

Caractérisations mécaniques et physico-chimiques des effets de l'implantation d'ions Kr^+ à haute énergie sur des couches d'hydroxyapatite déposées par PLD

**Leandro Jacomine¹, Hervé Pelletier¹, Dominique Muller²,
Pierre Mille¹, Ion Mihailescu³**

¹Insa de Strasbourg / ²CNRS – Strasbourg / ³Universitatea București

¹LGECO / ²InEES / ³Faculté de Physique

¹ 24, boulevard de la Victoire, Strasbourg, 67000

e-mail : leandro.jacomine@insa-strasbourg.fr

Résumé :

L'hydroxyapatite (Hap) et phosphate octocalcique (OCP) sont des matériaux biocéramiques largement utilisés dans la fabrication des implants dentaires à cause de leurs propriétés de biocompatibilité, d'ostéointégration et de protection du substrat métallique. Cependant, les films Hap et OCP présentent une faible adhérence aux substrats métalliques. Dans ce travail nous présentons une solution pour améliorer cette propriété ainsi que l'augmentation de la homogénéité et de la densité des ces films. Les films Hap et OCP ont été déposés sur un substrat de titane par ablation laser pulsée (PLD). Après dépôt, ces films ont été traités par implantation ionique à haute énergie avec des ions Kr^+ , à une dose constant de 10^{16} cm^{-2} et une énergie $E = 2,4 \text{ MeV}$. Nous avons utilisé des mesures de diffraction de rayons X sous incidence rasante (GIXRD), de spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford (RBS), pour étudier les effets du bombardement ionique sur la microstructure et la composition chimique. Les propriétés mécaniques des films ont été évaluées avant et après implantation à l'aide de techniques d'indentation instrumentée (nanoindentation et nanorayure). Des changements importants de microstructures, avec une amorphisation partielle des couches sans variation notable de composition chimique sont observés après implantation, et directement reliés à l'augmentation des propriétés mécaniques.

Abstract:

Hydroxyapatite (Hap) is a bioceramic material widely employed in bone and dental implants due to its characteristics of biocompatibility, re-absorption and metal protection properties. However, the Hap film presents poor adhesion characteristic and the present work shows the improvement of this property as well as the increase of film homogeneity. To this aim, the experiments carried out were based on Hap films deposited onto Ti. The deposits were made with pulsed laser deposition techniques and ionic implantation with Kr^+ , a constant dose of 10^{16} cm^{-2} and energies around 2.4 MeV. X-ray diffraction, Rutherford-Backscattering spectroscopy (RBS), nanoindentation tests and nanoscratch tests were employed to characterize the films before and after the ionic implantation. The mechanical properties, such as Young's modulus and hardness, were assessed by nanoindentation with 5 μm spherical tip. A variation of the mechanical properties was observed with a trend to increase after the ionic implantation due to a better film homogeneity, while an increase of adhesiveness of the Hap film on titanium alloy was observed.

Mots-clefs :

Ablation laser, Hydroxyapatite, Propriétés mécaniques, Implantation d'ions à haute énergie.

1 Introduction

Face à la croissante demande pour de chirurgies réparatrices au moyen de prothèses, l'utilisation de films de matériaux céramiques est de plus en plus courante. Les films d'hydroxyapatite (Hap), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, et de phosphate octocalcique (OCP), $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2$, sont les plus employés sur certaines parties actives de prothèses orthopédiques (genou, hanche) et de prothèses dentaires (Spivak 1990; Aoki 1991). Ces couches permettent une ostéointégration plus rapide grâce à leurs bonnes propriétés de reconstruction du tissu osseux. Plusieurs techniques de dépôt ont été utilisées pour déposer des films de type Hap ou OCP, entre autres, par plasma, par dépôt assisté par faisceau d'ions ou électrophorèse (Ducheyne *et al.* 1986; Hero *et al.* 1994; McPherson *et al.* 1995) et plus récemment par ablation laser, PLD, (Nelea *et al.* 2002). Les premiers résultats cliniques des dépôts Hap sur alliage de titane ont montré l'efficacité de ces couches, avec une croissance rapide de l'os sur les films Hap. Cependant, après une longue période d'immersion dans un milieu biologique, des fissures mécaniques ont été observées à l'interface entre la couche Hap colonisée par l'os et le substrat métallique (Poster *et al.* 1990). Ces fissures sont reliées d'une part à des défauts d'adhérence de la couche Hap notamment sur des alliages de titane et d'autre part à la microstructure poreuse des couches, qui possèdent de fait une fragilité intrinsèque.

Comme les films Hap commencent à se décomposer à des températures de l'ordre de 900 °C, la densification de ces films par recuit reste relativement limitée. Une autre manière d'augmenter la densité et l'adhérence de ces revêtements à basse température est la technique de mélange ionique par un faisceau d'ions à haute énergie (Sioshansi *et al.* 1995). Cette technique consiste à accélérer des particules ionisées à une énergie donnée supérieure à 1 MeV, fonction de l'espèce ionisée (masse atomique de l'élément choisi) ainsi que la densité et l'épaisseur du film. Les ions incidents s'arrêtent près de l'interface, en mélangeant les atomes de la couche et du substrat. Plusieurs travaux précédents ont déjà montré les effets de l'implantation à haute énergie d'azote N^+ (14 uma) et d'argon Ar^+ (39 uma) (Pelletier *et al.* 2004a; Pelletier *et al.* 2004b). Les résultats montrent une amélioration des propriétés mécaniques due à des changements de morphologie de la surface et une densification de la couche Hap après l'implantation ionique en fonction de la nature de l'espèce implantée. Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier les effets balistiques du traitement par implantation à haute énergie de couches Hap et OCP déposées par ablation laser pulsée (PLD), avec un élément encore plus lourd, en l'occurrence du krypton Kr^+ (84 uma) et ne présentant aucune affinité chimique avec les éléments constituant les couches (Ca, P, O, H).

2 Méthodologie expérimental

Des échantillons de titane de forme circulaire (Fig. 1) ont été préparés par polissage mécanique. Les couches Hap et OCP d'épaisseur environ 1 μm ont été déposées par ablation laser avec une énergie de 70 mJ, sous pression partielle respectivement de vapeur d'eau (50 Pa) et d'oxygène (13,3 Pa). Le tableau 1 décrit la procédure de dépôt adoptée pour créer des couches cristallines. L'implantation des ions a été réalisée au centre des échantillons comme le montre la figure 1a. Les échantillons sont fixés sur un support cryogénique refroidi à l'azote liquide, pour éviter tout échauffement de la surface pendant le traitement. L'énergie utilisée pour accélérer les ions Kr^+ est de l'ordre de 2,4 MeV et la dose d'implantation de 10^{16} at.cm⁻². Cette énergie a été choisie à partir des résultats obtenus par simulation Monte Carlo à l'aide du logiciel SRIM (Littmark et Ziegler 1998). L'énergie a été choisie pour positionner le pic de concentration de Kr^+ au niveau de l'interface entre la couche et le substrat (Fig. 1c). Pour les simulations SRIM, nous avons supposé une composition chimique stoechiométrique des couches Hap et OCP, tandis que nous avons fait varier à la fois leur densité entre 1,5 et 3,5 g/cm³ et leur épaisseur entre 0,7 et 1,0 μm .

Avant de réaliser le traitement par implantation d'ions ainsi que les différentes analyses, un quadrillage a été réalisé au préalable avec des indentations Vickers (charge 1 kgf) pour repérer les zones à analyser avant et après le procédé de mixage ionique (Fig. 1b). Par rapport aux travaux antérieurs (Nelea *et al.* 2002) les propriétés mécaniques et physiques ont été mesurées avant et après l'implantation ionique approximativement au même endroit. Les zones notées Z_r^{av} , Z_r^{ap} , Z_i et Z_r^i sur la figure 1b correspondent aux différentes zones où les essais d'indentation et de rayure ont été réalisés avant et après le procédé d'implantation, sur chaque échantillon. La structure cristalline a été examinée par diffraction de rayons X en incidence rasante avec un anode de Cuivre Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm), avec une tension de 40 kV et une intensité de 35 mA. Les profondeurs théoriques d'analyse sont d'environ 0,16, 0,356 et 0,763 μm , en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, compris entre $0,3^\circ$ et $1,5^\circ$.

TAB. 1 - Paramètres de dépôt des échantillons d'hydroxyapatite et phosphate octocalcique.

| Échantillon | Substrat | Condition du Vide | Traitement thermique | Energie du faisceau laser |
|-------------|----------|-------------------|-------------------------------------------------|---------------------------|
| OCP113 | Ti poli | H ₂ O | Recuit à 150 °C pour 6h, air + H ₂ O | 70 mJ |
| OCP114 | Ti poli | H ₂ O | Recuit à 180 °C pour 6h, air + H ₂ O | 70 mJ |
| OCP115 | Ti poli | H ₂ O | - | 70 mJ |
| HA109 | Ti poli | O ₂ | Recuit à 450 °C pour 6h, air + H ₂ O | 70 mJ |
| HA111 | Ti poli | O ₂ | Recuit à 400 °C pour 6h, air + H ₂ O | 70 mJ |
| HA112 | Ti poli | O ₂ | Recuit à 350 °C pour 6h, air + H ₂ O | 70 mJ |

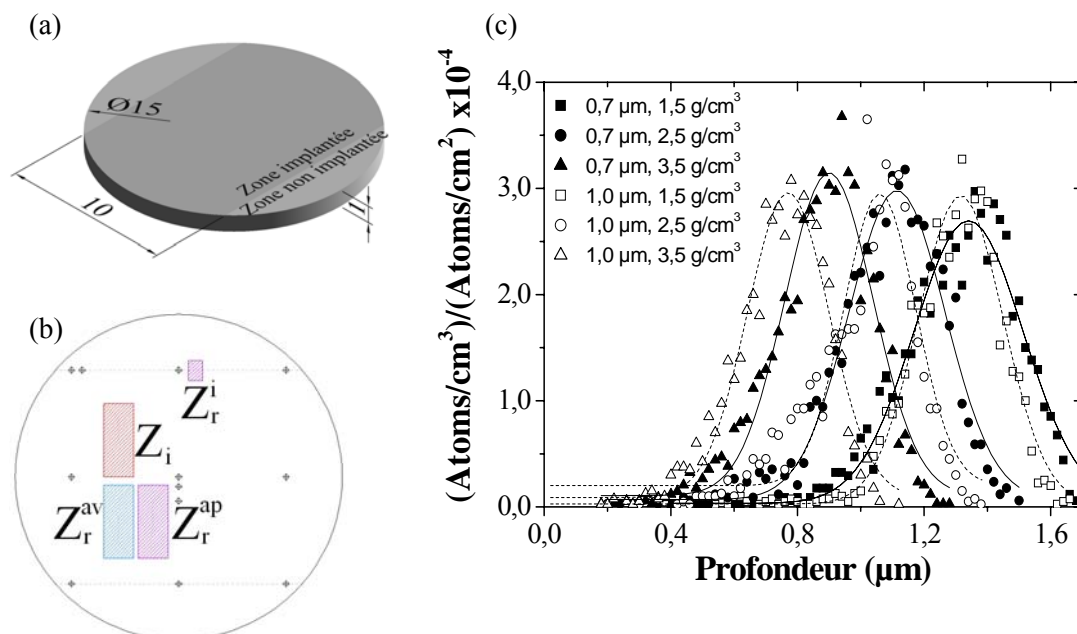


FIG. 1 - (a) représentation graphique de l'échantillon indiquant les zones implantée et non implantée, (b) schéma du quadrillage réalisé avec des indentations Vickers (\oplus) pour repérer les zones d'analyses, (c) distribution de ions Kr^+ simulée avec SRIM en fonction de l'épaisseur et de la densité d'une couche Hap.

La rétrodiffusion de Rutherford (RBS) a été réalisée avec un angle de dispersion fixé à 160° et un diamètre du faisceau de 1 mm. Les ions He^+ ont été accélérés à une énergie de 2,9 MeV. Pour améliorer la résolution en profondeur et la détection d'éléments comme le phosphore, nous

avons fait varier l'angle d'inclinaison entre le faisceau de particules et la surface de la cible entre 90° (faisceau perpendiculaire à la surface) et 45°. Les valeurs du rapport Ca/P ont été calculées à partir des spectres RBS en utilisant les intensités respectives de chaque élément.

Les propriétés mécaniques ont été déterminées par essais d'indentation et de sclérométrie linéaire. Une pointe sphérique de diamètre 5 μm a été utilisée dans les deux cas. Pour les indentations, nous avons fait varier les charges normales appliquées entre 0,25 et 60 mN avec un temps de maintien de 2 s à charge maximale P_{max} , suivie par une phase de décharge à 90% de cette valeur P_{max} . Les essais de rayures ont été réalisés à charge normale croissante à vitesse constante $V = 10 \mu\text{m/s}$ sur une distance de rayage $L = 1000 \mu\text{m}$. Trois rayures ont été réalisées sur chaque échantillon, avec des consignes de charges différentes : rayure C_1 de 0,5 à 10 mN, rayure C_2 de 5 à 15 mN et rayure C_3 de 15 à 25 mN.

3 Résultats

La figure 2 montre les effets du traitement d'implantation d'ions sur les courbes force-enfoncement mesurées à l'aide de la pointe sphérique de rayon 5 μm sur les échantillons HA111 (Fig. 2a) et OCP113 (Fig. 2b). On observe pour les deux types de dépôts une augmentation de la résistance à pénétration, d'autant plus importante dans le cas d'échantillon OCP113. Dans des conditions d'essais expérimentaux identiques ($P_{\text{max}} = 6 \text{ mN}$), on peut noter une diminution de la profondeur de pénétration avec $\Delta h_T/h_T = 15\%$ pour l'échantillon HA111 et $\Delta h_T/h_T = 166\%$ pour l'échantillon OCP113. Sur la figure 3, nous avons tracé les courbes de résistance à la pénétration pour les différents échantillons avant implantation (Fig. 3a) et après implantation (Fig. 3b). Par rapport à la figure 2, seuls les points (P_{max}, h_T) de chaque courbe force-enfoncement ont été représentés sur la figure 3. Les courbes (P_{max}, h_T) suivent des évolutions classiques en loi polynomiale de type $P_{\text{max}} = A \cdot h_T^2 + B \cdot h_T$ où A est une constante, fonction du matériau et de la géométrie de l'indenteur utilisé. Cette figure montre que les couches Hap initialement après dépôt et avant implantation, possèdent des meilleures propriétés mécaniques que les différents échantillons OCP étudiés.

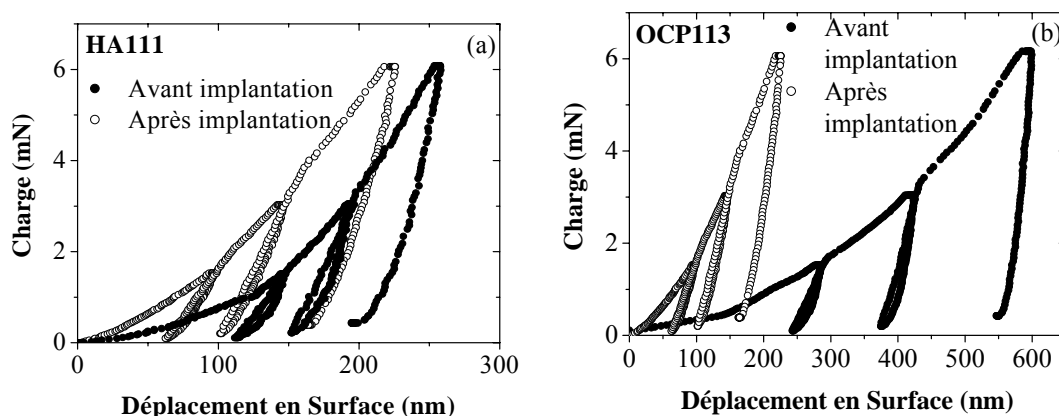


FIG. 2 - Courbes force – enfoncement obtenues en nanoindentation avant (●) et après (○) implantation d'ions pour les échantillons HA111 (a) et OCP113 (b).

Avec la pointe sphérique de rayon $R = 5 \mu\text{m}$, quelque soit la charge normale appliquée ($P_{\text{max}} \leq 20 \text{ mN}$), l'indentation reste localisée dans le film avec un rapport $h_T/e \sim 0,5$ (e , épaisseur) pour les échantillons Hap, tandis que l'indenteur traverse rapidement les couches OCP

pour indenter le substrat titane avec un rapport $h_T/e \sim 2$ pour les échantillons OCP, en particulier l'échantillon OCP115. Ces différences de propriétés mécaniques avant implantation sont liées en grande partie à des variations microstructurales fonction des conditions de dépôt PLD et des recuits réalisés après dépôt. Même si ces informations associées à une analyse basique des courbes force - enfoncement mesurées expérimentalement en indentation instrumentée, restent qualitatives, elles montrent de façon évidente les effets bénéfiques du traitement ionique à haute énergie sur les dépôts PLD. Cependant, nous pouvons observer l'influence de microstructure initiale sur les modifications structurales (densité de dislocations, porosité, densité du film) générées par le traitement d'implantation. Ainsi, les couches Hap réalisées dans les conditions décrites dans le tableau 1 possèdent initialement de propriétés mécaniques intéressantes et sont, donc, peu sensible aux bombardement ionique même de particules lourdes. En revanche, dans le cas des couches OCP, le traitement d'implantation d'ions leur confère des propriétés mécaniques similaires à celles des couches Hap après implantation.

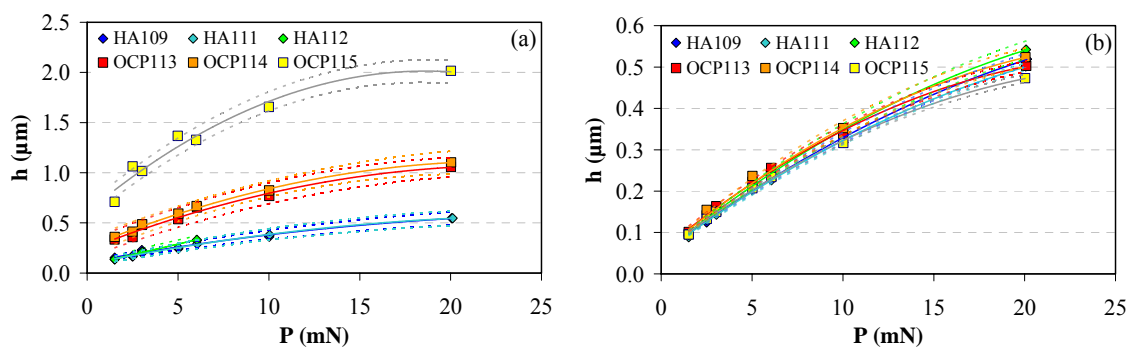


FIG. 3 - Profondeur de pénétration en fonction de la charge maximale appliquée. Les courbes pleines (—) représentent une interpolation polynomiale du 2^e degré et les lignes pointillées (···) représentent l'intervalle de confiance (à 95%).

Nous avons calculé à partir des courbes force-enfoncement, la dureté, assimilée à la pression moyenne de contact (notée p_m), ainsi que le module élastique (noté E) en utilisant le modèle développé par Oliver et Pharr dans le cas d'indenteur sphérique (Oliver et Pharr 1992). Les différentes valeurs de dureté et de module élastique calculées à plusieurs charges (1,5 mN et 20 mN) sont regroupées dans les tableaux 2 et 3, respectivement.

Les valeurs de dureté et de module élastique confirment les résultats qualitatifs déduits des courbes force – enfoncement de la figure 3. Les couches Hap possèdent initialement des valeurs de dureté et de module élastique supérieures à celles des couches OCP, avec en moyenne à faible charge un facteur 2 sur la dureté et un facteur 1.5 sur le module élastique, par rapport aux couches OCP113 et OCP114. La couche OCP115 possède en effet les propriétés mécaniques les plus faibles, démontrant les effets du recuit après dépôt PLD sur la microstructure des couches. Après implantation, les gains les plus notables observés sur la dureté et le module élastique des couches Hap sont visibles respectivement à faibles charges (réponse du film uniquement) et à fortes charges (réponse du composite film + substrat). En revanche, dans le cas de couches OCP, et en particulier pour le film OCP115, l'implantation confère des propriétés identiques à celles des couches Hap, pour toutes les profondeurs sondées.

Lors d'un contact entre deux surfaces rugueuses, on distingue en général deux cinématiques (i) une phase d'indentation lors de la mise en contact de deux surfaces et (ii) une phase de rayure sous chargement lors de la mise en mouvement relatif des deux surfaces. Les réponses des deux matériaux antagonistes sous ces deux sollicitations sont différentes, associées à des niveaux de vitesse de déformation plus importants dans le cas de rayure. Les figures suivantes montrent les principaux résultats obtenus à partir des essais de rayure à l'aide d'un indenteur sphérique de rayon 5 μm . La figure 4 représente la résistance à la pénétration avant (Fig. 4a) et après implantation

(Fig. 4b) de la surface de l'échantillon OCP113 pour les rayures réalisées dans les conditions C_1 , C_2 et C_3 décrites dans la partie 2. Nous avons également représenté sur la figure 4 la courbe de résistance à la pénétration obtenue pour cet échantillon en indentation (symbole +). On peut noter des fortes oscillations de la profondeur de pénétration au cours des essais de rayure. Ces oscillations sont reliées à la topographie de surface des échantillons et à la microstructure poreuse des couches Hap et OCP. Avant implantation, on peut également observer une différence entre les courbes obtenues en rayure et en indentation, notamment à fortes charges, démontrant une sensibilité à la vitesse de déformation des surfaces non traitées. En revanche, après implantation pour tous les dépôts étudiés, on observe une forte diminution des oscillations et de la sensibilité à la vitesse de déformation.

TAB. 2 - Valeurs de dureté (en GPa) calculées à partir des courbes force – enfoncement obtenues à 1,5 mN et 20 mN, avant et après implantation d'ions.

| Échantillon | $P_{\max} = 1.5 \text{ mN}$ | | | | $P_{\max} = 20 \text{ mN}$ | | | |
|-------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|--|-------|--|
| | Avant | | Après | | Avant | | Après | |
| Hap | 109 | 0.37 ± 0.05 | 0.65 ± 0.05 | 1.45 ± 0.23 | 1.44 ± 0.05 | | | |
| | 111 | 0.46 ± 0.11 | 0.68 ± 0.03 | 1.45 ± 0.23 | 1.49 ± 0.03 | | | |
| | 112 | 0.44 ± 0.09 | 0.65 ± 0.05 | - ± - | 1.38 ± 0.06 | | | |
| OCP | 113 | 0.17 ± 0.04 | 0.61 ± 0.06 | 0.71 ± 0.06 | 1.49 ± 0.04 | | | |
| | 114 | 0.16 ± 0.03 | 0.64 ± 0.04 | 0.68 ± 0.06 | 1.44 ± 0.06 | | | |
| | 115 | 0.08 ± 0.01 | 0.66 ± 0.03 | 0.40 ± 0.02 | 1.61 ± 0.04 | | | |

TAB. 3 - Valeurs de module d'élasticité (en GPa) calculées à partir des courbes force – enfoncement obtenues à 1,5 mN et 20 mN, avant et après implantation d'ions.

| Échantillon | $P_{\max} = 1.5 \text{ mN}$ | | | | $P_{\max} = 20 \text{ mN}$ | | | |
|-------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------------------|--|-------|--|
| | Avant | | Après | | Avant | | Après | |
| Hap | 109 | 29 ± 6 | 36 ± 2 | 59 ± 3 | 72 ± 2 | | | |
| | 111 | 35 ± 5 | 39 ± 3 | 71 ± 6 | 72 ± 2 | | | |
| | 112 | 29 ± 6 | 35 ± 2 | - ± - | 68 ± 3 | | | |
| OCP | 113 | 20 ± 5 | 34 ± 2 | 60 ± 3 | 69 ± 1 | | | |
| | 114 | 21 ± 4 | 35 ± 2 | 58 ± 4 | 64 ± 2 | | | |
| | 115 | 12 ± 1 | 31 ± 2 | 52 ± 2 | 65 ± 2 | | | |

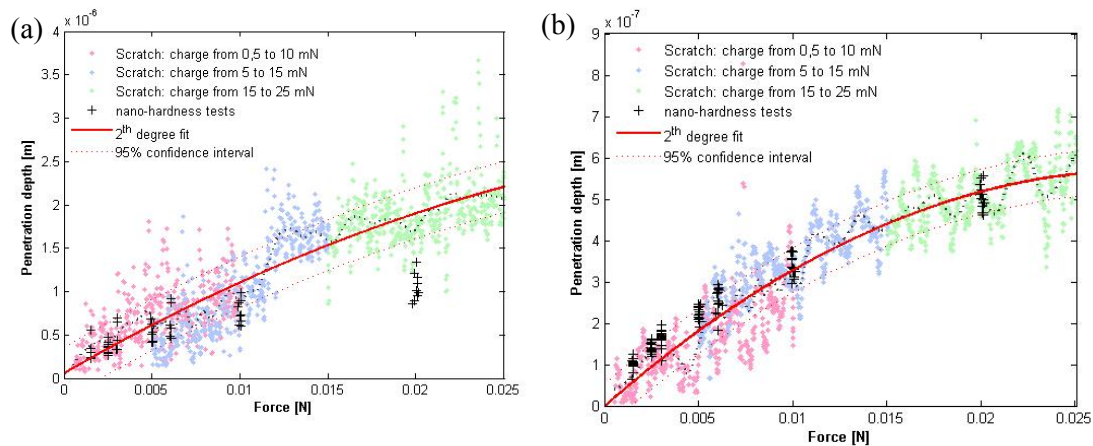


FIG. 4 - Courbes force – enfoncement obtenues en rayure et en indentation sur l'échantillon OCP113 (a) avant et (b) après implantation d'ions.

Pour atténuer les oscillations observées sur les courbes expérimentales, nous avons procédé à un lissage mathématique des points expérimentaux. Sur les figures 4a et 4b, les points

expérimentaux déduits des trois rayures C_1 , C_2 et C_3 (symbole ●) sont lissés par un filtre spectral (...). A partir de cette réponse filtrée, nous avons réalisé une interpolation du 2^{ème} degré (—) et déduit un intervalle de confiance (---, à 95%) pour cette interpolation.

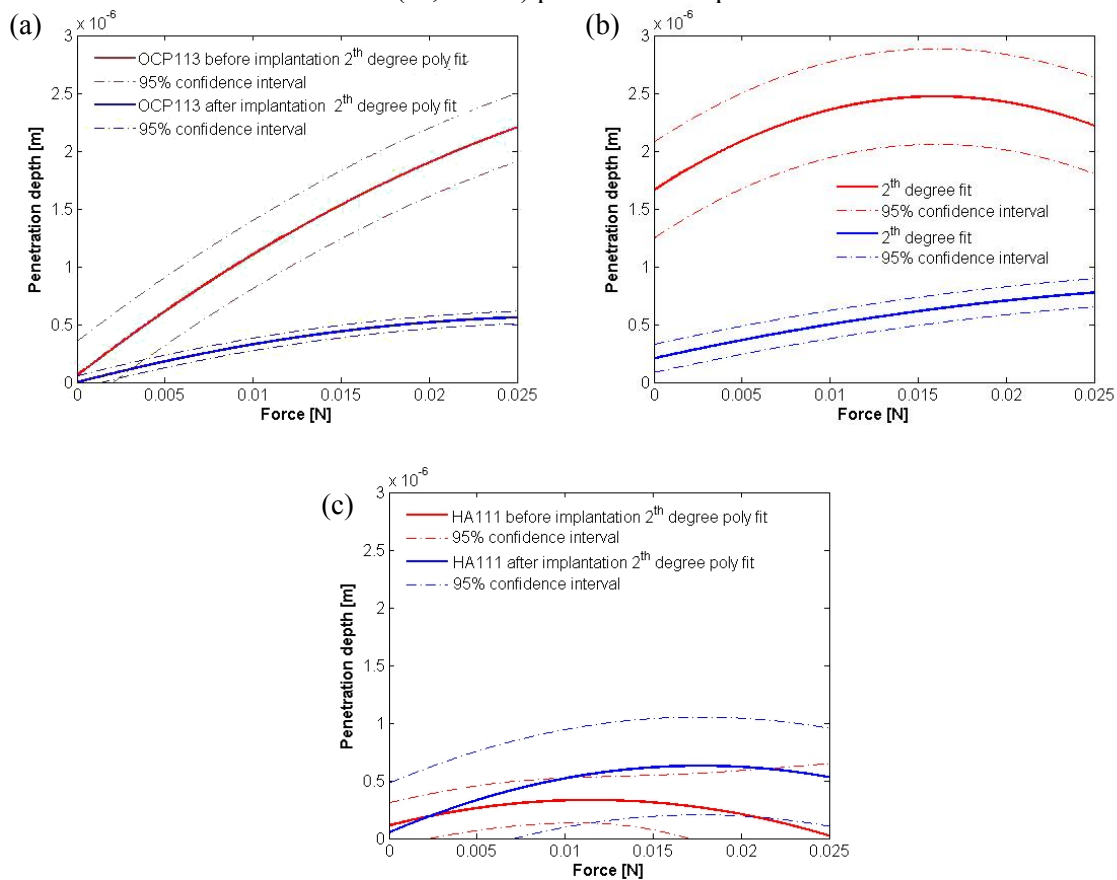


FIG. 5 - Courbes force – enfoncement obtenues en rayure sur les échantillons (a) OCP113, (b) OCP115 et (c) HA111 avant et après implantation d'ions.

La diminution de l'amplitude des oscillations observées sur les courbes force - enfoncement obtenues en rayure après implantation et donc de l'intervalle de confiance sur la figure 5, est directement lié à une diminution importante de la rugosité des surfaces après implantation. En effet, les observations ESEM (Jacomine *et al.* 2006) montrent une morphologie plus lisse des zones irradiées. Par ailleurs, la diminution de la sensibilité à la vitesse de déformation est associée à un bouleversement à travers toute l'épaisseur de la microstructure des couches Hap et OCP, qui se traduit en surface par l'apparition d'une microstructure très fine de type colonnaire (Jacomine *et al.* 2006). Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs décrivant les effets du bombardement de couche Hap à l'aide de faisceau d'azote et d'argon (Pelletier *et al.* 2004a; Pelletier *et al.* 2004). Cependant, compte tenu de l'énergie et des doses utilisées (temps de traitement inférieur à 1h), ainsi que du système cryogénique utilisé pour maintenir la température constante, il apparaît surprenant que la surface soit affectée de façon aussi importante par le bombardement ionique. Les mécanismes de densification des couches Hap et OCP sous faisceau sont complexes et encore mal compris.

Comme le montrent également les résultats déduits des essais d'indentation, les effets de l'implantation d'ions Kr^+ sont plus importants dans le cas des couches OCP, avec une augmentation très nette de la résistance à la pénétration (Fig. 5). Sur la figure 5b (échantillon OCP115) le décalage observé à très faibles charges avant implantation, est dû à un enfoncement rapide de l'indenteur dès le début de l'application de la charge normale. Ce décalage traduit la faible densité du dépôt en extrême surface et la dispersion (intervalle de confiance) est liée à une

forte hétérogénéité de la microstructure en surface. Cette dispersion est accentuée à ces niveaux de profondeurs sondées par la topographie. En revanche, après implantation, le décalage a disparu et la dispersion a fortement diminué, démontrant les effets du traitement par implantation d'ions et donc la propagation du mécanisme de densification jusqu'à la surface de l'échantillon.

Sur la figure 6, nous montrons les spectres RBS obtenus sur l'échantillon HA111 avant (Fig. 6a) et après implantation (Fig. 6b). Ces spectres ont été obtenus après calibration sur un échantillon étalon de silice. Des simulations à l'aide du logiciel RUMP ont été réalisées pour reproduire les spectres RBS déterminés expérimentalement. Ces simulations permettent d'identifier facilement les éléments présents dans les couches Hap et OCP, et d'indexer les marches observées sur les spectres, comme indiqué sur la figure 6, pour l'oxygène (O), le titane (Ti), le phosphore (P) et le calcium (Ca).

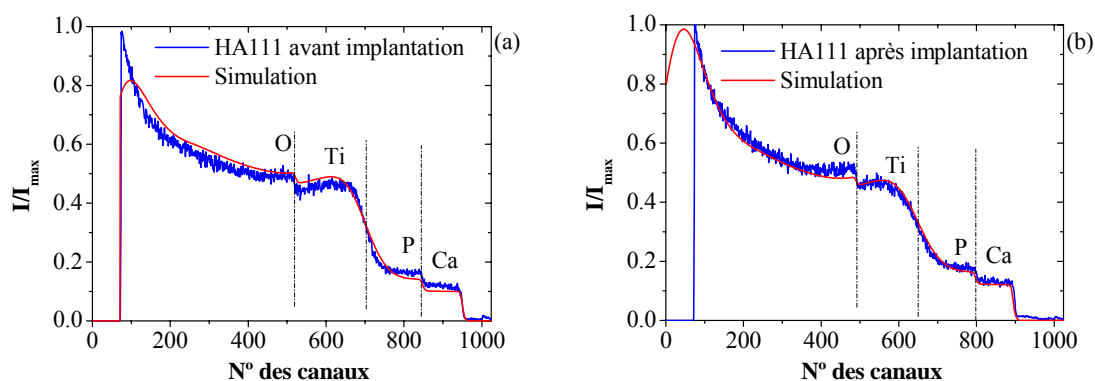


FIG. 6 - Spectres RBS réalisés sur l'échantillon HA111 (a) avant et (b) après implantation d'ions.

Nous pouvons observer, qu'il n'y a pas de changements importants des spectres RBS avant et après implantation pour l'ensemble des échantillons étudiés. Cependant, nous pouvons noter une transition moins brutale après implantation entre le pic associé au phosphore (P) et le pic associé au titane (Ti), démontrant une interface plus diffuse entre le film Hap et le substrat, due à un brassage significatif des atomes au niveau de cette interface.

TAB. 4 - Rapport Ca/P obtenu par RBS.

| Sample | Ca/P avant implantation d'ion | Ca/P après implantation d'ion |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|
| OCP113 | 1.74 | 1.85 |
| OCP114 | 1.67 | 1.75 |
| OCP115 | 1,70 | 1.72 |
| HA109 | 2.12 | 2.15 |
| HA111 | 2.01 | 2.07 |
| HA112 | 2.13 | 2.15 |

En étudiant les intensités respectives des pics associés au calcium et au phosphore I_{Ca}/I_P , il est possible d'estimer le rapport des concentrations Ca/P des éléments correspondant dans les films déposés avant et après implantation ionique. Ce rapport de concentration est important pour ce type de revêtements biocéramiques, car il intervient directement sur les propriétés d'ostéointégration de l'implant prothétique. Dans le tableau 4, nous avons regroupé les valeurs de rapport Ca/P obtenues pour les différents échantillons. Avant implantation les rapports Ca/P sont plus élevés pour les couches Hap, avec $2 \leq Ca/P \leq 2.1$ pour les différentes températures de recuit (cf. tableau 1), par rapport aux couches OCP, avec $1.6 \leq Ca/P \leq 1.8$, valeurs proches du rapport idéal de 1.6. Après implantation ionique, le rapport Ca/P augmente de façon peu significative

(inférieure à 10% de la valeur avant traitement) et on retrouve le décalage initial entre les couches Hap et OCP.

Sur la figure 7, nous avons représenté les spectres de diffractions de rayons X obtenus sous une incidence $\alpha_i = 0.7^\circ$ pour les échantillons HA111 (Fig. 7a) et OCP115 (Fig. 7b), avant et après implantation. Bien que l'angle ait été défini pour analyser uniquement l'épaisseur du film, on peut observer sur les différents diagrammes de diffraction, les pics associés au substrat titane. Ceci est dû à l'incertitude quant la valeur de la densité des films. Par ailleurs, après implantation, les intensités des raies de diffraction du titane sont plus faibles, du fait de l'augmentation de la densité des couches Hap ou OCP, observés lors des tests d'indentation instrumentée, et à la modification de l'extrême surface du substrat titane par le bombardement ionique (début de mixage ionique).

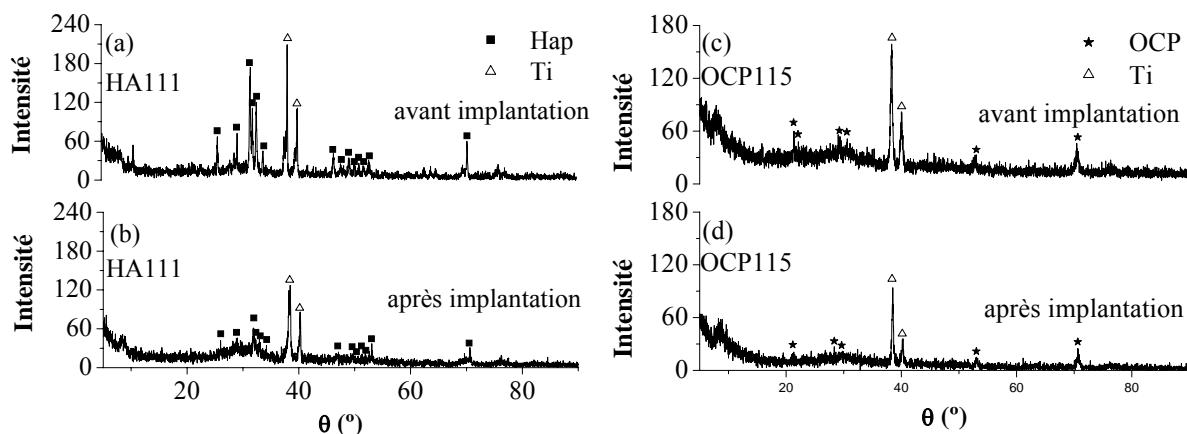


FIG. 7 - Diagrammes de diffraction de rayons x en incidence rasante (angle d'incidence 0.7°) pour les échantillons HA111 et OCP115 avant et après implantation d'ions.

On peut également noter une diminution des intensités ainsi qu'un élargissement des raies de diffraction associées à la structure cristalline des couches Hap. Après implantation avec des ions lourds comme le krypton Kr^+ , ces variations des spectres de diffraction traduisent une amorphisation partielle des couches Hap avec la présence d'ilôts cristallins. Cet effet d'amorphisation est encore plus visible dans le cas des couches OCP, qui sont initialement moins bien cristallisées que les couches Hap. Ce phénomène d'amorphisation est nouveau, par rapport aux travaux antérieurs réalisés avec des ions N^+ et Ar^+ (Pelletier et al. 2004) et peut expliquer en partie l'amélioration des propriétés mécaniques. Cependant, d'autres mécanismes de densification doivent également avoir lieu dans les couches après bombardement, et restent encore à identifier, pour expliquer notamment les bouleversements importants de topographie et de microstructure en extrême surface. Enfin, pour les applications biomédicales visées, ce phénomène d'amorphisation n'est pas souhaitable pour les propriétés d'ostéointégration et montre les limites du traitement par implantation d'ions à haute énergie.

4 Conclusions

A travers cette étude, nous avons montré les effets bénéfiques de l'implantation ionique à haute énergie sur les propriétés mécaniques de films biocéramiques déposés par ablation laser (PLD). Un des mécanismes de durcissement et de densification des couches a été identifié en utilisant des ions lourds et provient d'une amorphisation partielle à travers l'épaisseur des films, associé à un début de brassage des atomes des films et du substrat titane au niveau de l'interface. Cependant, l'amélioration des propriétés mécaniques mesurées par des techniques d'indentation instrumentée est fortement liée à la microstructure initiale des couches PLD. Enfin, les mesures RBS n'indiquent pas de variations importantes de la composition chimique après implantation, et

les surfaces conservent en grande partie leurs propriétés physico-chimiques, en particulier leur biocompatibilité. Des travaux en cours doivent permettre d'optimiser les paramètres du traitement d'implantation, tout en essayant d'identifier et de modéliser tous les mécanismes de durcissement de ces couches poreuses sous irradiation, notamment en développant une procédure spécifique de préparation de lames minces pour la microscopie en transmission.

Références

- Aoki, H. (1991) Science and medical applications of hydroxyapatite *JAAS*
- Ducheyne, P., W. V. Raemdonck, J. C. Heughebaert and M. Heughebaert (1986) *Biomaterials* **7** 97-103.
- Hero, H., H. Wie, R. B. Jorgensen and E. I. Ruyter (1994) *J. Biomed. Mat. Res.* **28** 343-348.
- Jacomine, L., H. Pelletier, P. Mille, D. Muller and I. N. Mihailescu (2006). Mechanical Properties of Hydroxyapatite Films Deposited onto Ti5Al2,5Fe Substrate. 20th European Conference on Biomaterials, Nantes - France.
- Littmark, U. and J. F. Ziegler (1998) *Phys. Rev. A* **23** 64.
- McPherson, R., N. Gane and T. J. Bastow (1995) *J. Sci. Mater Med.* **6** 327-334.
- Nelea, V., H. Pelletier, D. Muller, N. Broll, P. Mille, C. Ristoscu and I. N. Mihailescu (2002) Mechanical properties improvement of pulsed laser-deposited hydroxyapatite thin films by high energy ion-beam implantation *Applied surface science* **186** (1-4) 483-489.
- Oliver, W. C. and G. M. Pharr (1992) *J. Mater. Res.* **7** (6) 1564.
- Pelletier, H., V. Nelea, P. Mille and D. Muller (2004) Mechanical properties of pulsed laser-deposited hydroxyapatite thin film implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions. Part I: nanoindentation with spherical tipped indenter *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **216** 269-274.
- Pelletier, H., V. Nelea, P. Mille and D. Muller (2004) Mechanical properties of pulsed laser-deposited hydroxyapatite thin films implanted at high energy with N⁺ and Ar⁺ ions. Part II: nano-scratch tests with spherical tipped indenter *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **216** 275-280.
- Poster, R. D., F. P. Magee, F. J. Kay and A. K. Hedley (1990). 16th Annual Meet. of the Soc. for Biomat.
- Sioshansi, P., R. W. Oliver and F. D. Matthews (1995) *J. Vac. Sci. Technol. A3* **6** 2670.
- Spivak, J. M. (1990) *J. Biomed. Mat. Res.* **24** 1121.

Remerciement

Les auteurs remercient à la région Alsace pour le soutien financier à ce travail.