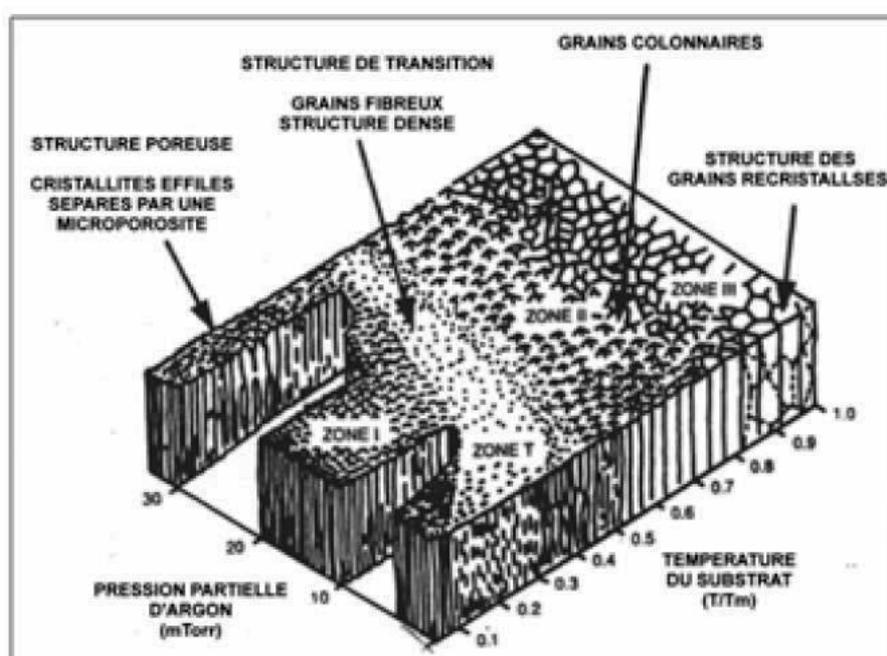


Figure 3.4 Morphologie des couches déposées par pulvérisation selon Thornton.

Les mêmes phénomènes que Movchan et Dimchisin, à savoir trois zones de structure plus ou moins larges, ont été observés par Thornton. Cependant, une petite zone supplémentaire (région de transition) à été mise en évidence, appelée zone T.

Zone I : Dans cette zone, les effets d'ombre dus aux rugosités de substrat sont prépondérants. Elle présente des microstructures constituées de colonnes coniques avec des dessus en formes de dômes et séparées par des lacunes : c'est une structure de type « chou-fleur ».

Zone II : La température plus élevée favorise la diffusion de surface. De ce fait, la taille des grains et la compacité augmentent. Cette zone est caractérisée par une structure colonnaire mais avec une surface plus lisse.

Zone III : Dans cette zone où la température est bien élevée, les phénomènes de diffusions, relaxation et recristallisation deviennent prépondérants. Les couches obtenues sont alors très compactes avec des grains équiaxiaux sur toute l'épaisseur.

Zone T : Elle est constituée de grains avec une forme fibreuse sans la microporosité observée dans la zone I. Dans ce cas, la température est juste suffisante pour éliminer les effets d'ombre du substrat.

3.3.3 Particularités des couches déposées par pulvérisation [5]

Les caractéristiques générales d'un modèle de zones de structure s'appliquent à un large domaine de matériaux et cela pour des techniques variées. Cependant, on trouve parfois quelques points de différence entre la microstructure réelle et celle théorique. Par exemple, il arrive que l'on ne trouve pas toutes les zones dans tous les dépôts (la zone III n'est que rarement observée pour les matériaux ayant des points de fusion élevés).

De ce fait, on présente ici quelques particularités pour les couches déposées par pulvérisation :

Les couches déposées par pulvérisation ne croissent pas de façon isotrope. La rugosité de la surface du substrat, les effets d'ombrage et la répartition des germes conduisent à une croissance du dépôt préférentielle dans la direction normale à la surface du substrat.

Plus la température est élevée, plus les colonnes sont jointives et de taille importante. Par contre, plus la pression est élevée, moins les colonnes sont jointives et les couches sont moins denses.

On peut alors dire que les couches déposées à haute pression et basse température sont poreuses. Cette porosité provient du fait que les germes croissent de façon indépendante et n'arrivent donc pas à se colmater.

Dans certains cas, la contamination des couches par les gaz résiduels ou le gaz de pulvérisation peut être réduite lorsque le matériau est déposé sur un substrat porté à une température convenable.

Une autre solution pour éliminer les impuretés consiste à déposer le matériau sur un substrat polarisé (*bias sputtering*). En plus de l'effet de dégazage, un bombardement ionique polarisant améliore le recouvrement des couches pulvérisées en augmentant la mobilité des atomes en surface.

3.4 Quelques applications de la technologie des couches minces

Ainsi qu'il a été montré par ailleurs, les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20^{ème} siècle. Elles sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs ou encore dans les applications biomédicales dont la maîtrise ne pourrait se faire sans cette technologie.

Nous citerons ici, sans prétendre être exhaustifs, quelques domaines de technologie où les dépôts métalliques sont largement répandus.

3.4.1 Couches minces dans les dispositifs électroniques [8,9]

Dès le début du développement des composants semi-conducteurs intégrés, les technologies des couches minces se sont révélées d'un intérêt fondamental. Les principaux rôles des couches minces dans des composants électroniques sont d'assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce et la réalisation des capteurs électroniques.

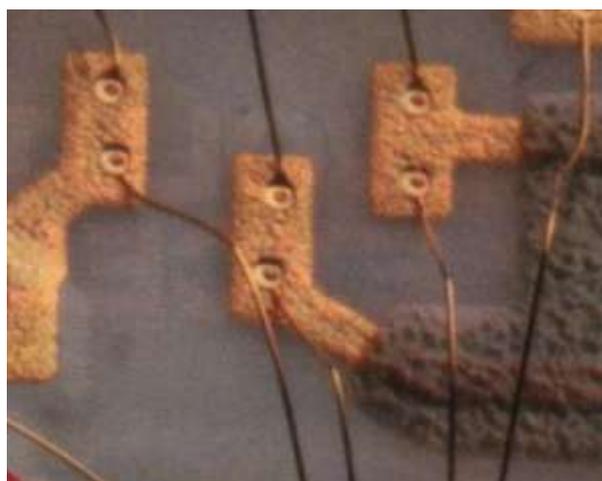


Figure 3.5 Circuit hybride avec liaisons par couches d'or.

Pour les micro-interconnexions, on utilise en premier lieu l'aluminium vu sa déposition facile, sa bonne conductivité électrique et sa soudabilité. L'or qui présente l'avantage d'une meilleure conductibilité et aucun risque d'oxydation va être également employé. Depuis quelque temps on a commencé à exploiter des couches de cuivre comme matériau d'interconnexion car le cuivre présente l'avantage d'avoir la plus faible résistivité ce qui se révèle être très important dans les dispositifs ultra miniaturisés fonctionnant à des fréquences très élevées tels les microprocesseurs à 1GHz et au-delà.

L'exploitation des technologies couches minces pour la réalisation de capteurs physiques ou chimiques est très importante. Les capteurs sont réalisés par pulvérisation d'un matériau donné sur un substrat soit céramique, soit métallique et en particulier les substrats en silicium.

3.4.2 Couches de protection [8,9]

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

Les couches anticorrosion en constituent un bon exemple. On peut citer par exemple les pare chocs nickelés (et non chromés comme le veut le vocabulaire populaire).

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

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

3.5 Conclusion

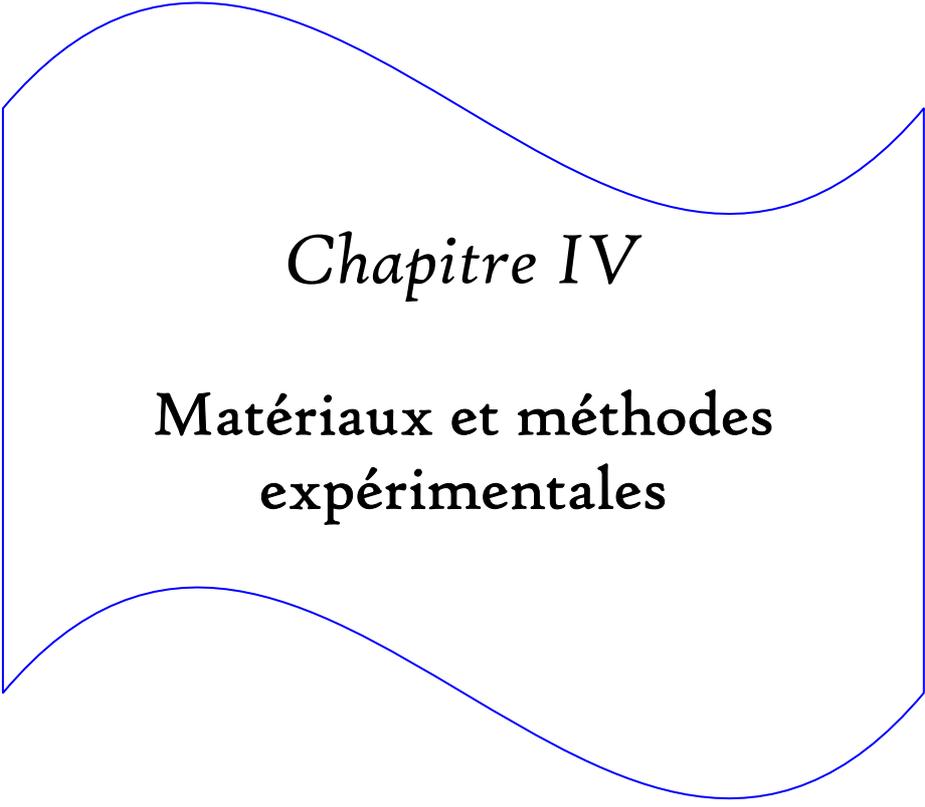
L'étude de la métallurgie des couches minces est une tâche en même temps indispensable et complexe car elle demande des technologies de caractérisation bien évoluées. En plus les propriétés des dépôts sont très variées et dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux, métallurgiques et même économiques.

La morphologie ou la microstructure d'un dépôt mince est une caractéristique essentielle qui confère au matériau un comportement particulier. Néanmoins, la structure finale adoptée par le dépôt dépend aussi de plusieurs paramètres expérimentaux et métallurgiques.

De ce fait, le choix du procédé de dépôt le plus adapté pour un couple (couche – substrat) donné fait intervenir de nombreux facteurs. Dans chaque cas, il convient de déterminer et d'optimiser soigneusement les paramètres de dépôt au cours d'une étude préliminaire avant l'utilisation du procédé dans une ligne de production industrielle.

La mise en oeuvre de technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Aujourd'hui, les dépôts métalliques sont couramment employés dans différents domaines technologiques tels que l'électronique, l'optique, la mécanique et la biométallurgie.

Partie Expérimentale



Chapitre IV

**Matériaux et méthodes
expérimentales**

Ce travail fait partie de l'accord-programme « C.M.E.P 03 MDU 586 ». Ce projet de collaboration scientifique porte sur l'amélioration de la surface de l'acier inoxydable austénitique Z3 NCD 17 (AISI 316L) par dépôt de titane par voie physique en phase vapeur.

Il réunit quatre partenaires : les laboratoires LMGP (Université de Béjaïa), LSGM (Ecole Nationale Polytechnique d'Alger) du côté algérien et les laboratoires LEPMI (Institut National Polytechnique de Grenoble) et LETAM (Université de Metz) du côté français. L'intérêt scientifique mutuel réside dans l'étude des propriétés de la nouvelle surface dans le cadre de la mise au point de biomatériaux à propriétés mieux adaptées aux usages en implantologie. Les conséquences attendues concernent le monde médical.

Une grande partie des travaux expérimentaux que nous citerons ici a été effectuée par Mr Y. Khelfaoui du LSGM (ENP Alger) lors de sa thèse de Doctorat ainsi que Mr F. Atmani du même laboratoire dans le cadre de sa thèse de Magistère. Les images AFM dont nous disposons ainsi que quelques caractérisations MEB et XRD ont été effectuées par Mr A. Daimellah, mon co-encadreur.

4.1 Matériaux étudiés

Les matériaux utilisés pour notre étude nous ont été délivrés par la société « Good Fellow Metals » concernant la cible de titane (disque de titane pur à 99%) et l'électrode en titane massif. Les électrodes en acier AISI 316L utilisé comme substrat ont été fournies par la société « Ugine Acier ».

La composition chimique du substrat a été obtenue à l'aide d'une analyse chimique EDX (Energie Dispersive X-ray Spectrometry) au MEB.

Cette technique consiste à bombarder la surface de l'échantillon par un faisceau électronique suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission des rayons X. Chaque pic observé lors de l'analyse sera attribué à un élément bien défini qui se trouve dans le volume analysé.

Les résultats d'analyse obtenus sont résumés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Analyse EDX de l'acier inoxydable AISI 316L.

Elément	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si
% masse	65.91	19.69	10.08	1.46	1.58	1.00

Ces résultats montrent de manière claire que cet acier est l'acier inoxydable austénitique Z3 CND 17-12-02 selon la norme AFNOR.

4.2 Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés ont la forme de pastilles de 10mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur comme le montre la figure 4.1.

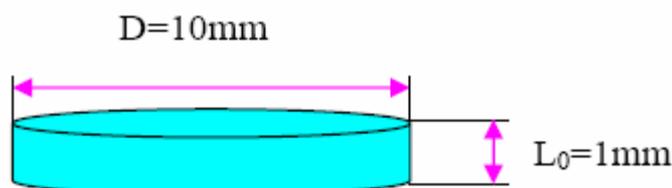


Figure 4.1 Schéma d'une pastille en acier inoxydable 316L.

Avant de procéder au revêtement par PVD, la surface de l'échantillon est préparée comme suit :

- un polissage mécanique à l'aide des papiers de carbure de silicium (SiC) allant jusqu'à une granulométrie 1200,
- un rinçage à l'eau distillée puis à l'éthanol et ensuite
- un nettoyage aux ultrasons dans l'éthanol 70% pendant une durée de 3 minutes
- un séchage.

Nous avons choisi de faire le polissage jusqu'au papier SiC 1200 pour avoir une certaine rugosité qui pourra contribuer à un bon accrochage de dépôt du titane.

Dans notre cas, un disque en titane pur à 99% a été placé avec une pastille en acier 316L dans une chambre sous vide secondaire.

Après avoir fait le vide dans l'enceinte, l'argon est introduit et une décharge avec une tension continue est appliquée pour créer un plasma. Les ions Ar^+ , extraits du plasma, sont attirés par la cible (cathode, polarisée négativement) alors que les électrons sont accélérés vers le substrat (anode). Il se forme alors autour de la cathode, une zone appelée « espace sombre de cathode » liée à la différence de vitesses entre les ions et les électrons. Un champ électrique est créé entre les parois de cette « gaine » et va accélérer les ions Ar^+ qui vont bombarder la cible. Des atomes sont alors éjectés et vont s'adsorber sur le substrat puis se réorganiser afin de minimiser leur énergie.

Nos dépôts de titane ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- Température ambiante ;
- Pression du vide jusqu'à 10^{-2} mbar ;
- Puissance de 300w ;
- Gaz envoyé : Argon ;
- Ddp entre la cible et le substrat : 1800V.

Pour avoir une idée sur l'influence du temps de déposition, nous avons effectué des dépositions avec différents temps allant d'une demi heure jusqu'à trois heures.

4.3 Caractérisation microstructurale aux MEB et EDX

4.3.1 Caractérisation du substrat

La figure 4.2 montre une image de la surface du substrat qui a été prise au LETAM (Metz) en utilisant un microscope électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés.

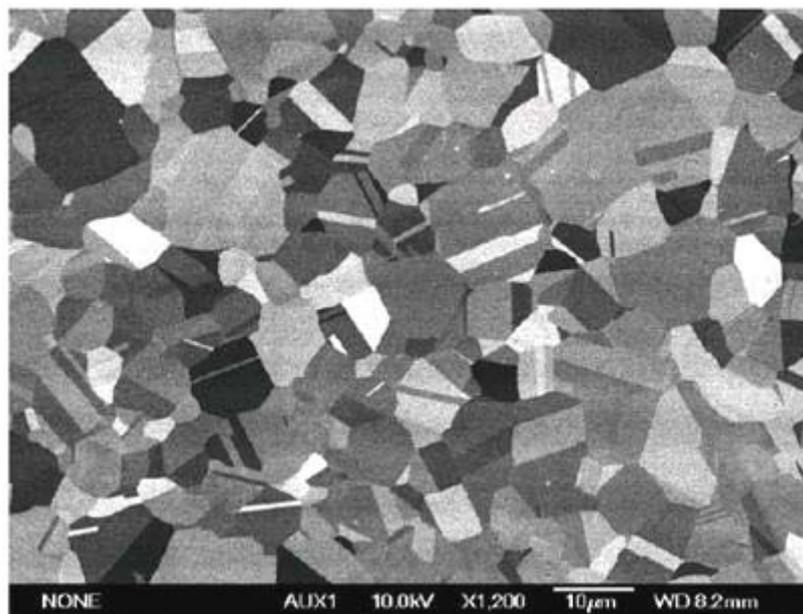


Figure 4.2 Image du substrat faite au MEB en mode électrons rétrodiffusés.

Caractéristique des structures CFC, le substrat présente de nombreuses macles réparties sur la surface. On constate aussi des grains équiaxes d'une taille moyenne de $8.14 \mu\text{m}$ calculée par le logiciel « Digital Micrograph ».

4.3.2 Caractérisation du dépôt de titane

Les dépôts de titane sur le 316L ont été observés au microscope électronique à balayage « JEOL 6400 » équipé d'un filament de tungstène et d'un système de microanalyse EDX avec un détecteur au Ge. La caractérisation a été faite au CMTC - INPGrenoble (Consortium des Moyens Technologiques Communs).

La surface à observer n'est pas conductrice, ce qui nécessite de métalliser cette surface avant d'envoyer un faisceau d'électrons du MEB dessus. Nous avons, pour ce faire, déposé une fine couche de carbone en surface (d'une vingtaine de nanomètres d'épaisseur environ) grâce à un évaporateur sous vide de marque « BALTEC ».

Pour l'analyse EDX, il s'agit d'un ensemble de spectres qui doit nous permettre d'évaluer la qualité de recouvrement du substrat par le titane en comparant les pics de Fe et de Ti.

4.4 Caractérisation de l'état de surface par AFM

Notre étude consiste essentiellement à relever le maximum d'informations, qui pourraient être utiles pour l'étude et le développement de notre biomatériau, en exploitant des données issues d'une caractérisation par microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM).

4.4.1 Principe de fonctionnement de l'AFM

La microscopie à force atomique permet d'analyser les matériaux jusqu'à l'ordre du nanomètre. Le terme « microscopie » est par conséquent mal approprié car il s'agirait plutôt dans ce cas du « nanoscopie ».

L'invention, au début des années 80, du microscope à effet tunnel (S.T.M.) a ouvert la voie à de nombreuses techniques expérimentales pour la caractérisation des surfaces à l'échelle du **nanomètre**. La microscopie à force atomique fait partie de cette famille de techniques basées sur l'interaction à très courte portée entre une pointe et l'échantillon.

L'AFM est basée sur les forces d'interactions entre la surface à analyser et une pointe fixée à l'extrémité d'un levier flexible et doit être la plus fine possible, se terminant idéalement par un seul atome comme le montre la figure 4.3.

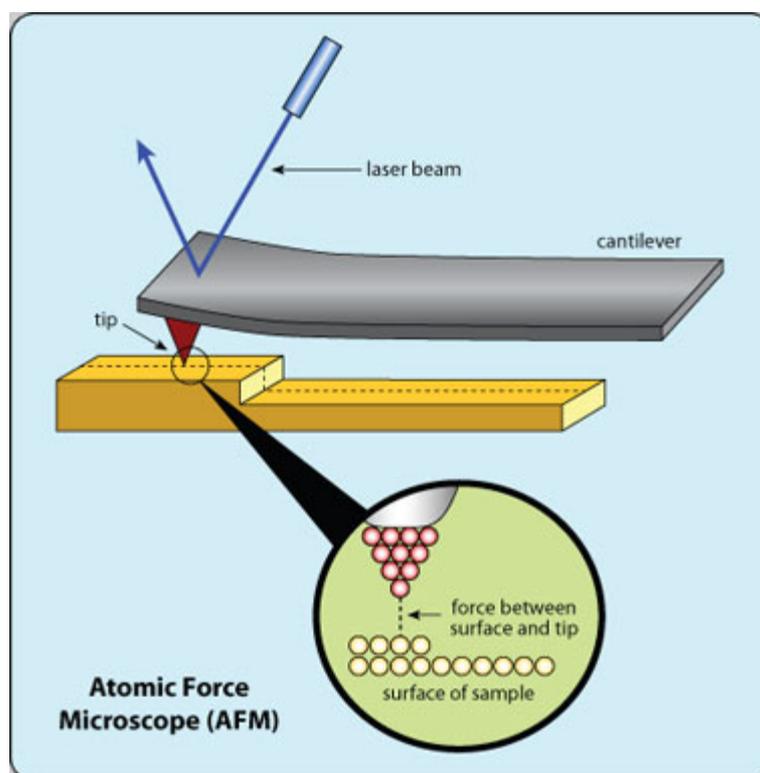


Figure 4.3 Schéma d'une analyse de surface en AFM.

On trouve souvent de nombreux types de pointes comme il est montré sur la figure 4.4 ci-dessous.

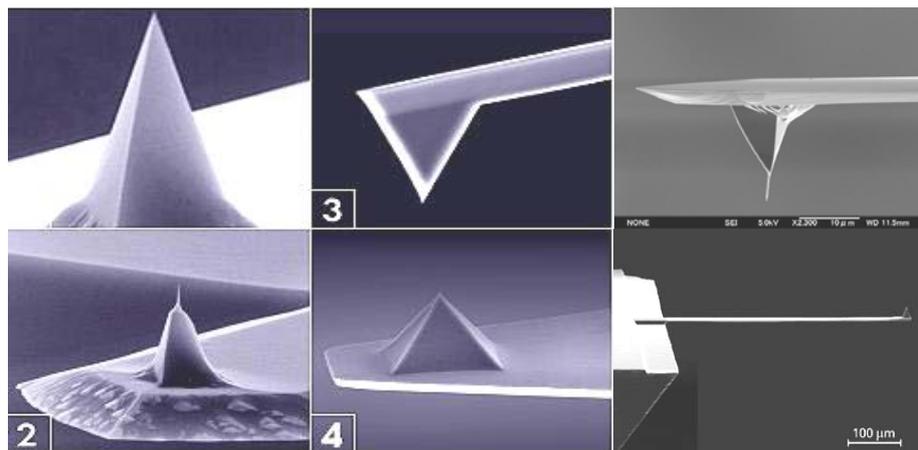


Figure 4.4 Images MEB de quelques pointes AFM.

Le microscope à force atomique concerne tous les types de matériaux, qu'ils soient isolants, conducteurs ou semi-conducteurs. En effet, dans cette technique, la pointe-sonde est placée à l'extrémité libre d'une poutre élastique et le paramètre-clé est de nature mécanique. Plusieurs types de forces sont impliqués dans l'interaction pointe/surface, dont la plus connue est la force de van der Waals. La dépendance de cette force de van der Waals vis-à-vis de la distance permet de distinguer trois modes de travail du microscope à force atomique :

- le mode contact,
- le mode contact intermittent dit « tapping mode » et
- le mode non contact.

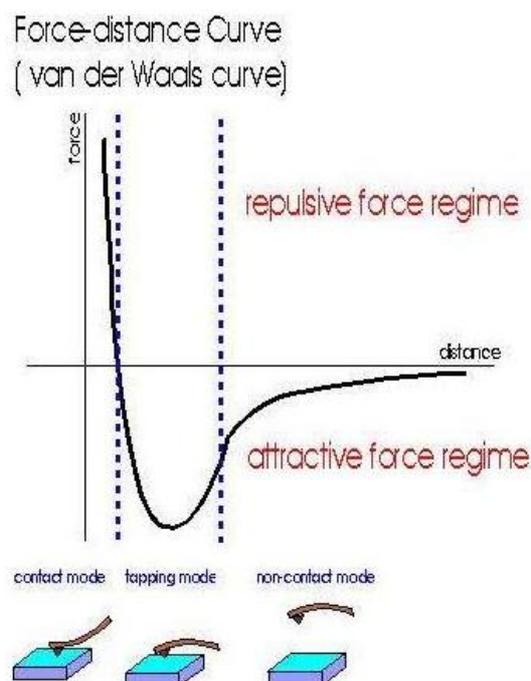


Figure 4.5 Modes de travail d'un microscope à force atomique.

4.4.2 AFM comme rugosimètre

Nous avons utilisé la technique AFM pour caractériser la topographie et la rugosité de nos échantillons de titane déposé sur l'inox 316L. Il s'agit là d'un système d'acquisition similaire à celui de la figure 4.6.

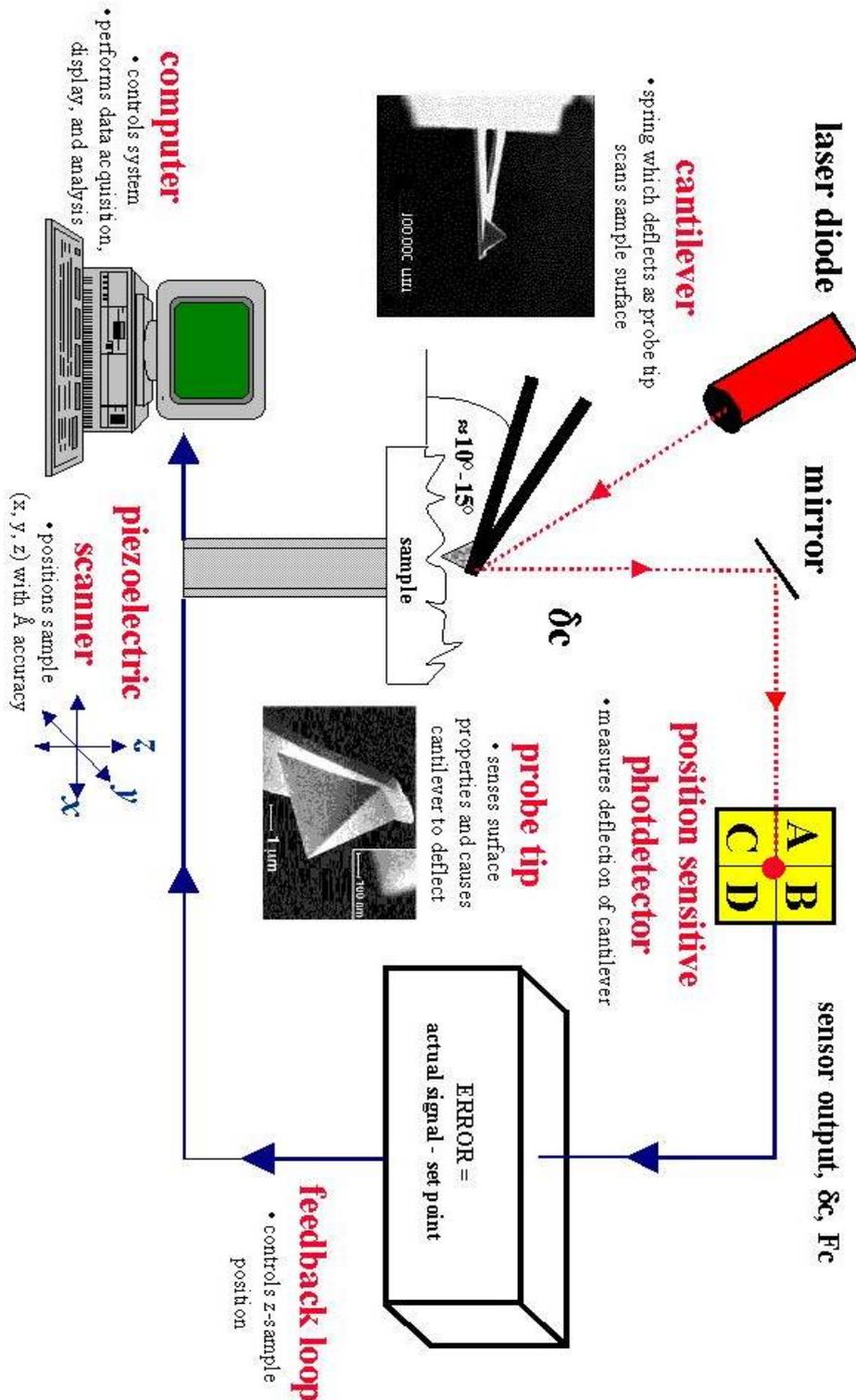


Figure 4.6 Système d'acquisition basé sur l'AFM.

4.5 Caractérisation mécanique

En plus des essais de microdureté que nous avons effectués à l'ENP dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous reprenons la caractérisation mécanique des dépôts qui a été effectuée par H. SEDJAL du LTMGP (Béjaia) [12]. Cette dernière a consisté en des tests de microdureté et des tests d'arrachement. Cependant, nous nous contentons ici des résultats de la microdureté en prenant l'adhérence comme étant bonne et dans les normes.

Les essais réalisés à l'ENP (Alger) concernent la microdureté du substrat de 316L revêtu par du titane. La charge appliquée était de 25g qui est la charge minimum dont nous disposons. Par contre, ceux réalisés par Mr Sedjal (Béjaia) ont été effectués avec un microduromètre « Zwick ZH 10 » de charge minimale de 10g et de charge maximale de 10 kg.

Un premier essai a été effectué sur le substrat nu et a consisté à étudier l'homogénéité de la surface par l'application d'une série de pénétrations (30points) sur toute la surface sous une charge de 200g.

Les autres séries d'essais ont pour but d'étudier l'influence du dépôt sur la dureté du substrat. Pour cela, des essais ont été effectués en appliquant une série de pénétrations sous charges allant de 10 à 500g. L'essai a été répété trois fois pour chaque charge et la valeur prise représente la moyenne arithmétique.

La méthode suivie pour les différents essais de microdureté est schématisée sur la figure 4.7.

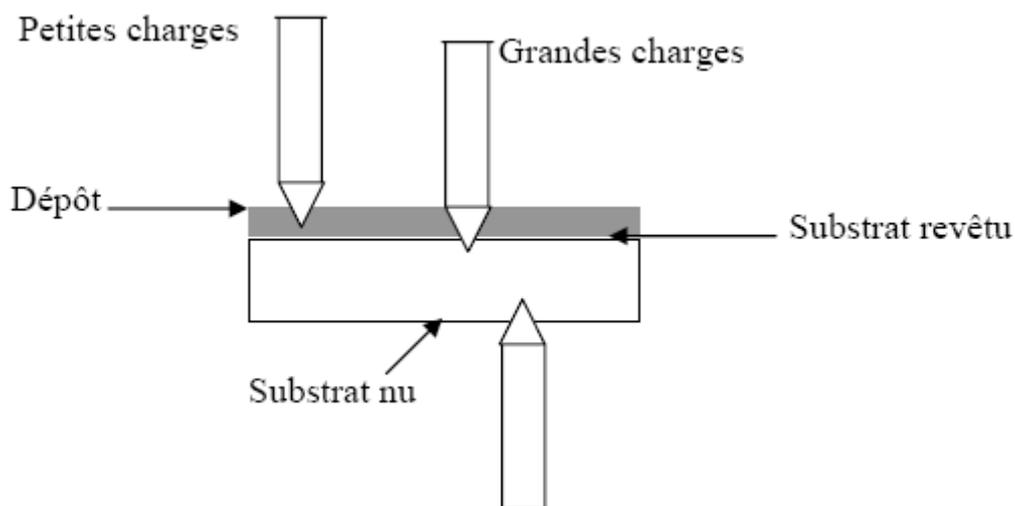


Figure 4.7 Les différentes surfaces subissant les tests de microdureté.

La préparation préalable des surfaces doit limiter les échauffements ou l'écaillage local susceptibles de fausser les mesures. Après l'essai, aucune déformation ne doit être visible sur la face opposée au pénétrateur (cas des produits très minces) : l'épaisseur de la pièce testée ne doit pas être inférieure à 1,5 fois la diagonale de l'empreinte. Dans le cas contraire, il faut travailler sous charge réduite.

4.6 Caractérisation électrochimique

Les méthodes électrochimiques sont utilisées pour déterminer la vitesse de corrosion des différents matériaux. Leur intérêt par rapport aux autres méthodes est la facilité de mise en oeuvre et la rapidité de l'acquisition de l'information.

4.6.1 Matériel utilisé pour les essais électrochimiques

Les tracés des courbes de potentiel d'abandon et de voltamétrie sont effectués à l'aide d'un potentiostat « Schlumberger/ Solartron 1470 » piloté par ordinateur grâce au logiciel « Scribner Associates Corrware ». Pour les spectres d'impédance nous avons utilisé l'analyseur d'impédance « Solartron SI 1260 ». L'ensemble est montré sur la figure 4.8.

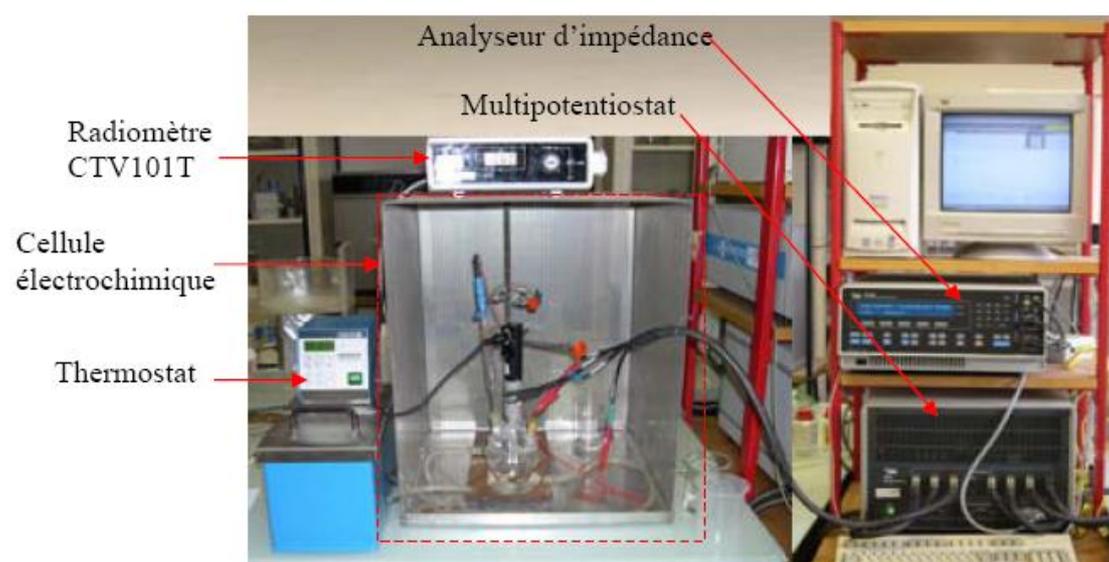


Figure 4.8 Matériel pour l'étude électrochimique.

Comme il est montré sur la figure 4.9, le montage électrochimique utilisé est un montage à trois électrodes comprenant l'électrode de référence, la contre électrode de platine et l'électrode de travail.

Du fait des faibles courants mis en jeu, la cellule électrochimique est mise dans une cage de Faraday afin de limiter les bruits parasites.

L'électrode de référence ECS est une électrode au calomel saturée dont le potentiel est de +241 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

L'électrode auxiliaire (la contre électrode) est un disque de platine de 2 cm² placé parallèlement à l'électrode de travail.

Les réactions électrochimiques peuvent être influencées par les conditions hydrodynamiques, il convient donc de les contrôler. Pour cela, nous avons utilisé une électrode à disque tournant (EDT) de marque « Radiometer 101T ».

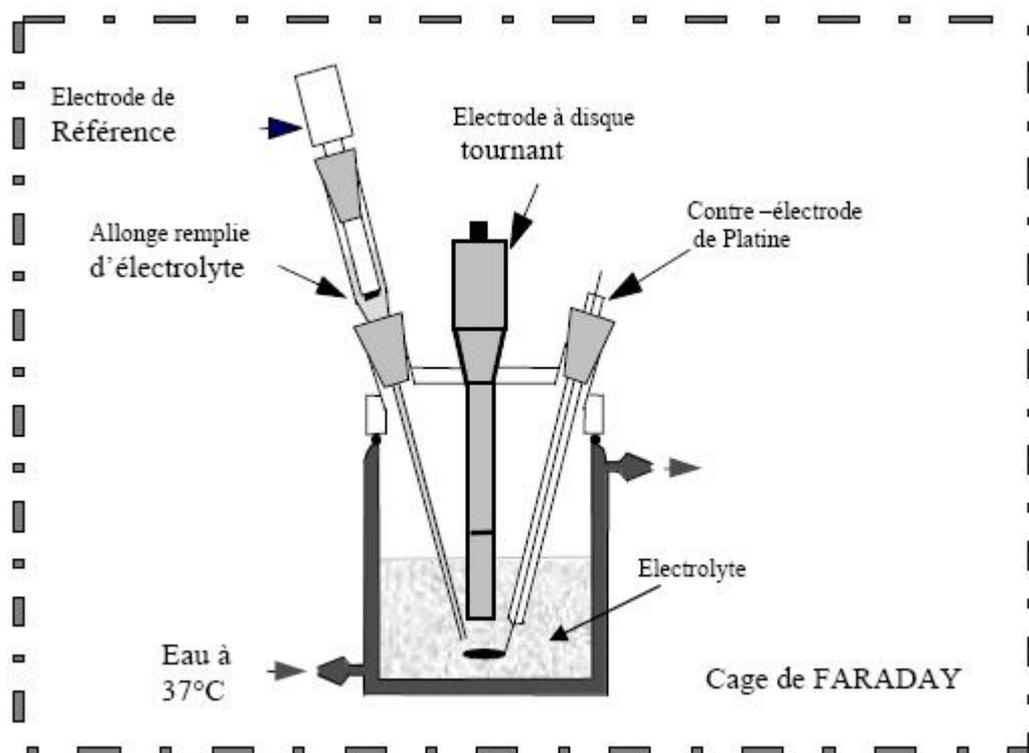
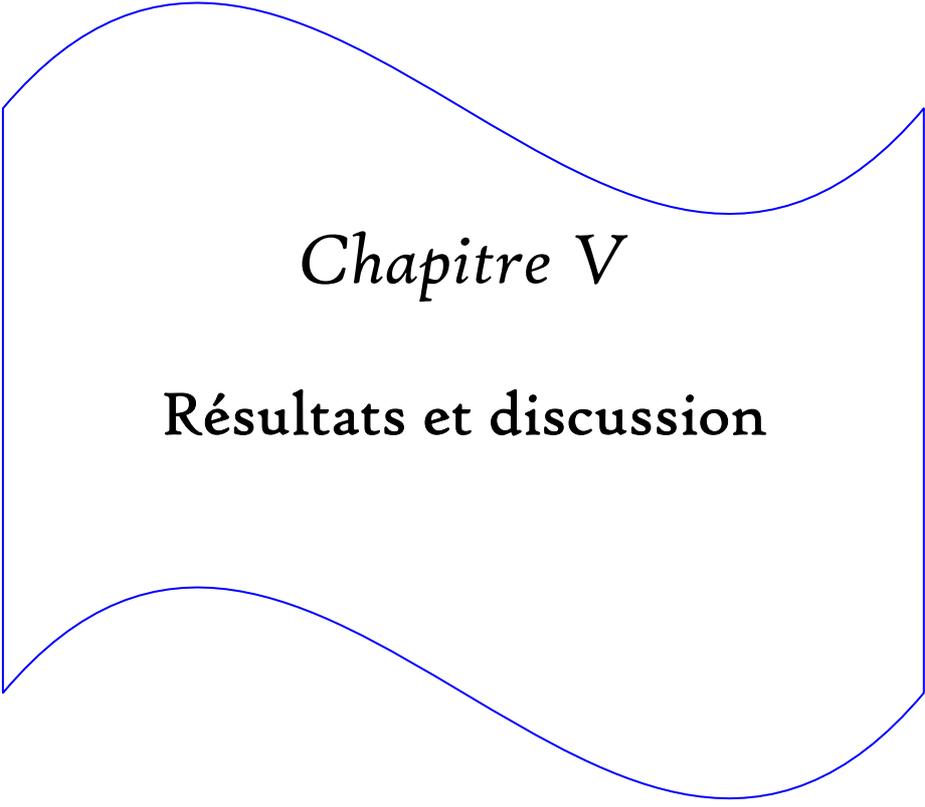


Figure 4.9 Schéma de la cellule électrochimique.

4.6.2 Solution d'étude

Dans le but de prévoir les changements de pH au niveau des sites d'implantation, nous avons jugé utile de tester le comportement électrochimique du dépôt et de l'acier AISI 316L en utilisant un sérum physiologique qui a les caractéristiques suivantes :

- Concentration en NaCl : **9 g/l**,
- Sodium: **154 mmol/l**,
- Chlorures: **154 mmol/l**,
- pH de la solution: **6.3**, puis **5.5** et **7.4**,
- Osmolarité: **308 mOsm/l**.



Chapitre V

Résultats et discussion

5.1 Résultats des investigations MEB et EDX

Dans la figure 4.2 du chapitre précédent, nous avons montré une image MEB de la microstructure de l'inox 316L en utilisant un agrandissement de 1200. Toutefois, afin de donner un aperçu plus général, nous montrons sur la figure 5.1 l'état de surface du substrat (inox 316L) observé par MEB en utilisant cette fois un agrandissement de 50.

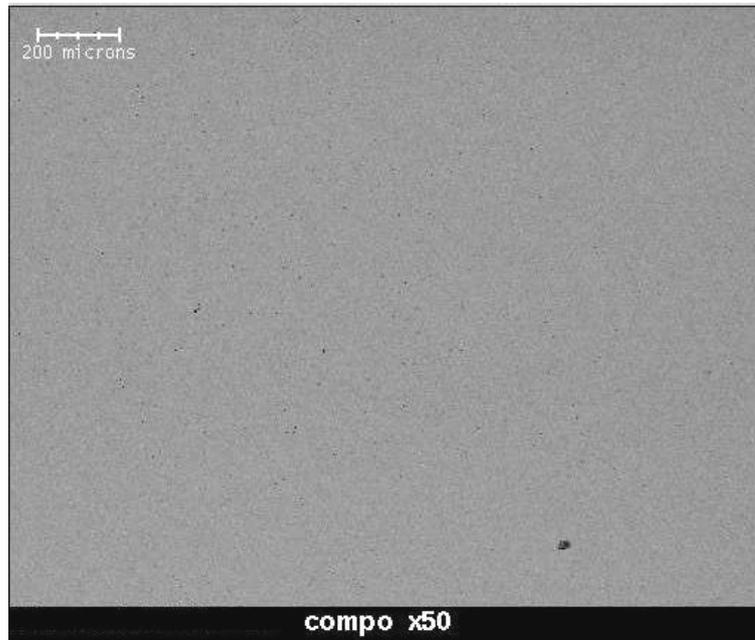


Figure 5.1 Surface du substrat observée au microscope électronique à balayage

Le spectre relatif à la microanalyse EDX du substrat est représenté sur la figure 5.2 ci-dessous.

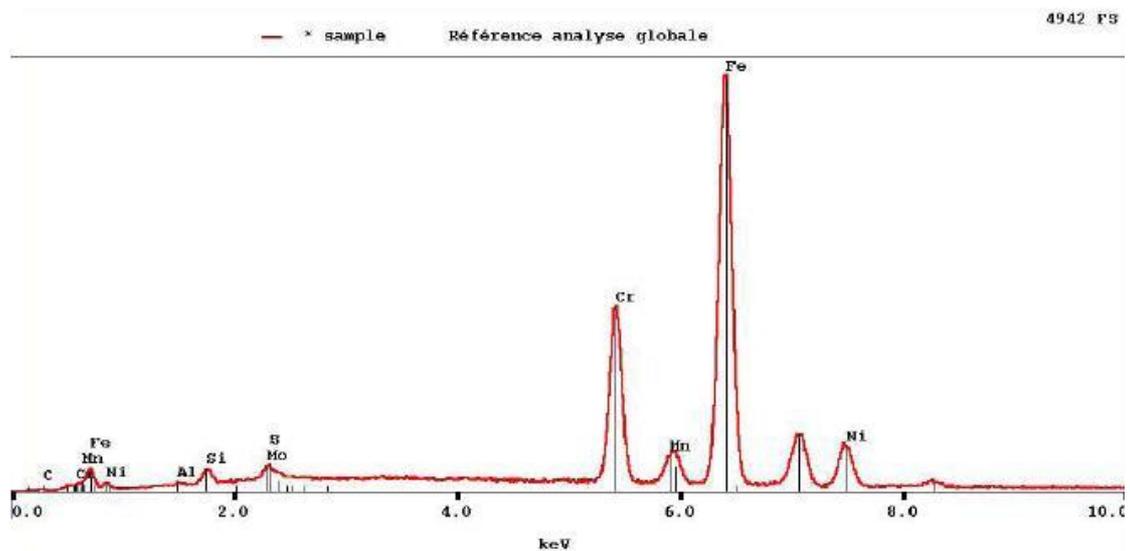


Figure 5.2 Spectre d'analyse chimique par EDX de l'inox AISI 316L.

Le spectre d'analyse chimique par EDX représente différents pics qui correspondent aux différents éléments contenus dans le substrat. Le pic du Fe est plus important que celui du chrome. Notons la présence du nickel, du manganèse, du molybdène et de l'aluminium.

La figure 5.3 représente deux images MEB pour le dépôt de titane avec un agrandissement de 500 puis de 5000 fois la taille réelle.

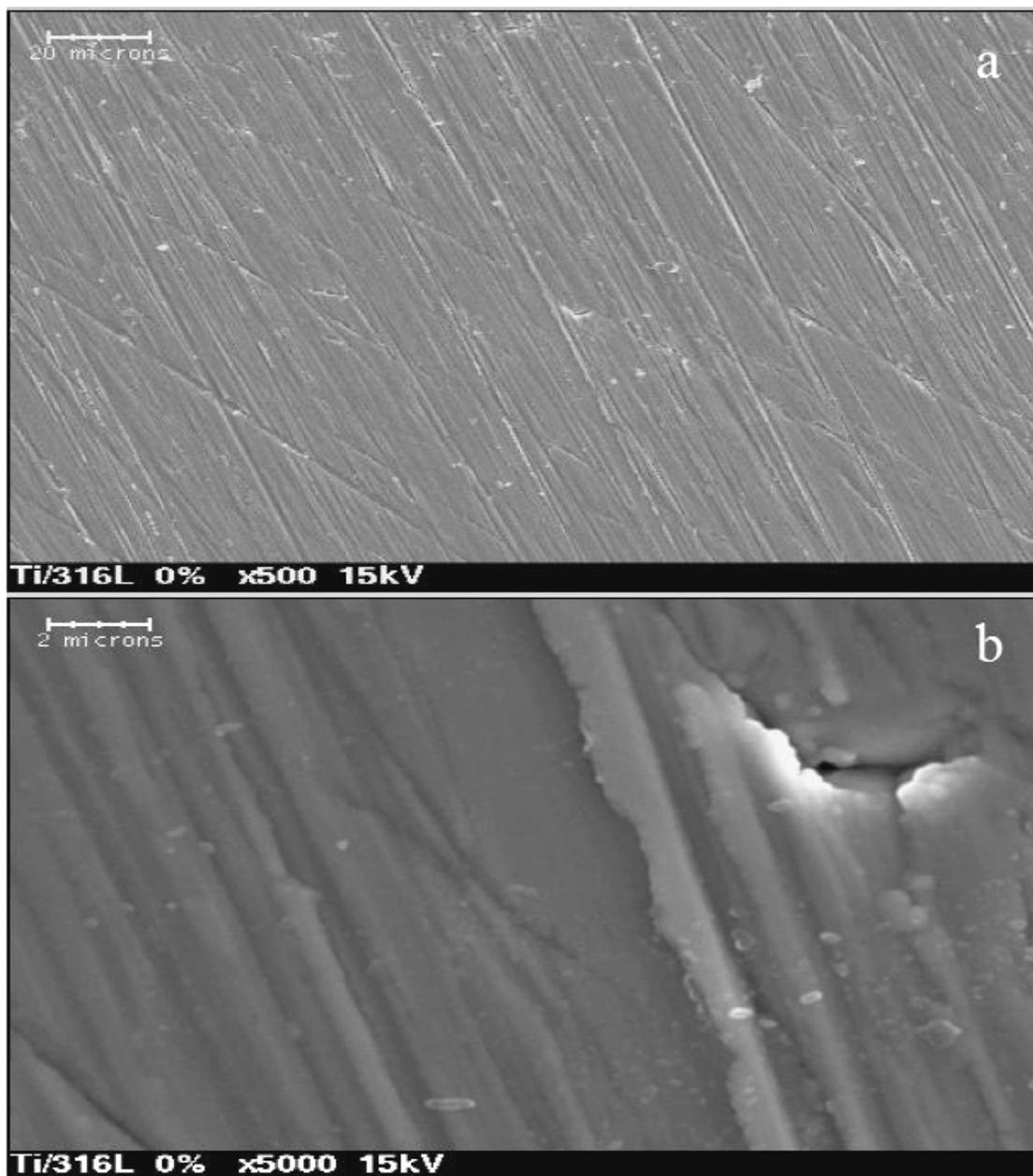


Figure 5.3 Image MEB de dépôt du Ti sur l'inox 316L à deux agrandissements
(a) X500 ; (b) X5000.

Ces deux images montrent que les dépôts de titane sont homogènes et suivent le relief de polissage. On remarque aussi la présence de traces de polissage.

Pour mieux visualiser le recouvrement du substrat par du titane, nous avons effectué une coupe transversale du couple Ti – 316L. La figure 5.4 montre l'image observée par MEB.

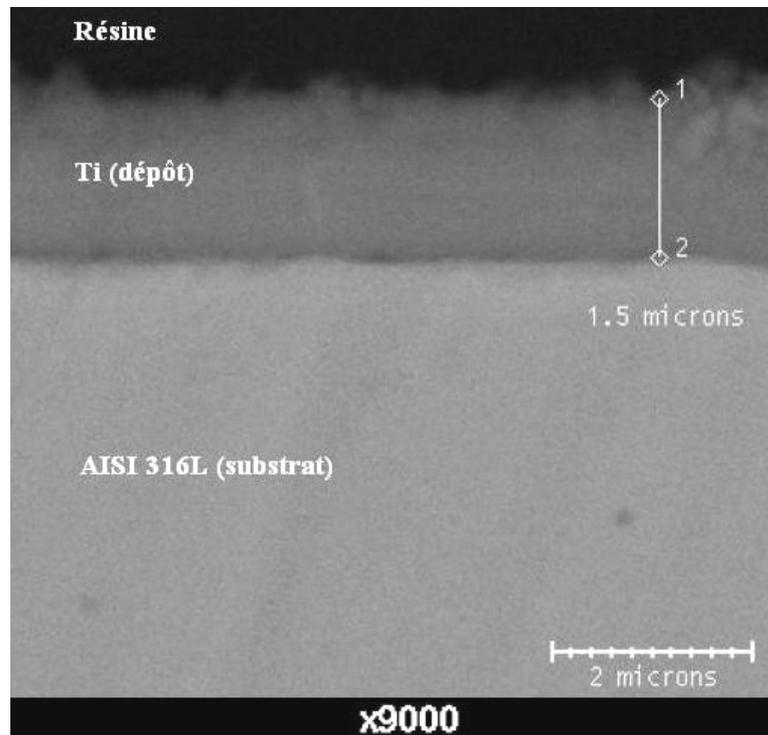


Figure 5.4 Image MEB du recouvrement du substrat par le dépôt.

Comme le traduit la figure 5.4, le film de titane semble homogène et recouvre toute la surface du substrat. Son épaisseur est de 1.5 μm en moyenne.

Nous rapportons dans la figure 5.5 les résultats de l'analyse EDX pour le dépôt de titane.

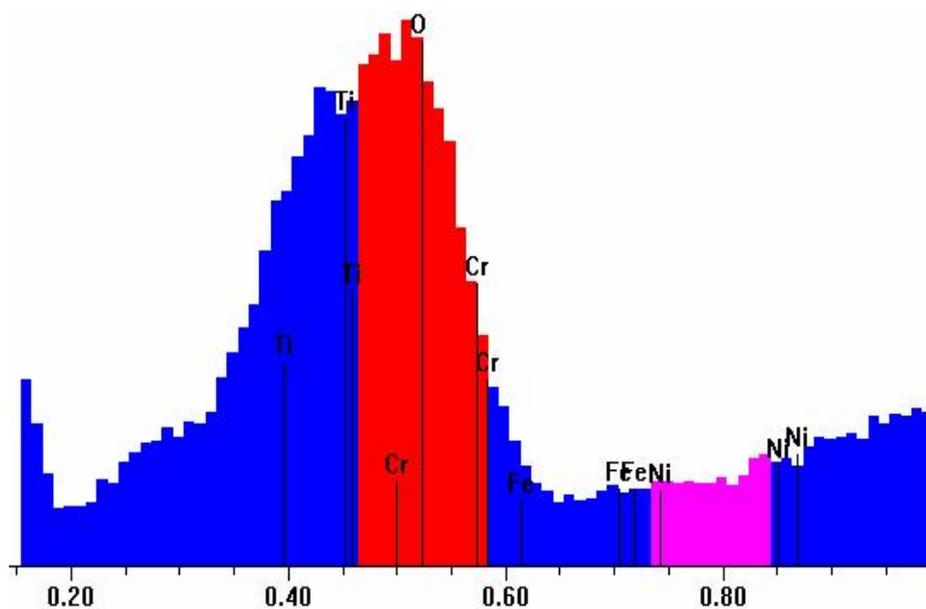


Figure 5.5 Analyse chimique EDX pour le dépôt

Les principaux pics correspondent à ceux du titane et de l'oxygène. Ils sont plus prononcés que ceux du fer, du chrome et des autres éléments de l'AISI 316L.

La présence relativement importante de l'oxygène plaide pour un dépôt qui s'est partiellement oxydé. Vu la forte affinité du titane à l'oxygène, la présence des oxydes de titane est pratiquement inéluctable quelque soit la pression du vide employé pour la déposition. Cette pression est égale dans notre cas à 10^{-2} mbar, ce qui est certes, insuffisant pour empêcher l'oxydation des films de titane. De plus, la température plus ou moins élevée va, à son tour, favoriser l'oxydation des dépôts.

La composition chimique des films de titane a été obtenue par une analyse EDX et est donnée dans le tableau 5.1 ci-dessous.

Tableau 5.1 Composition chimique du dépôt.

Elément	Ti	O	Fe	Cr	Ni
% atomique	45.34	50.96	2.56	0.81	0.32

5.2 Résultats pour les tests de microdureté

Pour étudier le rôle que joue le dépôt sur la microdureté du substrat, on trace sur le même graphe (figure 5.6) la courbe représentative de la microdureté de l'échantillon revêtu et celle représentative de la microdureté du substrat nu afin de pouvoir comparer les résultats.

Les valeurs de la microdureté dépendent de la charge appliquée qui varie entre 10 et 500 grammes comme le montre la figure 5.6 ci-après :

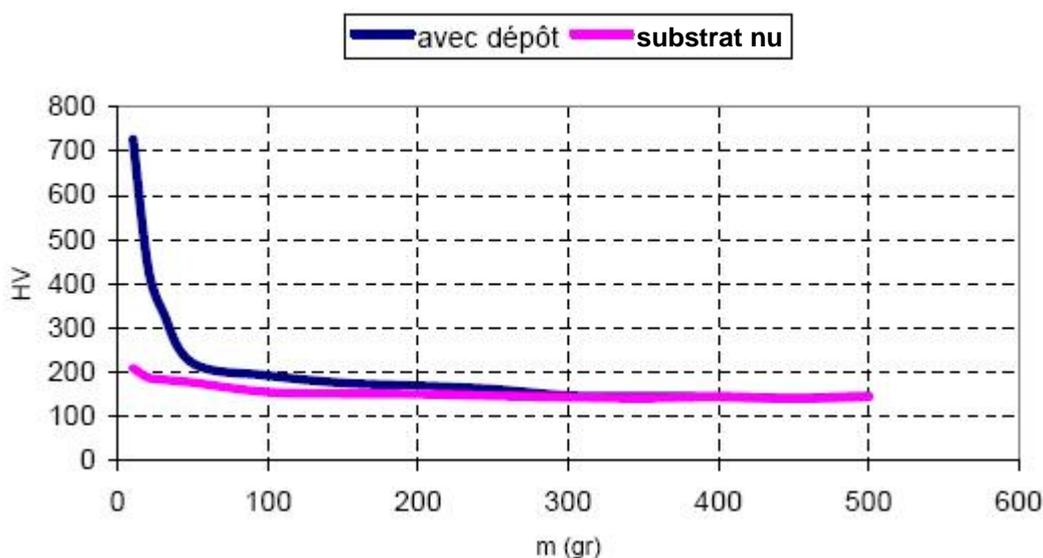


Figure 5.6 Variation de la microdureté du substrat avec et sans dépôt en fonction de la charge appliquée.

En première remarque, la courbe de microdureté du substrat nu en fonction de la charge appliquée est une droite parallèle à l'axe des abscisses. C'est-à-dire que la microdureté du substrat est constante et d'une valeur moyenne de 144 HV.

Un exemple sur la mesure de la microdureté du substrat nu pour une charge donnée est présenté sur la figure 5.7. Il s'agit d'une charge de 200g.

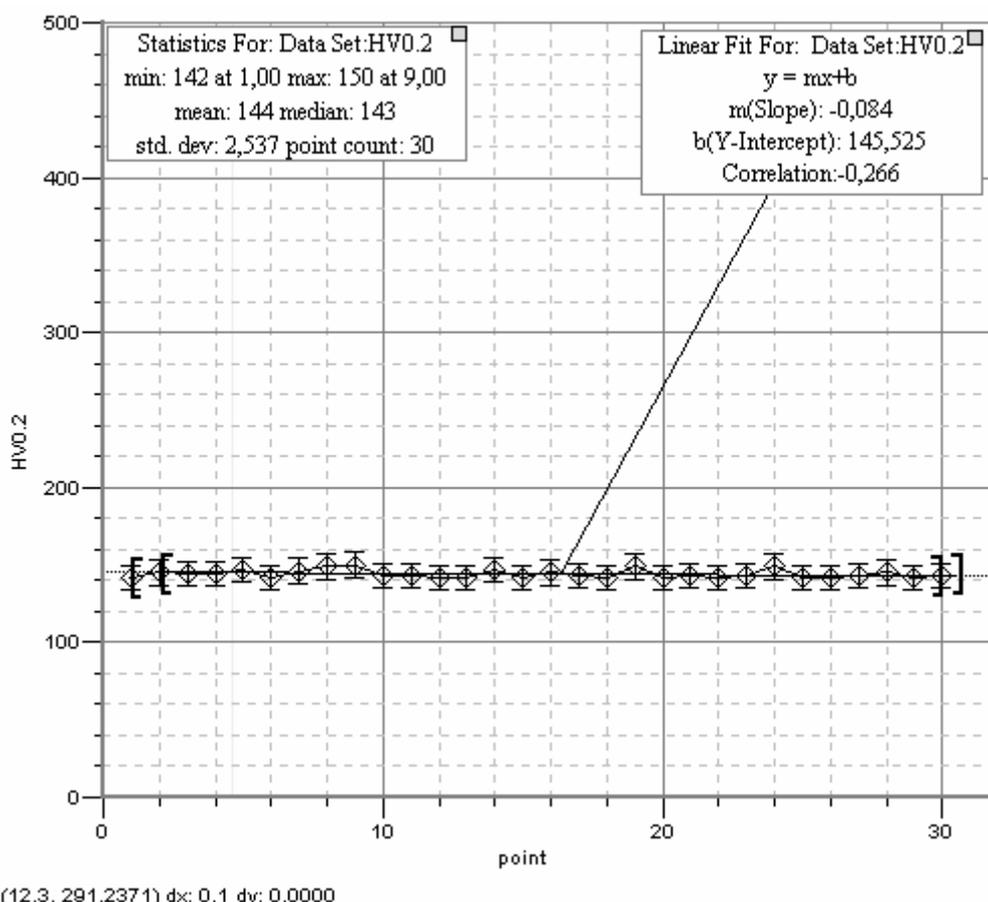


Figure 5.7 Mesure de la microdureté de l'inox 316L sous une charge de 200g.

La courbe de la figure 5.7 présente les valeurs de la microdureté mesurée sur 30 points en zones différentes du substrat nu. La valeur minimum est de 142 HV tandis que la valeur maximum est égale à 150 HV. La microdureté moyenne est autour de 144 HV. On constate donc une sorte d'homogénéité du matériau.

La courbe du substrat revêtu (figure 5.6) présente un maximum de 726 HV puis elle commence à décroître rapidement. A partir de la charge de 150 g, on observe une petite diminution de la microdureté jusqu'à ce qu'elle devienne similaire à celle du substrat nu.

La valeur maximale de la microdureté mesurée expérimentalement est assimilée à la microdureté du film. Par contre, la valeur minimale est considérée comme étant la microdureté du substrat. Ainsi, la microdureté de notre film (titane+oxydes) sera égale à 726 HV tandis que celle du substrat (revêtu) sera d'environ 159 HV selon les résultats indiqués sur le graphe de la figure 5.6.

En outre, le graphe de la figure 5.6 montre également qu'à partir de la charge de 300g, les deux courbes se confondent. Cela signifie que la microdureté du substrat revêtu devient égale à celle de substrat nu. Ceci est expliqué par la négligence de l'épaisseur du film devant la profondeur de l'empreinte : la profondeur de l'empreinte sur la face revêtue se confond avec celle de l'empreinte sur la face nue.

Les résultats indiquent que la microdureté du film n'est significative que pour les petites charges. Pour les grandes charges, la profondeur de l'indenteur atteint le substrat et la microdureté devient graduellement comparable à celle du substrat.

L'écart entre les valeurs de la microdureté des substrats nus et revêtus montre que même pour les grandes charges, le dépôt reste plus ou moins influent à l'interface avec le substrat, malgré la perte de ses caractéristiques mécaniques.

5.3 Résultats électrochimiques

L'objectif porte sur la comparaison du comportement électrochimique des deux matériaux : l'acier inoxydable 316L utilisé comme substrat et le film mince de titane obtenu par PVD (pulvérisation cathodique) sur l'acier inoxydable AISI 316L. L'investigation expérimentale a été faite par Mr Y. Khelifaoui dans le cadre de sa thèse de Doctorat.

Nous avons, en premier lieu, utilisé comme électrolyte du sérum physiologique à trois pH différents pour prévoir l'influence d'éventuels changements de pH au niveau de la zone d'implantation. Les pH retenus sont :

- pH = 5.5,
- pH = 6.3 et
- pH = 7.5.

La figure 5.8 présente la courbe de polarisation, $\log(|i|) = f(E)$, dans le cas de l'acier inox 316L.

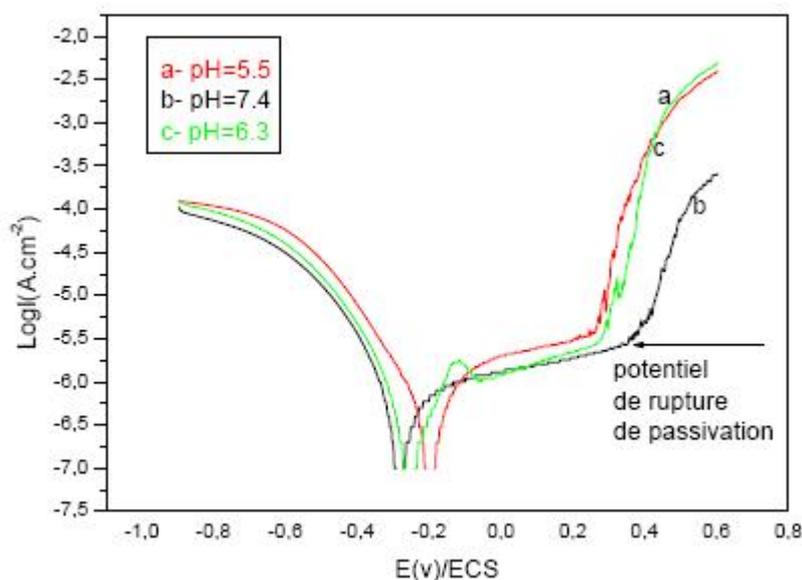


Figure 5.8 Courbes de polarisation de l'inox 316L à 37°C en milieu physiologique.

La branche cathodique présente une partie linéaire (droite de Tafel) bien nette lorsque le pH de la solution est acide. Il est donc possible de déterminer graphiquement la valeur du courant de corrosion à l'intersection de la droite de Tafel cathodique au potentiel de corrosion. Avec l'augmentation du pH le courant cathodique diminue (en valeur absolue). Pour un même potentiel, la vitesse de corrosion va elle aussi diminuer. Il faut noter un déplacement des branches cathodiques entre pH = 5,5 et pH = 6,3 comparable à celui entre pH = 6,3 et pH = 7,4.

Les branches anodiques présentent de façon générale un palier de passivation. Le courant de passivation (i_{pass}) diminue lorsque le pH augmente de 5,5 à 6,3 puis se maintient lorsque le pH augmente à pH = 7,4. Le potentiel de rupture de passivité augmente avec l'augmentation de la valeur du pH.

La figure 5.9 présente à son tour les courbes de polarisation du dépôt de titane pour les trois degrés d'acidité.

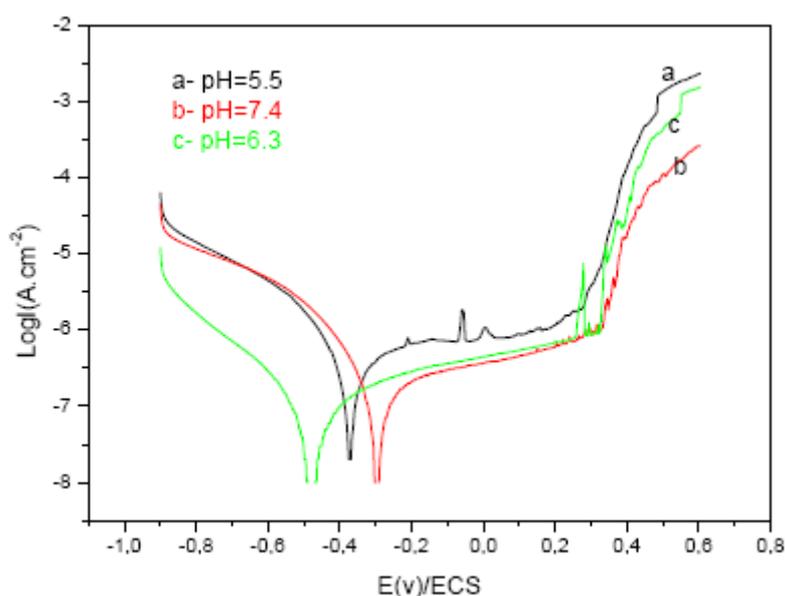


Figure 5.9 Courbes de polarisation du film de titane à 37°C.

On constate, des deux figures précédentes, que la réponse électrochimique du dépôt ressemble plus ou moins à celle du substrat nu. Dans les deux cas, les courbes de polarisation obtenues sont sensibles aux variations du pH.

Dans le cas du dépôt, le courant cathodique (en valeur absolue) est minimal lorsque le pH = 6,3. Les branches anodiques sont caractéristiques également d'une passivation sur une plage importante de potentiel ainsi que d'une rupture de passivité variable suivant le pH de l'électrolyte. La passivité optimale est observée pour un pH = 6,3 et la meilleure tenue à la rupture de passivité pour un pH = 7,4.

D'après les différentes courbes de polarisation, le comportement électrochimique du dépôt semble plus intéressant que celui de l'acier concernant la résistance à la corrosion ; le dépôt possède le plus faible courant de corrosion, un plus large palier de passivation et un plus grand potentiel de piqûration.

L'autre résultat très important est que le dépôt, même dans une solution NaCl à pH=5.5, possède toujours un meilleur et plus large palier de passivation, un faible courant de corrosion et un potentiel de piqûration plus élevé que celui du substrat dans une solution à pH=6.3.

Les différents paramètres électrochimiques obtenus par le biais des courbes de polarisation, $i = f(E)$, confirment la meilleure résistance à la corrosion du dépôt comme le montrent les résultats regroupés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 Influence du pH du sérum physiologique sur le comportement électrochimique de l'inox 316L avec et sans dépôt de titane.

Acier inoxydable 316L			
pH	5.5	6.3	7.4
Résistance anodique ($K.\Omega.cm^2$)	10	12	13
Résistance cathodique ($K.\Omega.cm^2$)	10	14	14
Courant de corrosion ($\mu A.cm^{-2}$)	1.16	1.05	0.95
Dépôt de titane			
pH	5.5	6.3	7.4
Résistance anodique ($K.\Omega.cm^2$)	20	30	38
Résistance cathodique ($K.\Omega.cm^2$)	31	34	55
Courant de corrosion ($\mu A.cm^{-2}$)	0.65	0.4	0.36

D'après les résultats du tableau 5.2, le courant de corrosion pour le dépôt dans une solution à un pH=5.5 est, de loin, plus faible que celui de l'acier AISI 316L dans une solution à pH=7.4. Un tel comportement électrochimique du film de titane place ce dernier dans la gamme des matériaux les plus biocompatibles à l'interface os/implant.

5.4 Etude et résultats pour l'AFM

La caractérisation par microscopie à force atomique va nous permettre de relever des informations sur la morphologie, la microstructure et la rugosité de surface de nos dépôts de titane.

Après chaque analyse par AFM, le résultat est enregistré sous forme d'un fichier de données formaté. Il s'agit d'une image codée numériquement et qui représente la topographie de la surface de l'échantillon.

Afin de traiter les fichiers de données dont nous disposons, nous avons utilisé le logiciel WSxM [13] ainsi que le langage Matlab en guise de complément des fonctionnalités du WSxM en vue d'une meilleure adaptation des différents traitements à notre cas.

La figure 5.10 donne un aperçu de l'interface graphique du logiciel WSxM.

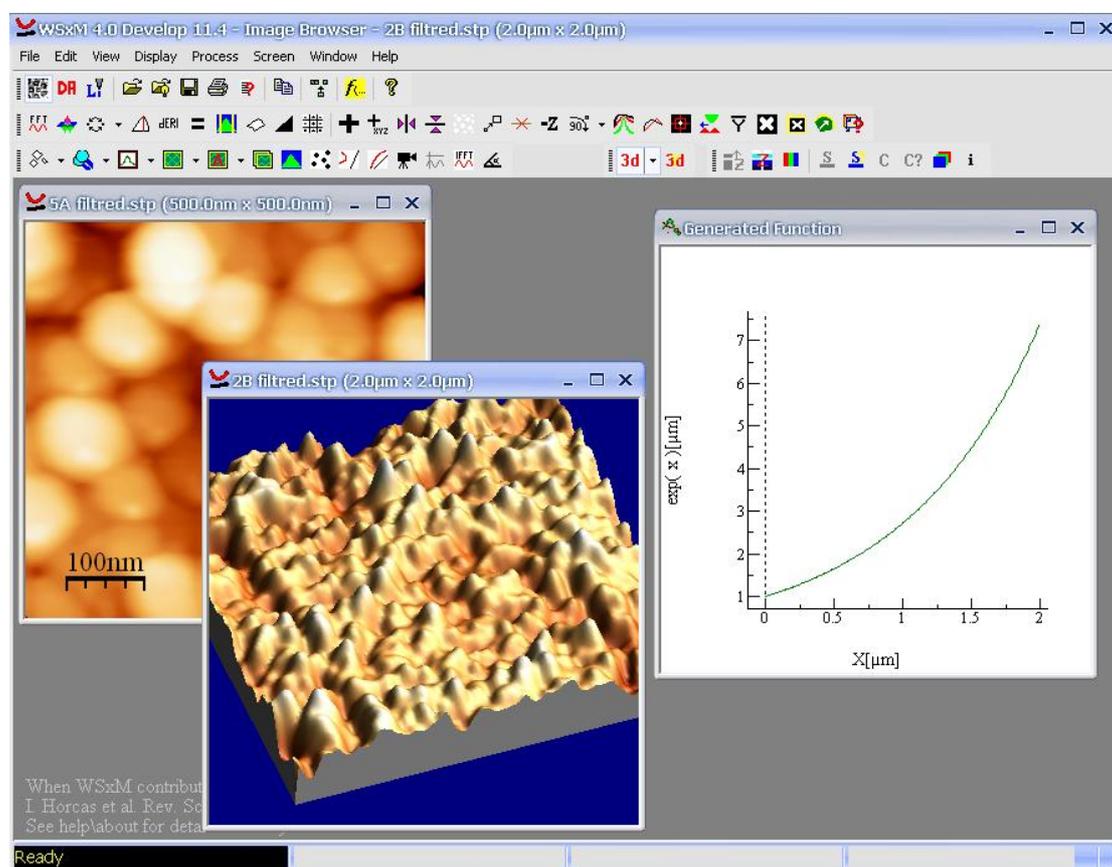


Figure 5.10 Aperçu général de l'interface graphique du WSxM.

Les principales fonctionnalités du logiciel WSxM sont :

- l'acquisition des données par une analyse AFM,
- la représentation des images en 2D et 3D,
- la possibilité d'appliquer un ensemble de filtres et opérations matricielles sur les images à traiter,
- l'analyse statistique de l'état de surface et des paramètres de rugosité.

Néanmoins, l'acquisition des données à l'aide de la technique AFM comporte quelques problèmes. Il s'agit essentiellement de l'influence des artefacts et du bruit de fond sur le résultat de l'acquisition. Afin de nettoyer au maximum les images obtenues par AFM, nous avons développé à l'aide du langage Matlab un filtre qui permet de réduire le nombre des artefacts qui falsifient les résultats.

La figure 5.11 illustre l'utilité de notre filtre dans la suppression du bruit de fond.

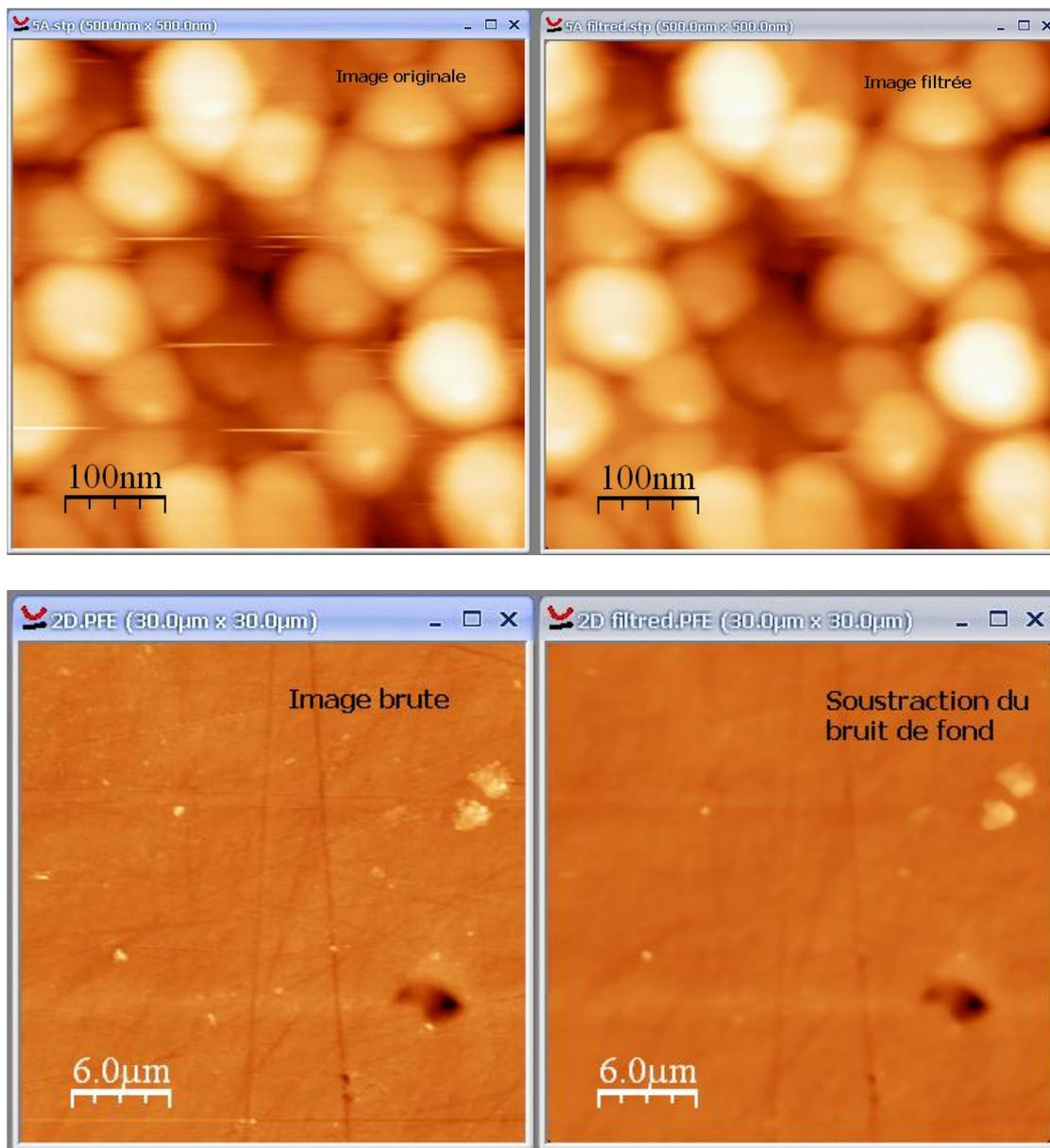


Figure 5.11 Suppression du bruit de fond à l'aide d'un programme Matlab.

Pour l'élaboration de notre routine qui fait réduire le bruit de fond, nous avons conçu un filtre médian d'ordre 5 complété par un algorithme d'atténuation de parasites.

5.4.1 Paramètres de rugosité et critères d'état de surface

Pour caractériser l'état de surface d'un matériau, on utilise quatre ordres de grandeur comme le montre la figure 5.12.

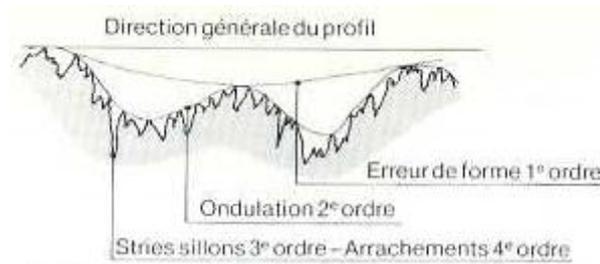


Figure 5.12 Ordres de grandeur pour l'état de surface. [14]

La norme française NF E05 015 définit 18 critères permettant de caractériser l'état géométrique d'une surface (2^e, 3^e, 4^e ordre). Nous ne citerons que les plus employés :

- Les critères physiques (figure 5.14)

- Profondeur moyenne d'ondulation
- Profondeur moyenne de rugosité

$$W = \frac{W_1 + W_2 + \dots + W_n}{n}$$

$$R = \frac{R_1 + R_2 + \dots + R_n}{n}$$

- Les critères statistiques (figure 5.13)

- Profondeur d'aplanissement
- Rugosité moyenne R_a
- Ecart type de rugosité RMS

$$R_p = \frac{1}{L} \int_0^L y \, dx$$

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Y| \, dx$$

$$R_{rms} = \frac{1}{L} \sqrt{\int_a^b Y^2}$$

Les deux figures ci-après montrent comment est défini chaque critère :

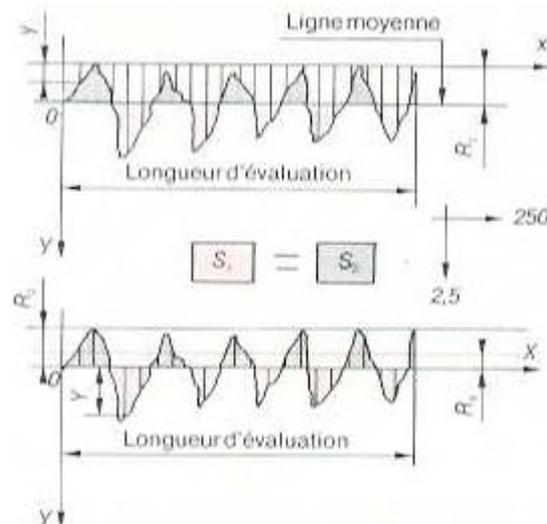


Figure 5.13 Critères statistiques pour l'analyse de l'état de surface. [14]

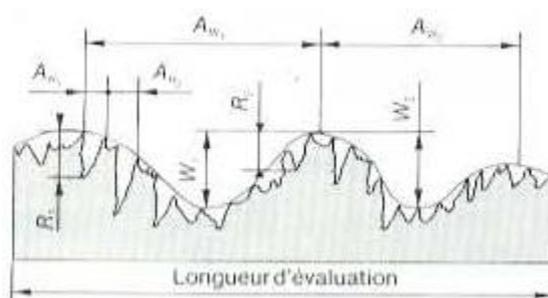


Figure 5.14 Critères physiques pour l'analyse de l'état de surface. [14]

Le logiciel WSxM permet d'avoir certains critères statistiques de rugosité à l'aide de la commande « roughness analysis » :

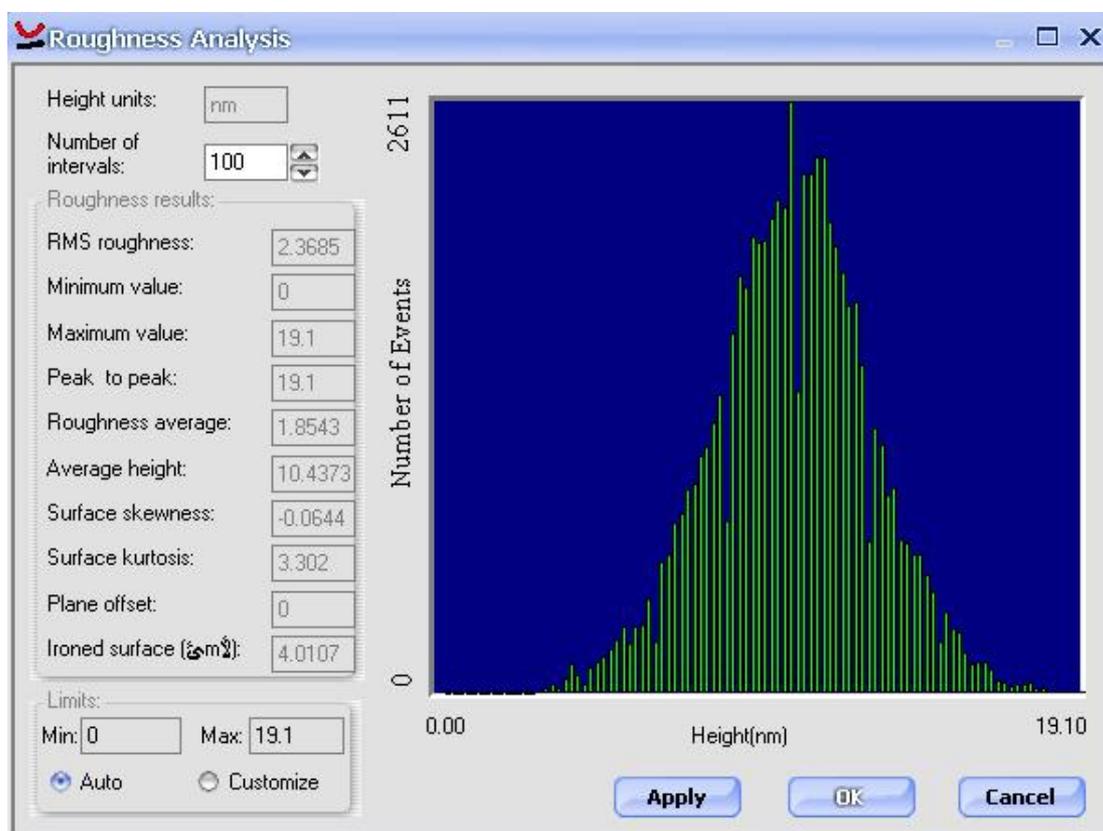


Figure 5.15 Utilisation de la commande « roughness analysis » sous WSxM.

Toutefois, nous avons conçu un ensemble d'algorithmes permettant de calculer les différents paramètres de la rugosité. Il s'agit essentiellement de créer une bibliothèque de fonctions, à l'aide du langage Matlab, avec laquelle nous pouvons calculer toute sorte de critères statistiques liés à l'étude de l'état de surface. Une fois conçue, cette bibliothèque de routines nous permet d'automatiser l'analyse des paramètres de rugosité, chose qui n'est pas possible en utilisant WSxM. Pour avoir une idée sur la fiabilité de nos algorithmes, nous avons développé sous Matlab une interface

graphique avec laquelle nous utilisons les routines su-citées pour afficher les paramètres de rugosité. Un aperçu de l'interface de notre programme est présenté sur la figure 5.16 :

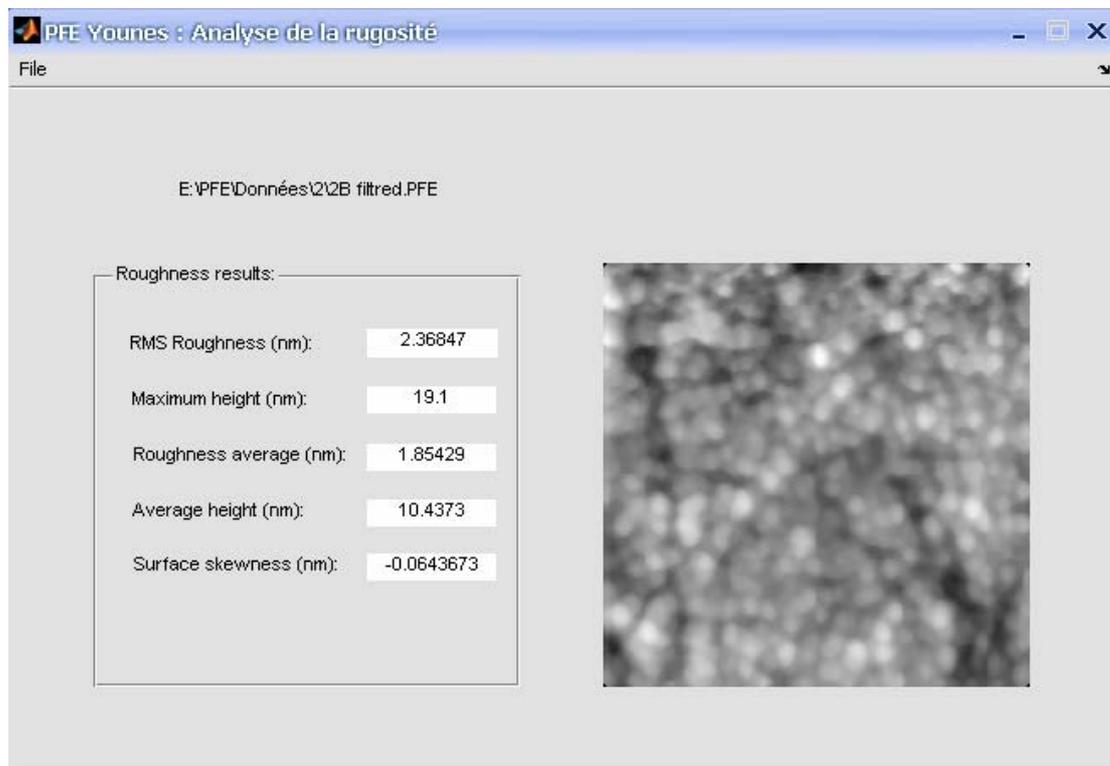


Figure 5.16 Programme sous Matlab pour analyser la rugosité de surface.

La figure 5.16 montre les résultats de la rugosité pour le fichier « 2Bfiltered.PFE » en utilisant nos propres algorithmes. Tandis que la figure 5.15 montre les résultats de la rugosité pour le même fichier en utilisant, cette fois ci, la commande « roughness analysis » incluse dans WSxM. On voit d'une manière explicite que les résultats sont exactement identiques dans les deux logiciels.

5.4.2 Analyse de la morphologie de surface

La figure 5.17 montre l'évolution de la morphologie de surface d'un ensemble de films de titane en fonction du temps de déposition. La surface analysée dans ce cas est de $500\text{nm} \times 500\text{nm}$.

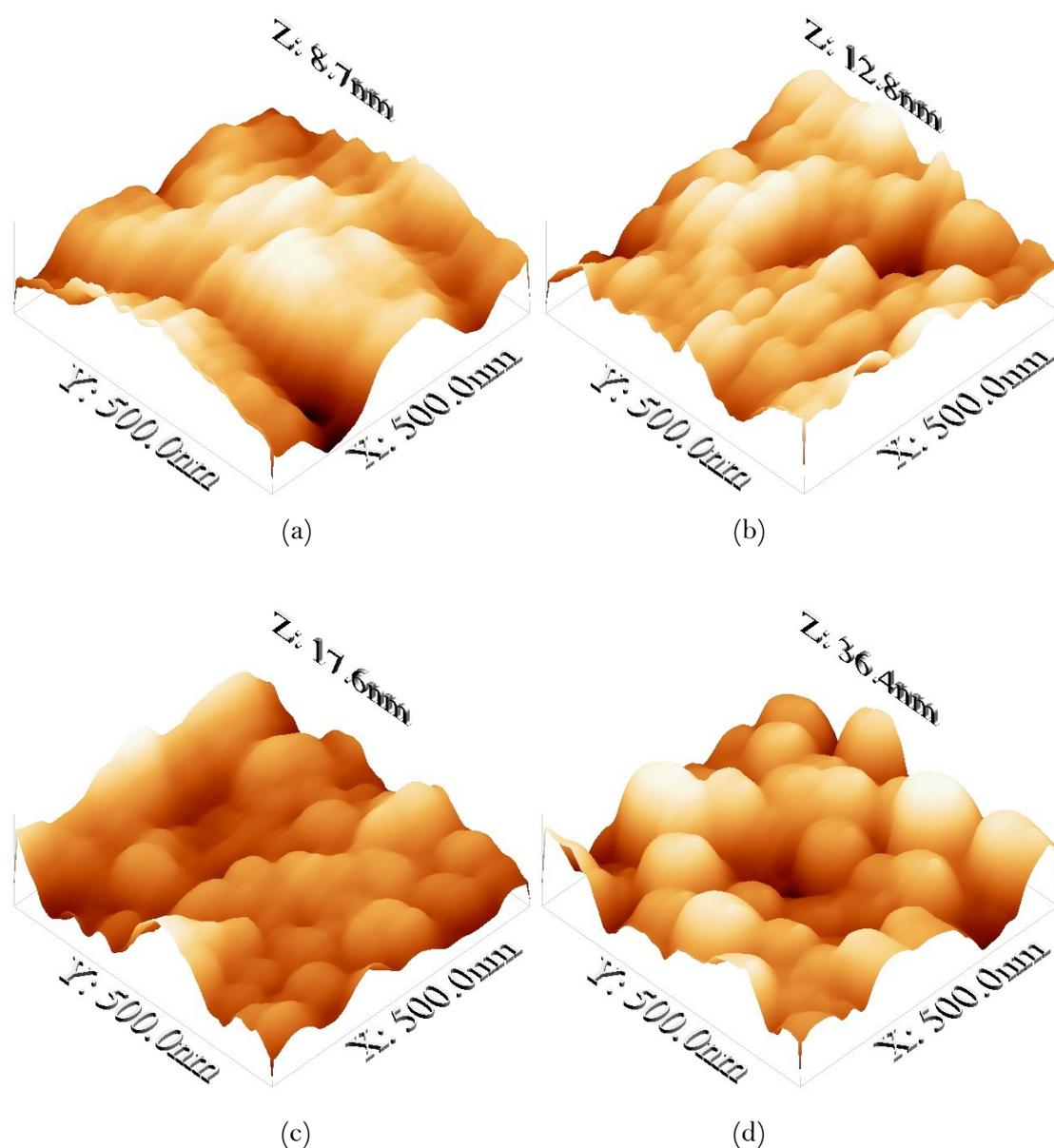


Figure 5.17 Topographie de quelques films de titane déposés après différents temps : (a) 30 min ; (b) 1 heure ; (c) 3 heures ; (d) 3 heures avec traitement thermique.

L'échantillon déposé en un temps de 30 minutes (figure 5.17-a) présente une surface plus ou moins lisse où l'on trouve moins de défauts par rapport aux autres échantillons. Sa rugosité RMS est d'une valeur de 1.5nm pour une surface de $500\text{nm} \times 500\text{nm}$.

En faisant augmenter le temps de déposition jusqu'à une durée de 1 heure, le dépôt de titane (figure 5.17-b) présente quelques grains allongés suivant la direction de la déposition. Ces derniers rendent la surface du film légèrement rugueuse avec une rugosité RMS de 2nm.

Pour un temps de déposition égale à 3 heures (figure 5.17-c), les grains sphériques ou equiaxes, que l'on peut facilement distinguer, conduisent à une surface rugueuse. La valeur de la rugosité RMS augmente de 2.0nm à 2.4nm.

Un certain nombre d'échantillons, dont le temps de déposition est équivalent à 3 heures, a subi un traitement thermique pendant 5 heures (figure 5.17-d). Après le traitement, le diamètre des grains sphériques se voit considérablement augmenter. Ce grossissement de grains conduit à une surface de rugosité très élevée égale à 6.6nm.

La figure 5.18 montre, d'une façon plus explicite, l'évolution de la surface du film en fonction du temps de déposition.

Nous avons choisi d'y représenter trois groupes de surface : $500\text{nm} \times 500\text{nm}$, $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$. Pour chaque groupe, nous représentons la morphologie de surface du film déposé pendant : 30 minutes, 1 heure et puis 3 heures. Un profile linéaire choisi arbitrairement est également représenté pour chaque dépôt afin d'avoir une idée plus claire sur l'état de la rugosité des films.

Les dépôts effectués en un temps de 30 minutes présentent une morphologie relativement uniforme et lisse comme le montre la figure 5.18-a, d et g. Par contre, les dépôts effectués avec un temps d'une heure ou de trois heures présentent quelques grains larges qui rendent la surface plus rugueuse. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des échantillons de trois heures.

Nous pouvons conclure que les images représentées sur la figure 5.18 présentent une certaine tendance : en faisant augmenter le temps de déposition, la surface devient de plus en plus rugueuse.

Comme on peut le voir sur la figure 5.18-g et -h, la surface du film suit la morphologie du substrat lorsque le temps de déposition est faible. C'est la raison pour laquelle on voit les traces du polissage du substrat sur les dépôts où le temps de déposition ne dépasse pas une heure. Cependant, au fur et à mesure que le temps de déposition du titane augmente, la morphologie du film va graduellement diverger de celle du substrat.

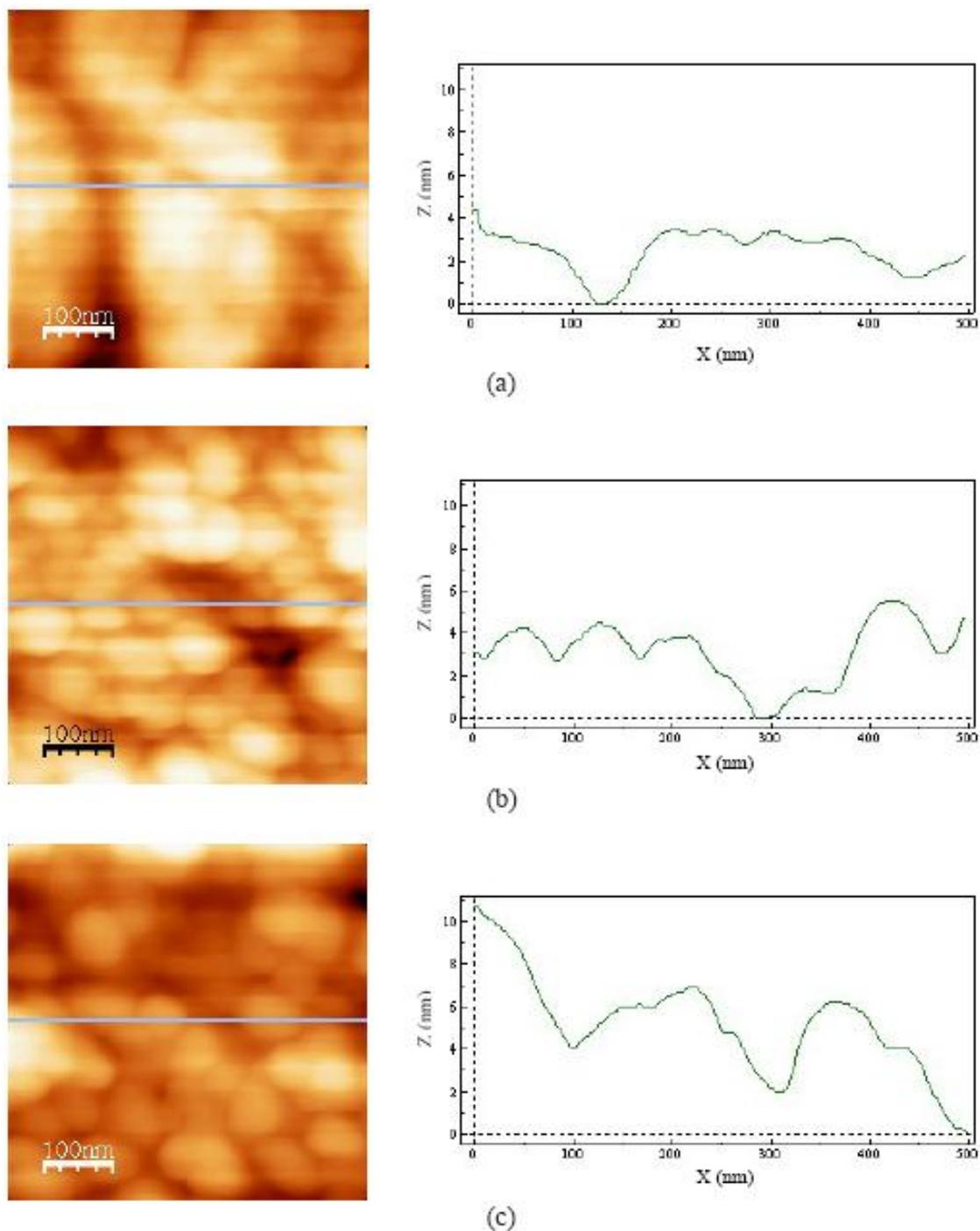
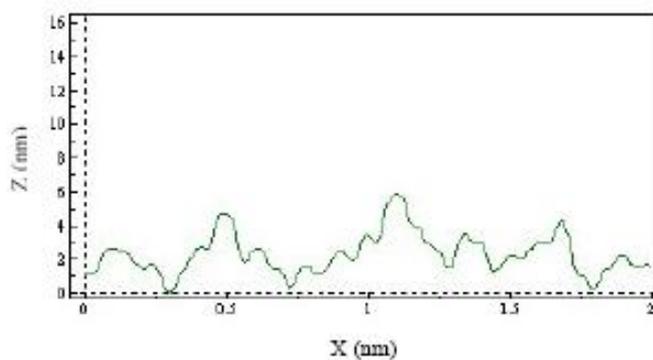
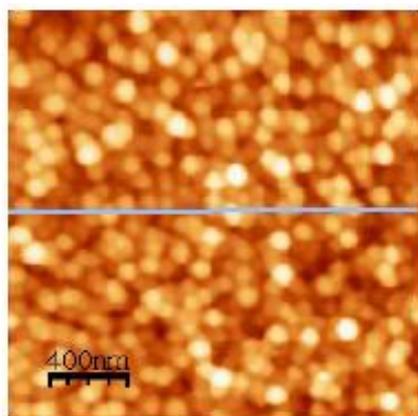
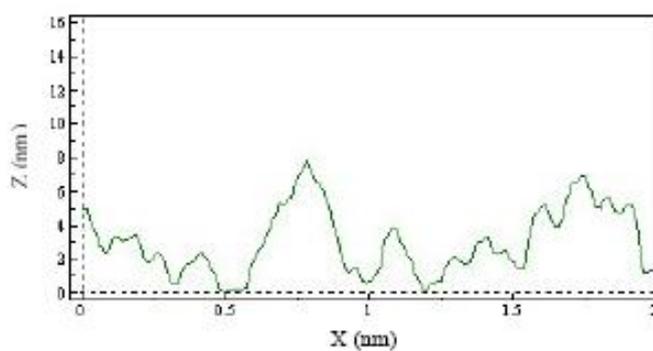
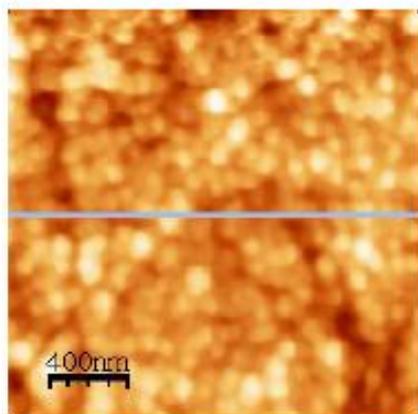


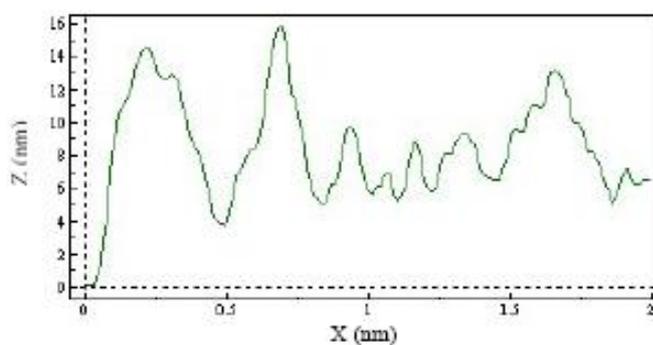
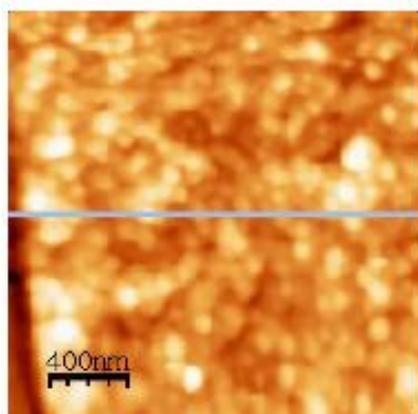
Figure 5.18 Images AFM et profils accompagnés pour des films de titane déposés après différentes périodes : (a) 30 minutes, $500\text{nm} \times 500\text{nm}$; (b) 1 heure, $500\text{nm} \times 500\text{nm}$; (c) 3 heures, $500\text{nm} \times 500\text{nm}$; (d) 30 minutes, $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$; (e) 1 heure, $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$; (f) 3 heures, $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$; (g) 30 minutes, $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$; (h) 1 heure, $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$; (i) 3 heures, $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$.



(d)

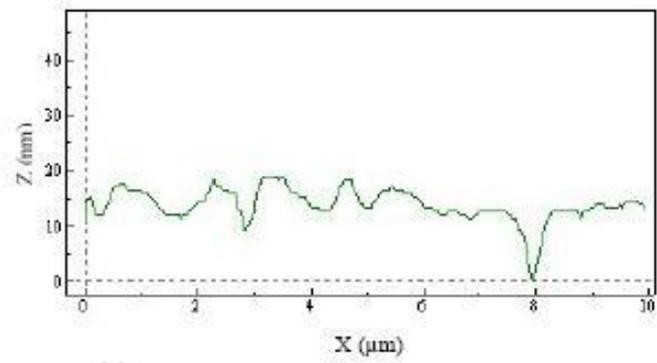
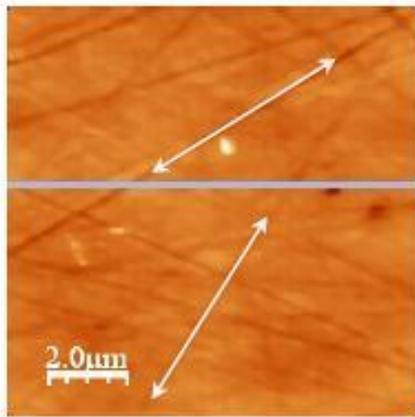


(e)

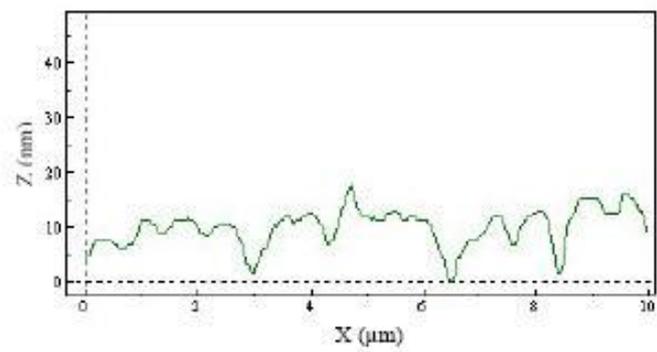
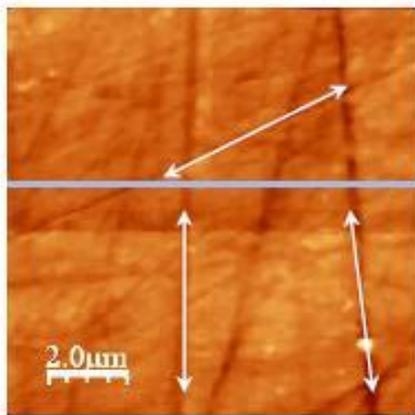


(f)

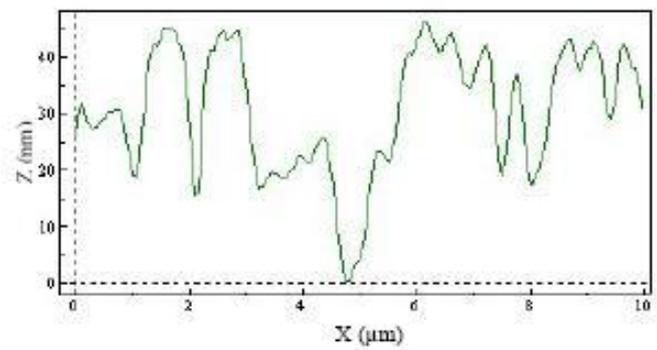
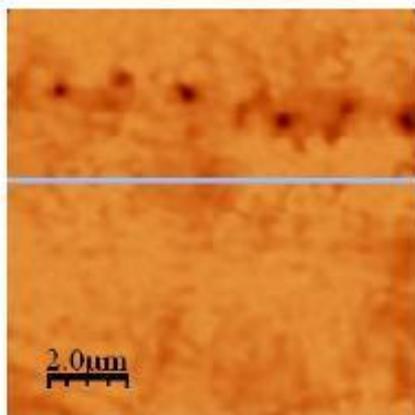
Figure 5.18 (suite)



(g)



(h)



(i)

Figure 5.18 (suite)

5.4.3 Analyse de la structure des films

Le facteur principal qui gouverne le développement du film et sa microstructure est la quantité de chaleur échangée durant la formation du film. Une telle quantité de chaleur est proportionnelle à la température homologue.

$$T_h = \frac{T_s}{T_m}$$

où T_s est la température du substrat et T_m est la température de fusion du matériau du film.

Dans notre cas, le titane a été déposé sous la température ambiante (290K). Le point de fusion du titane est égal à 1950K. Donc, la température homogène est égale à 0.15K. Cependant, la température du substrat ne reste pas constante mais augmente considérablement durant la déposition [5]. Par conséquent, la température homologue évolue dans le temps comme le représente la figure 5.19 :

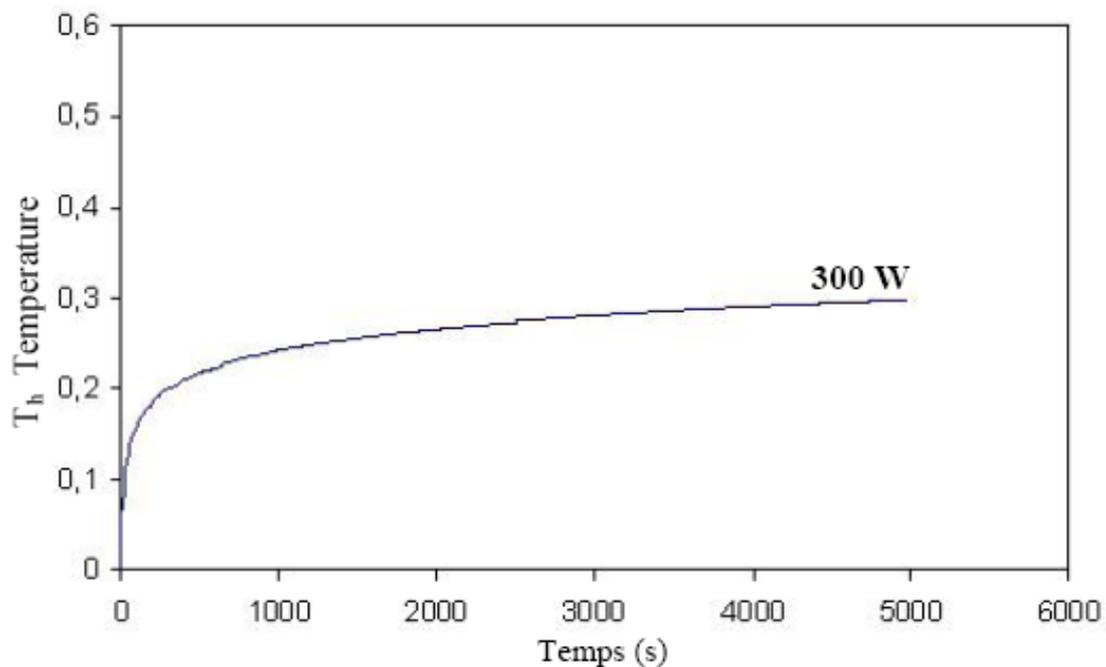


Figure 5.19 Variation de la température homologue en fonction du temps [5].

On constate, à partir de la figure 5.19, que la température homologue ne dépasse pas le seuil de 0.3. Cela nous suggère que la structure des dépôts est identique à celle de la « zone I » décrite par le modèle de Thornton (voir § 3.3.2).

5.4.4 Résultats pour la rugosité

La figure 5.20 représente la variation de la rugosité des films de titane déposés pendant des périodes allant de 0.5 à 3 heures.

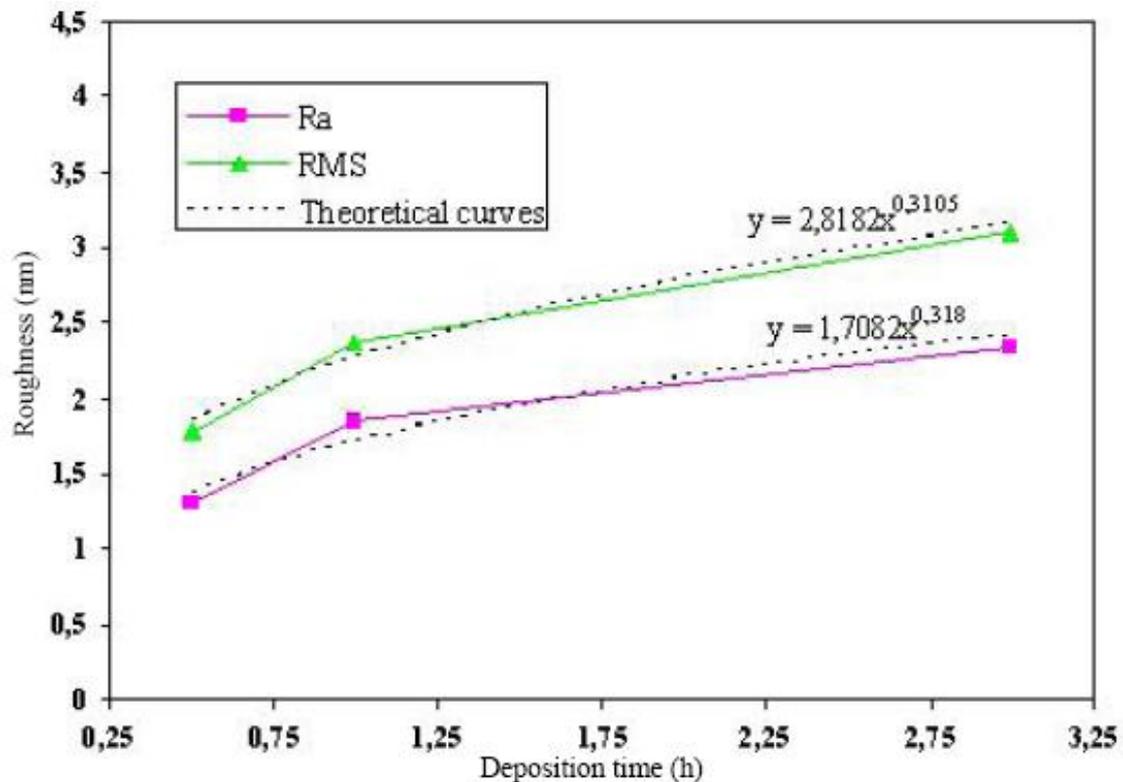


Figure 5.20 Variation de la rugosité de surface en fonction du temps de dépôt.

On constate que le dépôt de titane obtenu verra sa rugosité de surface croître avec l'augmentation du temps de l'opération.

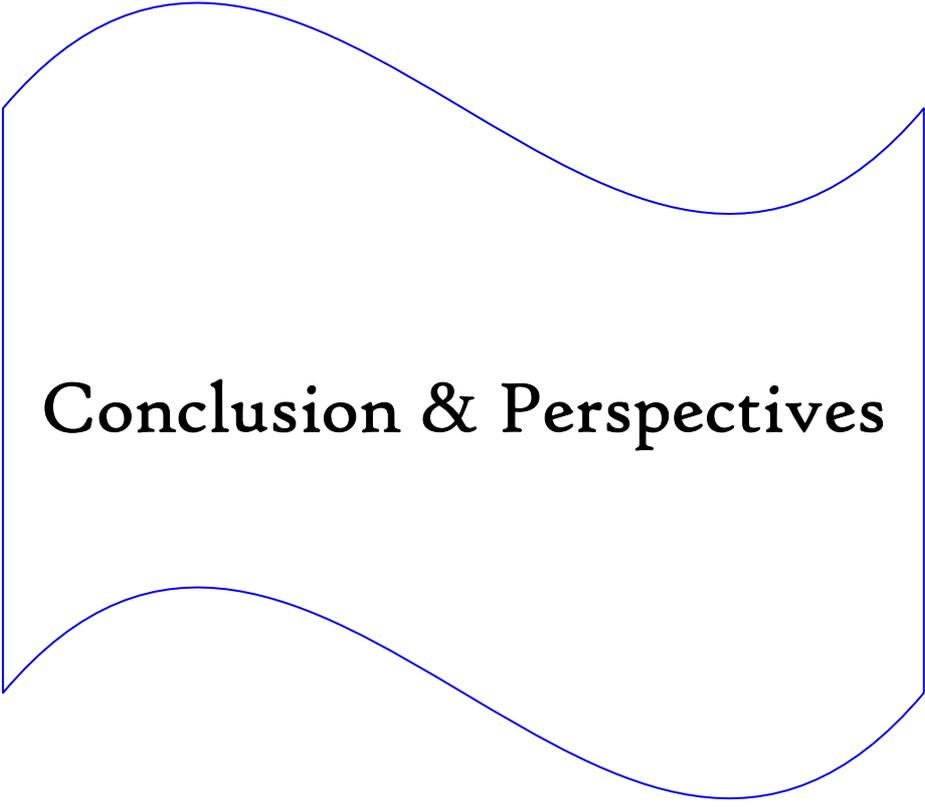
Les indicateurs de rugosité, R_a et RMS , varient en fonction du temps selon une loi parabolique :

$$R_a = a \times t^b$$

$$RMS = c \times t^d$$

a , b , c et d sont des constantes liées aux paramètres expérimentaux de dépôt (hormis le temps de dépôt bien entendu).

Sachant que l'épaisseur du film varie, d'une façon plus ou moins linéaire, avec le temps de dépôt, on peut déduire que les deux indicateurs de rugosité varient en fonction de l'épaisseur du film selon une loi parabolique également. Ce dernier résultat est en accord avec ce que suggèrent les résultats de l'étude de J. Zhang et J. Adams [15].



Conclusion & Perspectives

Ce travail a permis de montrer, à l'aide de différentes caractérisations, la relation qui existe entre, d'un côté, la microstructure et la morphologie de surface du dépôt de titane, et de l'autre côté, son comportement mécanique et électrochimique.

La caractérisation microstructurale au MEB du dépôt de titane montre qu'il est homogène et qu'il épouse le relief de polissage. Ce constat est d'autant plus vrai lorsque le film est peu épais. Par ailleurs, les analyses EDX suggèrent que le dépôt s'est partiellement oxydé lors de sa préparation.

Quand au comportement mécanique, les résultats obtenus montrent que les bonnes caractéristiques mécaniques de l'acier inox, utilisé comme substrat, sont maintenues et ne risquent pas d'être altérées après la déposition d'une couche mince de titane, même si cette dernière est oxydée.

Du point de vue électrochimique, la comparaison entre les réponses de l'acier inoxydable 316L nu et revêtu permet de conclure que la passivité de l'acier inoxydable 316 L seul peut être insuffisante à long terme. La présence du dépôt de titane sur l'acier inox améliore la passivité totale de la surface et cette passivation reste stable au cours du temps.

Pour le comportement mécanique et celui électrochimique du bi-matériau Ti/AISI 316L, on peut dire qu'ils répondent, d'une manière générale, aux conditions minimales exigées pour son utilisation en implantologie.

L'exploitation des résultats issus de l'AFM nous a permis de caractériser la microstructure adoptée par nos films de titane ainsi que leur mode de croissance. Ensuite, nous avons pu caractériser la rugosité de surface en étudiant sa relation vis-à-vis le temps de déposition ; nous sommes arrivés à établir une loi générale qui permet de quantifier cette relation entre la rugosité et le temps.

En se basant sur cette loi empirique et en tirant profit de ce que suggère la littérature, nous avons pu remonter à la cinétique de cristallisation de nos couches minces de titane ; chose qui nous a permis de confirmer les différents résultats microstructuraux et mécaniques obtenues auparavant.

De plus, nous avons pu envisager de nouvelles approches concernant l'analyse des résultats de l'AFM. Il s'agit là de mettre en exergue d'autres possibilités d'exploitation de l'AFM comme le passage d'une échelle nanométrique à une échelle micro ou macroscopique, le passage de 2D en 3D en ramenant certains paramètres et propriétés bidimensionnels à un niveau tridimensionnel où les différentes propriétés seront mieux exploitables.

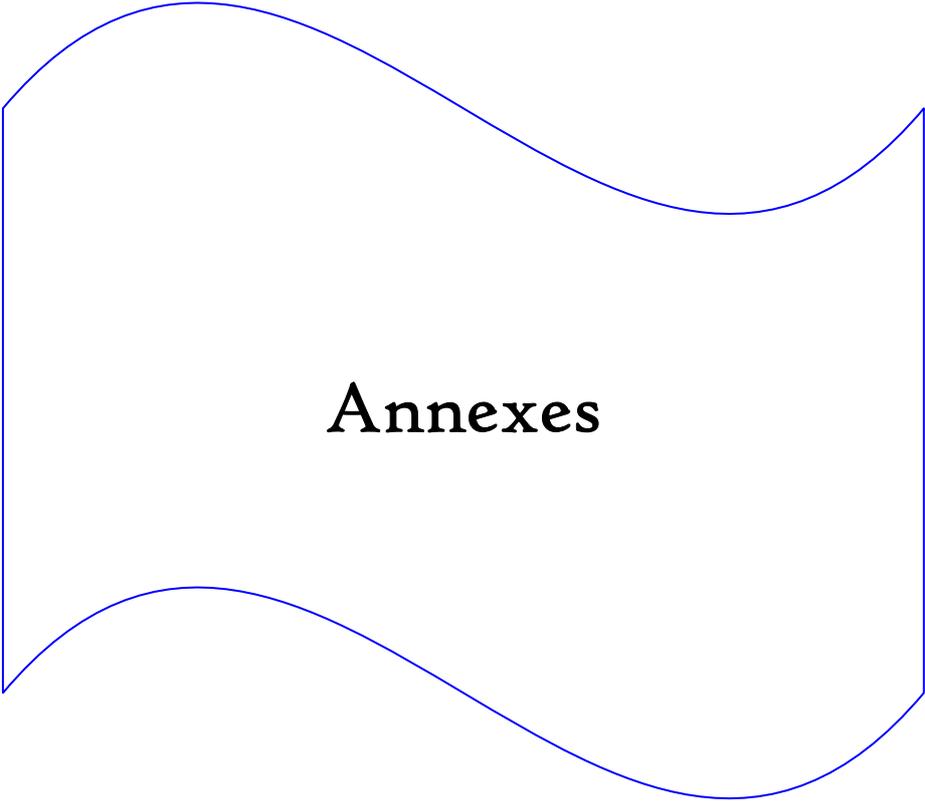
Nous proposons ici quelques perspectives envisagées comme :

- L'avancée dans l'exploitation des résultats AFM à l'aide du logiciel WSxM ainsi que l'interopérabilité de celui-ci avec Matlab ;
- L'étude statistique des défauts tridimensionnels ;
- L'étude de l'état de surface à **différentes échelles** ainsi que la périodicité du réseau et, éventuellement, la périodicité des défauts ;
- La prédiction d'éventuelles relations d'épitaxie entre le réseau du substrat et celui du dépôt.

Nous citerons enfin que ce travail a été proposé à un congrès international sur la métallurgie et les matériaux (**13 International Metallurgy & Materials Congress, IMMC**).

Références bibliographiques

- [1]: F. ATMANI, *Comportement électrochimique d'un dépôt PVD du titane sur l'inox 316L laminé à froid*, thèse de Magistère, ENP, Juin 2005.
- [2]: Y. KHELFAOUI, *Etude des propriétés de surface d'un film mince de titane sur l'inox 316L*, thèse de Doctorat, ENP, Juin 2007.
- [3]: B. D. RATNER et al, *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, Academic Press, UK 1996.
- [4]: R. V. STUART, *Vacuum technology, thin films, and sputtering: an introduction*, Academic Press, UK 1983.
- [5]: A. GALERIE et al, *Traitements de surfaces en phase vapeur*, Edition Lavoisier, Paris 2002.
- [6]: L. PAWLOWSKI, *Dépôts physiques: techniques microstructures et propriétés*, Presses polytechniques romandes, Lausanne 2003.
- [7]: H. J. MATHIEU et al, *Analyse et technologie des surfaces*, Presses polytechniques romandes, Lausanne 2003.
- [8]: T. BURAKOWSKI, *Surface engineering of metals*, CRC Press, USA 1999.
- [9]: J. R. GROZA et al, *Materials processing handbook*, CRC Press, USA 2007.
- [10]: A. MONTES, *Elaboration du carbure et du nitrure par des procédés physiques et chimiques en phase vapeur*, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, Novembre 2002.
- [11]: B.A. MOVCHAN et S.V. DEMCHISHIN, *Fiz. Met. Metalloved*, 28, 1969.
- [12]: H. SEDJAL, *Caractérisation mécanique du dépôt de titane sur l'inox 316L élaboré par la méthode PVD*, thèse de Magistère, Université de Bejaia, Septembre 2004.
- [13]: I. HORCAS, R. FERNANDEZ, J.M. GOMEZ-RODRIGUEZ, J. COLCHERO, J. GOMEZ-HERRERO and A.M. BARO, *Rev. Sci. Instrum.*, 78, 2007.
- [14]: J. BARALLIS, *Précis de métallurgie*, Paris 1993.
- [15]: J. ZHANG and J.B. ADAMS, *Computational Materials Science*, 31, 317, 2004.



Annexes

STUDY OF SOME SURFACE PARAMETERS OF A PVD TITANIUM FILM DEPOSITED UPON AN AISI 316L STAINLESS STEEL

Younes ELHACHI, Abderrahmane DAIMELLAH, Fatah HELLAL

Laboratory of Science and Engineering of Materials, Metallurgy Department, National Polytechnic School, 16 rue des Frères Ouadek, Hassen Badi, BP182, 16200, Algiers, Algeria,
fatah.hellal@enp.edu.dz

ABSTRACT

In order to improve the biocompatibility of an austenitic stainless steel (AISI 316L), titanium has been deposited upon it by a physical vapour process. Depositions have been carried out, by varying experiment parameters. In one case, an annealing post-treatment was done to allow diffusion between the titanium film and the steel substrate.

The new biomaterial surface has been investigated by AFM, SEM and XRD. Further, electrochemical and mechanical tests were performed, because these are the required properties for such biomaterial implants.

In this work, we focused on the relationship between shape surface factors (roughness, porosity occurrence, crystalline lattice) and surface properties. The film seems to be homogeneous, but its RMS parameter is affected by the duration of the PVD process. Crystallization of titanium is probably linked to the stainless steel surface roughness and its microstructure.

Keywords: Titanium Thin Film, Surface Characterisation, Roughness, AFM, PVD, Biomaterials.

1. INTRODUCTION

Titanium and its alloys are generally recognized so much for their low density compared to steels, and for their mechanical properties. These are therefore useful for multiple applications in the aeronautics and automobile industry. Other application domains, for which the qualities of titanium are recognized, exist nevertheless like in the biomedical field. Indeed, Titanium is a successful biocompatible material. It has been extensively used in dental, orthopedic and cardiovascular fields [1]. On the other hand, the biocompatibility is not the only determining factor in the biomaterials domain. The cost also has an important role in the choice of materials and manufacturing processes. For that reason, the use of non-precious alloys, and particularly the stainless steel, in the field of biomaterials can be justified [2].

In the aim of associating the good properties of titanium with those of steel, we deposited thin titanium films on some samples of AISI 316L stainless steel by vapour deposition method. As in every biomaterial study, the most important part is reserved to the surface properties. Indeed, it is well known that surface physical properties have great influence on the protein adsorption behaviour. Therefore, it is important to investigate the chemical compositions and structures of the titanium thin films. SEM and XRD were performed in this study to determine the surface chemical composition and the oxidation state of titanium films. AFM also was greatly used for analyzing the films topography using different measured areas.

The aim of the present study is to investigate the surface morphology such as film microstructure, grain growth and surface topography in function of the different parameters of

deposition and in particular the deposition time and the substrate temperature. Furthermore, we need to correlate these parameters with bulk properties and consequently a wider exploitation of the AFM technique.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Substrate Material Description

Titanium has been deposited on to an AISI 316L stainless steel (American Institute for Steel and Iron). This material is widely used in the biomedical field. The chemical composition of the substrate is given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of AISI 316L stainless steel.

Element	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si
%	65.91	19.69	10.08	1.46	1.58	1.00

2.2 Films Preparation by Cathodic Sputtering

Cathodic sputtering is a process in which ionised atoms of a gas are accelerated to bombard the surface of a target (composed of the material to be deposited on the substrate) causing atoms to be ejected and transferred to the substrate to be coated [3–5].

In the present study, the target was a disk of pure titanium and the substrate was made of AISI 316L stainless steel. They were placed in a chamber under high vacuum. Once the chamber was under vacuum, argon was introduced and a direct voltage discharge was applied to create plasma. The titanium deposition operation was carried out at room temperature under a pressure of 10^{-2} mbar with power of 300 W and for various deposition times.

2.3 SEM and EDX analysis

Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis (EDX) were used to study the chemical composition of the different films. The different Fe, O and Ti peaks were compared in order to obtain an indication of the quality of the Ti film coverage on the AISI 316L steel substrate.

2.4 AFM characterisation

The surface topography was investigated by using an AFM characterisation. The topographic images were recorded with a standard silicon tip on a cantilever beam. The roughness parameters used in this study are the root mean square (RMS) and the average surface roughness (R_a). These are given by:

$$R_a = \frac{\sum_1^N |Z_i - Z_{ave}|}{N} \quad (1)$$

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_1^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}}, \quad (2)$$

where R_a is the average roughness (average of deviations from the centre plane) and RMS is the root mean square roughness (standard deviations of the height value within a given area). Z_i is the current height value, Z_{ave} is the average height within the given area and N is the number of points within the given area. The resolution of our AFM images was 256×256 pixels. R_a and RMS were determined on different areas (from $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ to $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$), for every sample in order to perform a quantitative analysis. Roughness parameters were calculated using the WSxM software provided by Nanotec Electrónica S.L [6] and also by using our own routines.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 SEM, EDX and Hardness Results

SEM observations of a cross section of the titanium-coated AISI 316L steel in its initial state confirmed that the deposit was uniform as shown in Figure 1, the micrograph showing that the entire surface of the substrate was covered with the titanium deposit.

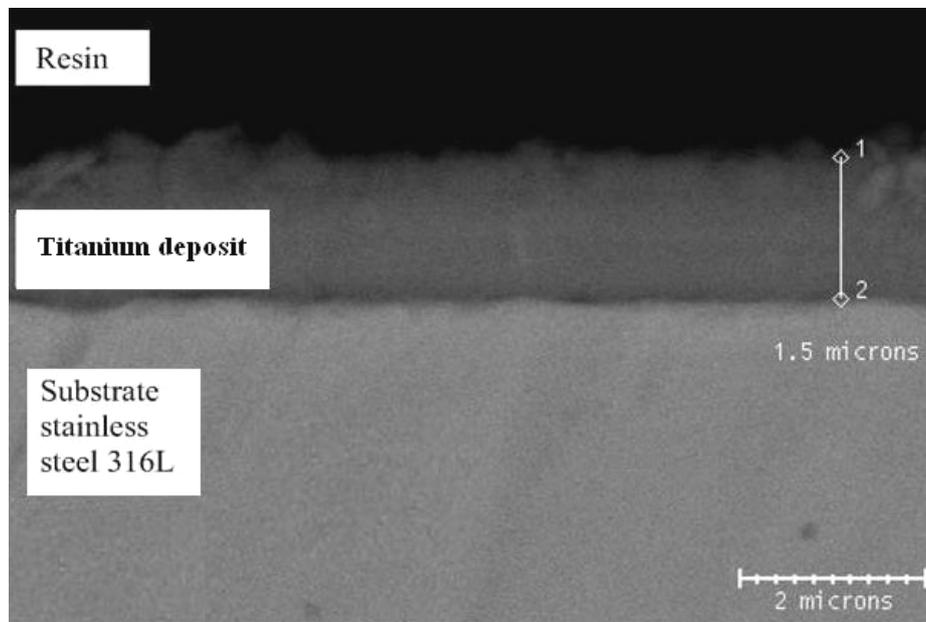


Figure 1. SEM micrography of a cross section of the deposited titanium film on an AISI 316L stainless substrate.

Figure 2 shows the EDX spectrum for the electrode coated with a thin film of Ti obtained by cathodic sputtering. The main peaks correspond to titanium and oxygen which are much more pronounced than those of iron, chromium and the other components of the AISI 316L stainless steel. The oxygen was present as an oxide that is inevitable in every titanium deposition especially when the vacuum pressure is not so low. It is important to notice that a vacuum of 10^{-2} mbar is more or less high. So we can not avoid the oxidation of titanium deposits in particular when the temperature is so high. The chemical composition of the film is given in Table 2.

To get more information about the effect of oxides on titanium deposits, some micro-hardness measures have been achieved [2]. The results are gathered in Figure 3.

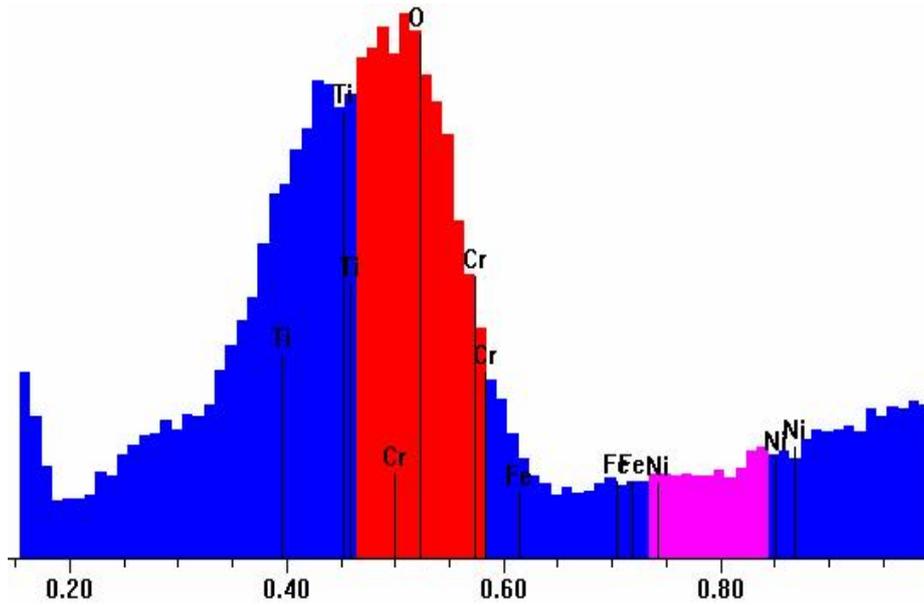


Figure 2. EDX spectrum of a sample covered with a titanium film.

Table 2. Analyse EDX of titanium film deposited during 3h.

Element	Ti	O	Fe	Cr	Ni
% at.	45.34	50.96	2.56	0.81	0.32

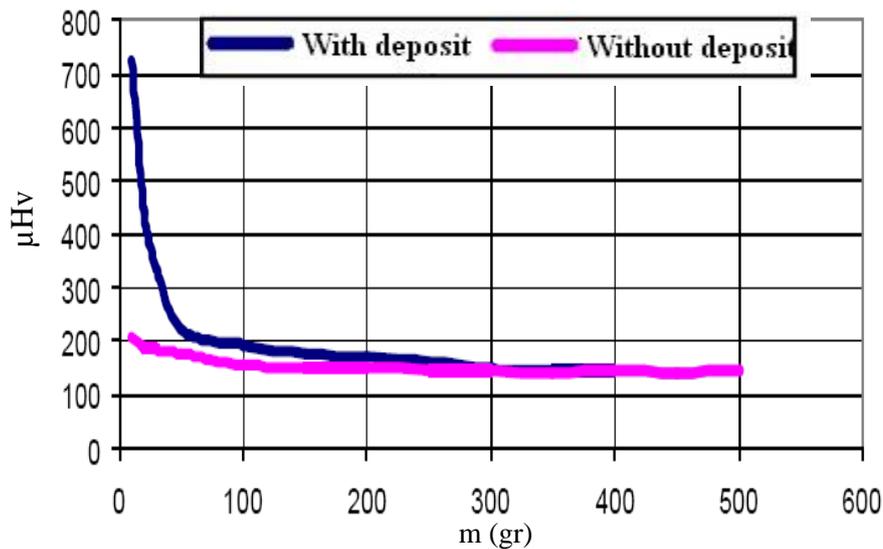


Figure 3. Variation of the substrate micro-hardness with and without the deposit in function of the applied force [2].

The first remark is that the micro-hardness of the substrate without deposit is constant and its mean value is about $160\mu\text{Hv}$. However, the substrate micro-hardness increases when titanium film is present and we can see this evolution of micro-hardness by applying low forces so that the effect of titanium films will not be marginalised. The peak of substrate micro-hardness corresponds to the film micro-hardness (without substrate) and its value is $726\mu\text{Hv}$. This result suggests that the film is very hard. Thus, the oxides increased greatly the micro-

hardness and so we can deduce that these titanium film samples have been considerably oxidised.

3.2 AFM Results Study

Surface Morphology: The atomic force microscopy (AFM) is one of the scanning probe microscopy (SPM) techniques used in tribology as a basic device for studying the topography and surface properties. When applying AFM, a probe moves over a surface registering the deflection and torsion of a cantilever. Thus, AFM has the possibility of simultaneous measurement of topography and friction force [7–8]. Basic application of AFM provides a topography image of a surface with nanometer resolution in a real 3D presentation. It is possible to obtain the roughness parameters, morphological features, and texture. Surface morphology, roughness parameters and grain growth behaviour of titanium films were resolved in the present study. Figure 4 shows a representative group of titanium film surface morphologies as a function of deposition time with the fixed area of $500\text{nm} \times 500\text{nm}$.

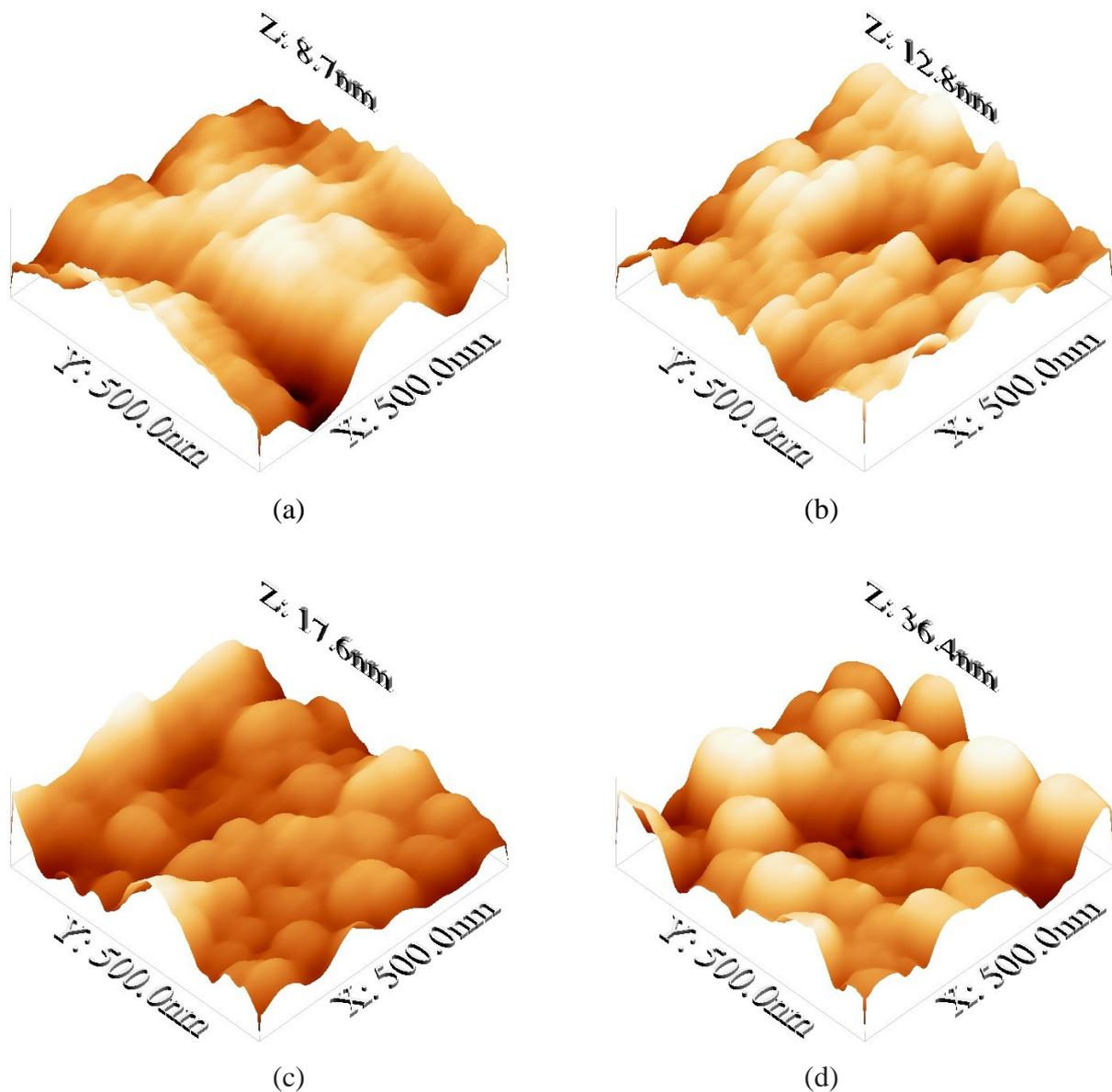


Figure 4. AFM images of titanium films deposited with different evaporation times: (a) 0.5 hour; (b) 1 hour; (c) 3 hours; (d) 3 hours with a heat treatment.

Sample deposited with the lowest time of 30min (Fig. 4a) displayed, more or less, a smooth surface morphology with little defects compared with those of other samples. Its RMS is 1.5nm over a $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ measuring area. Increasing the deposition time to 1h (Fig. 4b), the titanium film showed some grains that are stretched in the direction of deposition forming a slightly rougher surface in which the RMS increases to 2.0nm measured over the same area. At a higher deposition time of 3h (Fig. 4c), the spherical grains that we can distinguish lead to a relatively rough surface morphology. The RMS surface roughness measured over $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ area increased from 2.0nm to 2.4nm. Some samples of 3 hours have undergone a heat treatment during 5 hours (Fig. 4d). After treatment, the diameter of spherical grains has considerably increased. This grain coarsening leads to a high rough surface with a RMS equal to 6.6nm.

In the present study, the effect of deposition time was investigated. The evolution of surface morphology accompanying line profiles of titanium films as a function of evaporation time is shown in figure 5. The figures 5a–b show the influence of deposition time at a fixed measuring area of $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$. The morphology was relatively uniform for films with deposition time of 0.5 hour as shown in Figure 5a compared to the film with deposition time of 3 hours where some larger grains can be seen. Increasing the deposition time to 3 hours, the surface became considerably rougher as shown in figure 5b. We can deduce from Figure 5 that it displayed a trend: with increasing deposition time, the surface becomes rougher.

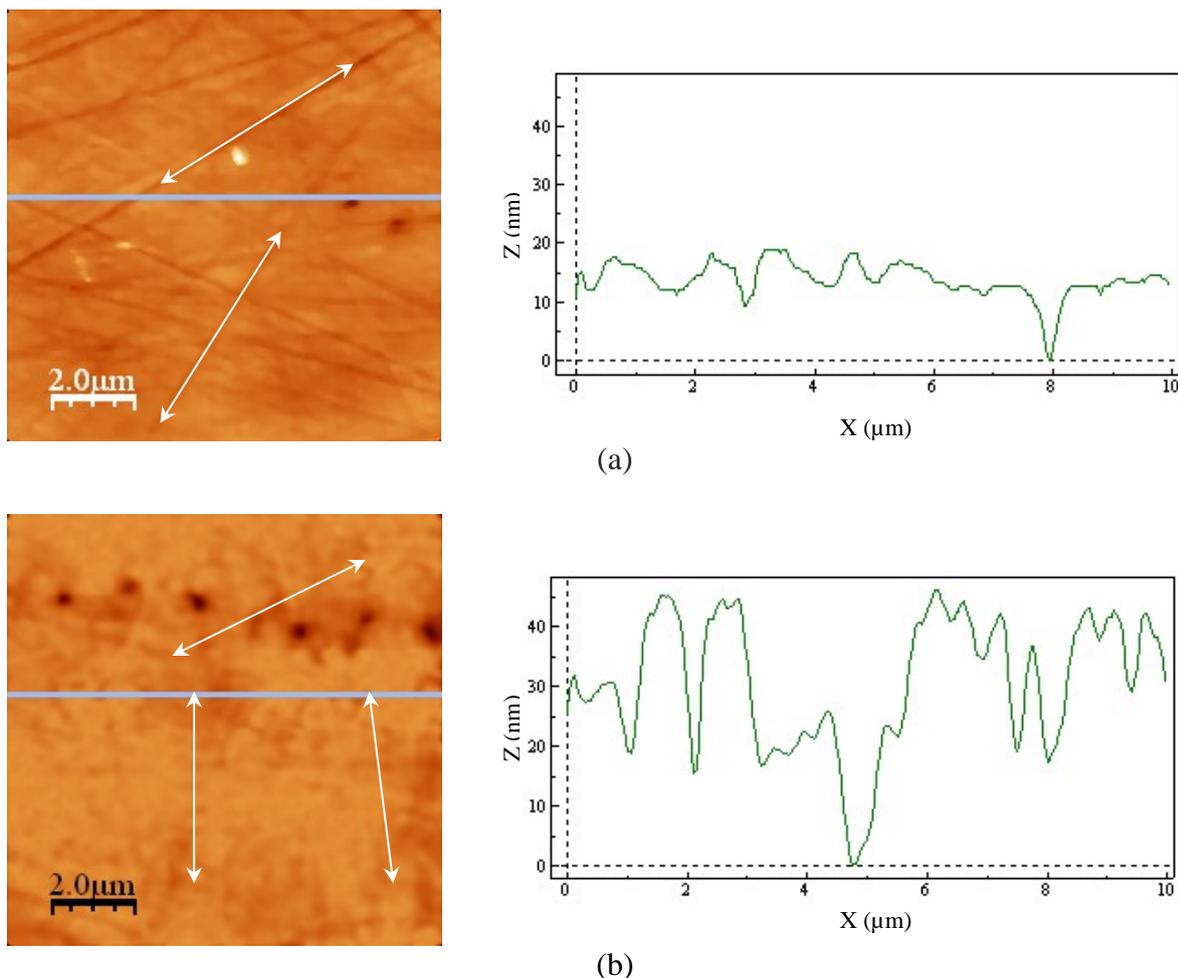


Figure 5. AFM images and accompanying line profiles of titanium films deposited with different deposition times. (a) time: 0.5 h; (b) time: 3h.

As we can see in figure 5a, the film surface morphology follows the substrate surface morphology when the time deposition is low. It is why we can see the traces of substrate buffing on the film surface after 0.5 hour of titanium deposition. However, while increasing the deposition time, the film surface morphology begins to diverge gradually from the one of the substrate as we can see in figure 5b. This slow growth tells us that it is rather a growth of a relatively stable compound like an oxide, what is confirmed by the previous results that plead for the presence of titanium oxides.

Film Structure Characterisation: After coalescence of the surface nuclei to form a continuous film, the development of bulk film structure starts. The main factor that governs the film structure development is the amount of thermal motion taking place during film formation. This factor scales with the ratio of the substrate temperature T_s to the melting point of the film T_m . It known as homogeneous temperature.

$$T_h = \frac{T_s}{T_m} \quad (3)$$

In the present study, the titanium was deposited at room temperature (around 290K). The melting point for titanium is 1950K. Thus, the homogeneous temperature was $T_h = 0.15$. However, the substrate temperature was not kept constant but it increased considerably with time during films deposition as shown in figure 6, until reaching a value of 0.3.

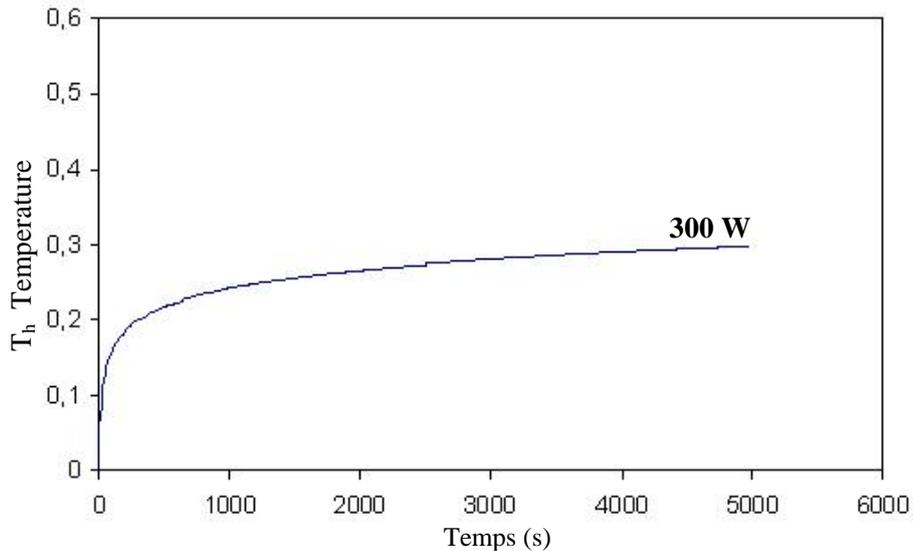


Figure 6. Variation of the ratio T_s/T_m in function of time for 300 W power deposition [9].

The structure of some titanium films is shown in figure 7. We can easily see that these titanium films present a columnar structure with some voids and defects.

The Structure Zone Model (SZM) that has been proposed by Movchan and Demchishin [10] is used like a classic tool for describing the film structure and its relationship with the homogeneous temperature and the vacuum pressure as shown in figure 8.

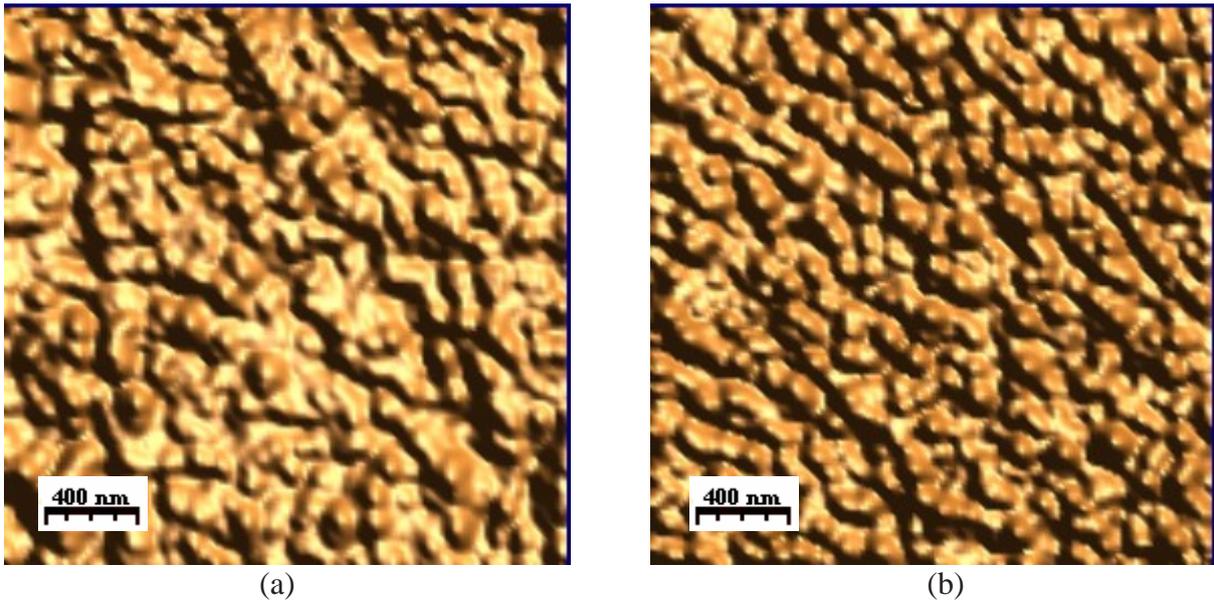


Figure 7. AFM images of titanium films surface morphology after different deposition times (a) time: 0.5 hour; (b) time: 1 hour.

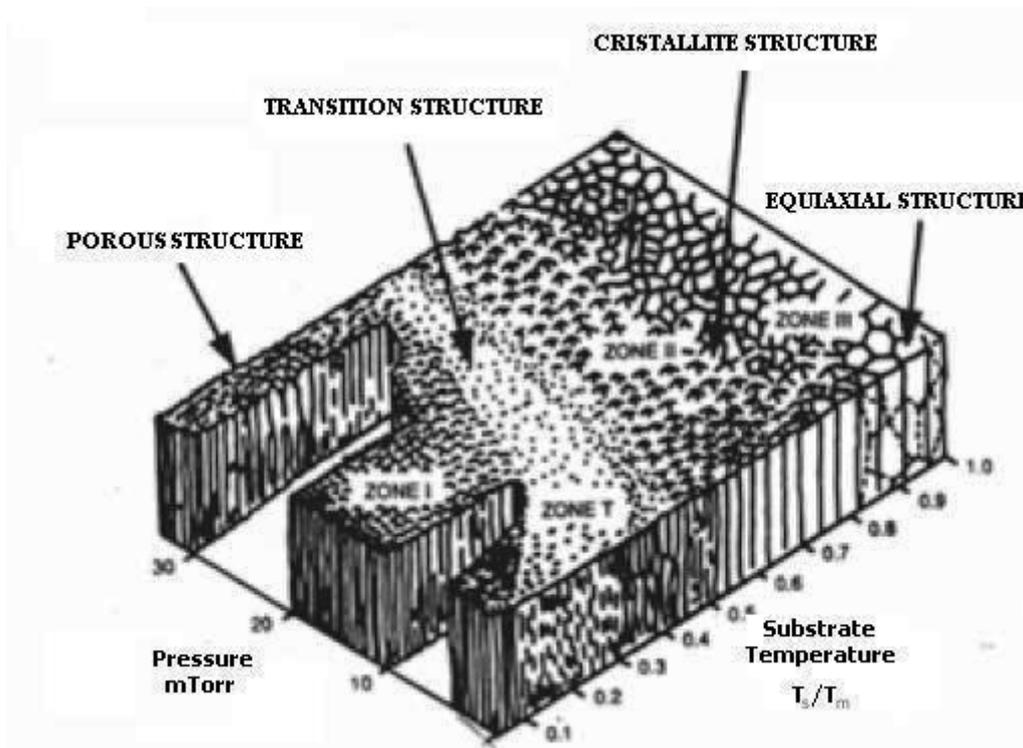


Figure 8. Film structure as a function of the temperature and the pressure [9].

Thus, three structural zones (zone I, II, III) plus a transition zone (zone T) were identified in all vapour-phase processes and in very wide film materials [11]. In the first zone (zone I), which is occurring at $T_s/T_m < 0.3$, the grain growth is controlled by the low atom mobility and the grain size increases with the growth temperature. This zone consists of columns having poor crystallinity and separated by voids.

As we can see in figure 6, the ratio T_s/T_m increases with time but without exceeding the value of 0.3. We can deduce that the structure of our films will be similar to the structure of zone I.

Thus, the structure of our deposited films is the same that the one suggested by the Structure Zone Model. The voided columnar structure is the result of the self-shadowing phenomenon. It has been suggested that depositing atoms can not generally perch on top of each other, but rather settle sideways into the nearest “cradle” position in which they establish relaxed bond lengths to their nearest neighbours [11]. This behaviour leads to a rough surface with well known columnar structure.

Roughness Analysis: Figure 9 shows the R_a and RMS surface roughness measured over different areas as function of the deposition time. A similar effect of deposition time on film surface roughness was observed: with increasing deposition time surface roughness increased.

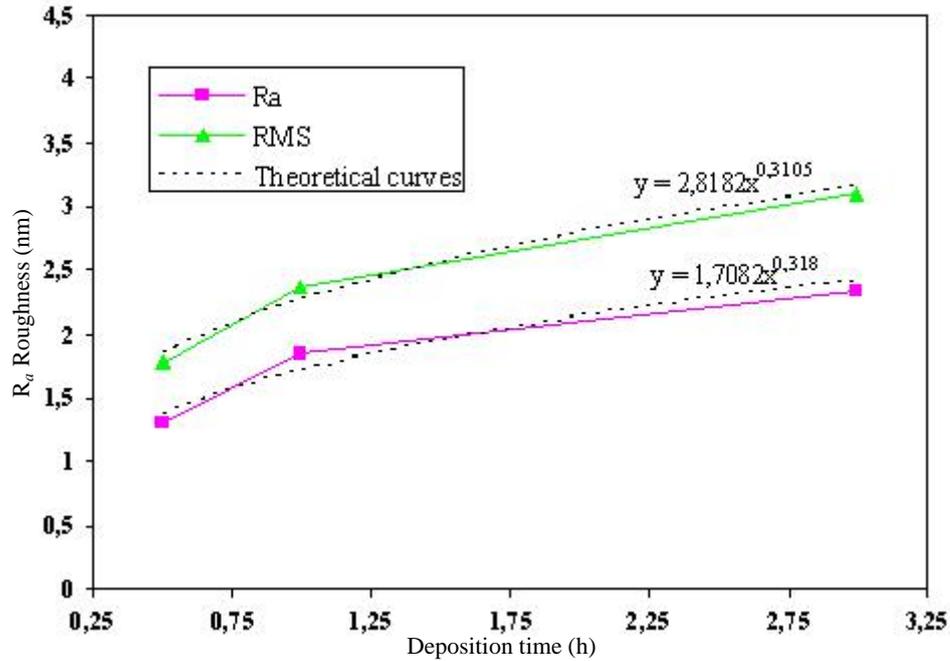


Figure 9. The relationship between the deposition time and surface roughness.

The roughness indicators, R_a and RMS, increase with time following a power-law:

$$R_a = a \times t^b \quad (4)$$

$$RMS = c \times t^d \quad (5)$$

where t is the deposition time and a , b , c , d are constants related to other deposition parameters. Knowing that the film thickness increases linearly with the deposition time, we can deduce that the variation of RMS (and R_a) with the film thickness follows a power-law also. This result is in agreement with the results from previous study [12].

4. CONCLUSION

Titanium has been evaporated on to an austenitic stainless steel. An oxidised thin film of 1.5 μm thickness has been obtained. Surface analysis showed an increase of roughness parameters with deposition time. Such evolution is coherent with the power growth law, typical of many vapour deposited materials. On the other hand, a columnar structure has been observed which is in accordance with theoretical models.

REFERENCES

1. G. Texier, "Elaboration et caractérisation micro et nano-structurales des alliages de titane à destination biomédicale", PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, 2005.
2. H. Sedjal, "Caractérisation mécanique des dépôts PVD de titane sur l'acier AISI 316L", Master thesis, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2004.
3. R. Lévêque, "Les différents procédés de réalisation de dépôts. Dossier revêtement et traitement thermique", PYC Edition. 305, 1998.
4. Lech, Pawlowski, "Dépôt Physiques. Techniques, microstructures et propriétés", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 35, 2003.
5. S. Audisio, M. Caillet A. Galerie and H. Mazille, "Revêtements et traitements de surface: Fonctionnalité, durabilité, procédés", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 335, 1999.
6. I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A.M. Baro, Rev. Sci. Instrum., 78, 2007.
7. G. Binning, C.F Quate and C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930, 1986.
8. B. Bhushan, "Handbook of micro/nano tribology", CRC Press, New York, 1995.
9. A. Galerie et al, "Traitements de surfaces en phase vapeur", Hermès Science Publications, Paris, 2002.
10. B.A. Movchan and S.V. Demchishin, Fiz. Met. Metalloved, 28, 1969.
11. K. Cai and al, App. Surf. Sci, 250, 2005.
12. J. Zhang and J.B. Adams, Computational Materials Science, 31, 317, 2004.