



Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables

A.-S. Loir

► To cite this version:

A.-S. Loir. Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables. Matériaux. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2004. Français. NNT : . tel-00005448

HAL Id: tel-00005448

<https://theses.hal.science/tel-00005448>

Submitted on 24 Mar 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Jean Monnet de Saint-Etienne

Faculté des Sciences

THESE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

par

Anne-Sophie LOIR

ELABORATION DE COUCHES MINCES DE CARBONE PAR ABLATION LASER FEMTOSECONDE POUR APPLICATION AUX BIOMATERIAUX IMPLANTABLES

Soutenue le 13 février 2004 devant la commission d'examen :

Président :	E. FOGARASSY	Université de Strasbourg (PHASE)
Rapporteurs :	A. CATHERINOT	Université de Limoges (SPCTS)
	C. GODET	Ecole Polytechnique Palaiseau (LPICM)
Examineurs :	F. GARRELIE	Université de Saint-Etienne (LTSI)
	P. KAPSA	Ecole Centrale de Lyon (LTDS)
	F. ROGEMOND	Université de Saint-Etienne (LTSI)
Invités :	M. BELIN	Ecole Centrale de Lyon (LTDS)
	B. FOREST	Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (SMS / MPI)
	C. HEAU	HEF R&D, Andrézieux-Bouthéon

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe « Laser et Applications » du laboratoire TSI (Traitement du Signal et Instrumentation) sous la direction de Monsieur F. Rogemond et de Madame F. Garrelie. Je tiens à remercier Monsieur P. Laporte, directeur du laboratoire, qui a accepté de m'accueillir durant ces trois années et qui a suivi avec beaucoup d'intérêt ce travail.

Je remercie vivement Messieurs A. Catherinot et C. Godet d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire et de l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail ainsi que Messieurs E. Fogarassy, P. Kapsa, M. Belin, B. Forest et C. Héau qui me font l'honneur de faire partie de ce jury.

Ce travail a bénéficié du soutien financier de la Région Rhône-Alpes à laquelle je tiens à exprimer ma reconnaissance. Je voudrais également remercier le Pôle des Technologies Médicales de Saint-Etienne pour avoir primé cette étude.

J'adresse mes respectueux remerciements à F. Rogemond pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années et pour ses conseils. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde sympathie.

J'exprime toute ma gratitude à F. Garrelie pour sa disponibilité exemplaire, son aide, ses précieux conseils et ses encouragements quotidiens même lors de son absence prolongée ... : Merci Florence. Travailler avec toi fut un grand plaisir et une expérience très enrichissante.

J'adresse aussi mes remerciements à M. Belin, B. Forest et C. Héau pour m'avoir fait bénéficier de leurs larges compétences scientifiques et pour leur totale implication dans l'étude. Je remercie également C. Donnet pour ces mêmes raisons et pour son esprit très rigoureux et synthétique qu'il a su me transmettre.

Je suis particulièrement reconnaissante envers J.-L. Subtil, homme de la situation lors du changement de site du laboratoire. Je tiens à le remercier pour son aide et sa grande efficacité. Il a toujours su être présent et m'encourager dans les moments difficiles. Il m'a également transmis son esprit pratique. Merci Jean-Louis. Merci également pour les paquets de biscuits de fin de journée qui savent si bien reconforter ...

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide précieuse de C. Boachon, P. Masschelein et S. Reynaud. Je tiens à remercier G. Bernaud de l'atelier mécanique qui a toujours su réaliser les pièces mécaniques voulues en un minimum de temps. Un grand merci à F. Goutaland et Y. Ouerdane de l'équipe Composants à Fibre Optique et Photosensibilité, à T. Le Mogne, J.-L. Loubet et S. Pavan du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'Ecole Centrale de Lyon et au personnel de l'atelier mécanique de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Merci également à J.-C. Pommier pour sa disponibilité et ses conseils très précieux notamment pour la polarisation du porte-substrat.

Que toutes les personnes du groupe « Laser et Applications » trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus sincères pour l'ambiance de travail dans la bonne humeur qu'ils ont su créée au cours de ces trois années. Un merci particulier à Hervé (alias Lieutenant), Nicolas S., Ronan, Stéphane R., aux « co-thésards » et aux personnes du laboratoire avec qui j'ai passé de bons moments. Sans oublier l'ordinateur Rechtsi128 que j'ai monopolisé de nombreuses fois pour des sauvegardes de données ...

Merci à Jeanine pour sa gentillesse, sa serviabilité et surtout son efficacité.

Je ne saurais terminer sans remercier toute ma famille, mes parents et les parents d'Olivier pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Merci enfin, et surtout, à Olivier pour son soutien de tous les instants et pour avoir su me supporter dans les moments les plus difficiles. Je te dois une partie de ce que je suis devenue aujourd'hui. Tu as su me donner une plus grande confiance en moi. Merci pour tout.

Que les oubliés me pardonnent !

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
CHAPITRE 1 : Dépôts de couches minces de Diamond-Like Carbon (DLC)	9
Introduction	11
I. Diamond-Like Carbon	12
I.1. Structure chimique	12
I.1.1. Graphite	13
I.1.2. Diamant naturel	13
I.1.3. Couches minces de DLC	15
I.2. Propriétés du carbone en couches minces	16
I.2.1. Propriétés optiques	16
I.2.2. Propriétés électroniques	18
I.2.3. Propriétés nanomécaniques : nanodureté, module d'élasticité, contraintes internes	18
I.2.4. Propriétés tribologiques	20
I.2.4.1. Frottement	20
I.2.4.2. Usure	21
I.2.5. Propriétés « biomédicales »	22
II. Procédés de dépôt de couches minces de DLC	25
II.1. Dépôt par voie chimique (CVD, PECVD)	26
II.1.1. Procédé non assisté	26
II.1.2. Procédé assisté par plasma	26
II.2. Dépôt par voie physique (PVD)	28
II.2.1. Dépôts par faisceau d'ions (sélectionnés en masse)	29
II.2.2. Dépôts par arc cathodique	29
II.2.3. Dépôts par pulvérisation	31
II.2.4. Dépôt par ablation laser	32
II.2.4.1. PLD avec des lasers de durée d'impulsion nanoseconde	33
II.2.4.2. PLD avec des lasers de durée d'impulsion femtoseconde	37
III. Applications	40
III.1. Applications dans le domaine de l'optique	40

III.2. Applications dans le domaine de la microélectronique	41
III.3. Applications mécaniques	41
III.4. Applications biomédicales	42
Conclusion	44
<i>Références bibliographiques</i>	45
 CHAPITRE 2 : Dispositifs expérimentaux	 55
Introduction	57
I. Dispositif expérimental de dépôt	58
I.1. Source laser de durée d'impulsions femtosecondes	58
I.2. Chambre d'expérience	62
I.3. Procédés de nettoyage des surfaces	65
I.3.1. Bains à ultrasons	65
I.3.2. Décapage ionique <i>in situ</i>	65
II. Diagnostic du panache plasma par imagerie	68
III. Caractérisations des couches minces	70
III.1. Mesures des épaisseurs des films	70
III.2. Caractérisations structurales des films	71
III.2.1. X.P.S.	71
III.2.1.1 Principe	71
III.2.1.2. Appareillage	72
III.2.2. X.A.N.E.S.	72
III.2.2.1. Principe	72
III.2.2.2. Appareillage	75
III.2.3. Raman	75
III.2.3.1. Principe	75
III.2.3.2. Appareillage	77
III.3. Caractérisations mécaniques	77
III.3.1. Mesures de l'adhérence	78
III.3.1.1. Scratch-Test	78
III.3.1.2. Tests de traction	80
III.3.1.2.1. Principe	80
III.3.1.2.2. Dispositif expérimental	83

III.3.2. Nanoindentation	83
III.4. Caractérisations tribologiques	88
III.4.1. Principe	88
III.4.2. Dispositif expérimental	90
IV. Dispositifs expérimentaux pour l'application biomédicale	91
Conclusion	94
<i>Références bibliographiques</i>	95

CHAPITRE 3 : Propriétés des couches minces de DLC élaborées par ablation laser femtoseconde

Introduction	101
I. Paramètres expérimentaux	102
I.1. Substrats : nature et préparation	102
I.1.1. Silicium (100)	103
I.1.2. Acier AISI 316L	103
I.1.3. Polyéthylène haute densité	104
I.1.4. Préparation des substrats	105
I.2. Cible	105
I.3. Fluence laser	106
I.4. Pression résiduelle	109
I.5. Distance cible-substrat	111
I.6. Durée du dépôt	111
I.7. Récapitulatif	113
II. Caractérisations des films de DLC	114
II.1. Epaisseur et répartition en épaisseur des revêtements	114
II.1.1. Epaisseur	114
II.1.2. Etude du panache d'interaction en fonction de la fluence laser	116
II.1.3. Répartition en épaisseur	119
II.2. Etat de surface des échantillons et des dépôts – Rugosité	122
II.2.1. Echantillons silicium	123
II.2.2. Echantillons AISI 316L	124
II.3. Adhérence et contraintes du matériau déposé	126
II.3.1. Tests d'adhérence	126

II.3.1.1. Dépôts élaborés sur substrats silicium _____	126
II.3.1.2. Dépôts élaborés sur substrats Acier AISI 316L _____	128
II.3.1.3. Discussion _____	129
II.3.2. Contraintes intrinsèques au dépôt _____	130
II.4. Caractérisations structurales des films de DLC _____	133
II.4.1. X.P.S. _____	134
II.4.2. Spectroscopie Raman _____	138
II.4.3. X.A.N.E.S. _____	141
II.5. Propriétés nanomécaniques : tests de nanoindentation _____	144
II.5.1. Nanodureté _____	144
II.5.1.1. Conditions expérimentales _____	144
II.5.1.2. Résultats _____	146
II.5.2. Module d'élasticité _____	147
II.5.2.1. Conditions expérimentales _____	147
II.5.2.2. Résultats _____	148
II.5.3 Discussion _____	148
II.6. Propriétés tribologiques _____	149
II.6.1. Détermination du coefficient de frottement _____	149
II.6.1.1. Conditions expérimentales _____	149
II.6.1.2. Résultats _____	150
II.6.2. Détermination du coefficient d'usure _____	151
II.6.2.1. Conditions expérimentales _____	151
II.6.2.2. Résultats _____	151
II.6.3. Discussion _____	154
Conclusion _____	155
Références bibliographiques _____	156
 CHAPITRE 4 : Application biomédicale : revêtement de la prothèse de hanche ____	161
Introduction _____	163
Partie A : Généralités _____	164
I. Description des éléments composant une prothèse de hanche _____	164
II. Matériaux utilisés en orthopédie _____	166
III. Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires _____	168

III.1. Luxation	168
III.2. Descellement	168
III.3. Usure	169
III.3.1. Usure par adhésion	170
III.3.2. Usure par abrasion	171
III.3.3. Usure par délamination	171
III.3.4. Usure par frottement corrosion	172
Partie B : Résultats expérimentaux	173
I. Propriétés d'adhérence sur les substrats d'intérêt biomédical	173
I.1. Conditions expérimentales	173
I.2. Résultats	174
II. Optimisation de l'adhérence	177
II.1. Décapage ionique sous atmosphère d'argon	177
II.1.1. Conditions expérimentales	177
II.1.2. Résultats	178
II.2. Adhérence des dépôts	179
III. Propriétés tribologiques des dépôts	182
III.1. Conditions expérimentales	182
III.2. Résultats	182
III.3. Discussion	183
IV. Dépôts sur des substrats de « grandes dimensions »	185
IV.1. Dépôts sur des substrats silicium plans de grandes dimensions	185
IV.2. Dépôts sur des substrats silicium inclinés à 45°	188
V. Application « prothèse de hanche »	190
Conclusion	193
Références bibliographiques	194
Conclusion générale	197
Annexes	203
Annexe 1 : Norme AFNOR NF S 94-072, Novembre 1998	207
Annexe 2 : Norme ISO 7206-2 :1996(F)	219
Annexe 3 : Publications dans le cadre de l'étude	229

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis ces vingt dernières années, de nombreux travaux traitent de l'élaboration de couches minces par différents procédés de dépôt en vue de fonctionnaliser la surface des matériaux afin de leur procurer des propriétés superficielles particulières. Plus précisément, le dépôt de films de carbone adamantin désigné par le terme générique *Diamond-Like Carbon* (DLC) est l'objet de nombreuses recherches en raison de ces multiples applications potentielles. Le carbone adamantin est constitué d'une majorité d'atomes de carbone hybridés sp^3 qui lui confère un caractère se rapprochant des propriétés très convoitées du diamant à savoir sa transparence optique, son inertie chimique, sa grande résistivité électrique (10^{14} - $10^{16} \Omega.cm^{-1}$) et sa très grande dureté (de l'ordre de 1000 $H_{Vickers}$).

Les films de DLC sont devenus un enjeu industriel et économique important. Leurs domaines d'application sont très larges en électronique et en optique (revêtements optiques, émission électronique par effet de champ pour des applications aux écrans plats, ...) mais également en mécanique pour des applications technologiques exigeantes, comme par exemple l'automobile (injecteurs pour moteurs à rampe commune / Common-Rail) ou le stockage de l'information (têtes de lecture et disques durs).

Parmi les différents types de procédés d'élaboration, celui le plus couramment utilisé est le dépôt chimique en phase gazeuse. Cependant, le procédé qui consiste à évaporer une cible massive à l'aide d'un laser présente un grand intérêt en raison de ses multiples avantages que nous exposerons dans la suite de ce manuscrit. Le dépôt de couches minces par ablation laser encore appelée *Pulsed Laser Deposition* (PLD) est une technique très prometteuse concernant le dépôt d'une large variété de matériaux [1] et en particulier le dépôt de couches minces de DLC.

Ce procédé met en œuvre principalement des lasers de durée d'impulsion nanoseconde voire picoseconde [1-19]. Depuis une dizaine d'années, le développement des lasers de durée

d'impulsion femtoseconde (10^{-15} seconde), tant au niveau de leur stabilité que de leur compacité ou encore de leur coût, a conduit quelques équipes [20-24] à réaliser des revêtements de DLC à partir de ces « nouveaux » lasers. Ces lasers permettent d'atteindre des densités de puissance supérieures à celles des lasers « conventionnels ». Un renforcement des avantages du procédé tel qu'une meilleure adhérence des couches sur le substrat, qui permettrait de s'affranchir de l'élaboration d'une sous-couche d'accrochage, comme c'est le cas pour les techniques déjà industrialisées [25], est alors envisageable.

Le domaine dans lequel s'est investi le laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation (LTSI) est le domaine biomédical, notamment pour les applications concernant les biomatériaux implantables (prothèses de hanche). L'intérêt des DLC dans ce domaine réside dans leur bonne résistance à l'usure et leur faible coefficient de frottement couplés à une biocompatibilité et une activité antibactérienne [26]. Ce travail de recherche s'intéresse plus particulièrement à la capacité des couches obtenues à satisfaire aux exigences spécifiques du domaine biomédical (pureté, adhérence, rugosité, biocompatibilité). Après la caractérisation physico-chimique, tribologique et mécanique des DLC obtenus après dépôt par ablation laser femtoseconde sur substrat standard (type silicium), l'étude vise le dépôt sur les têtes sphériques des prothèses de hanche métalliques. Pour y parvenir, le laboratoire TSI a fait appel à différents partenaires :

- ◆ le laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) de l'Ecole Centrale de Lyon
- ◆ le département de Mécanique et Physique des Interfaces (MPI) du centre Sciences des Matériaux et Structures (SMS) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
- ◆ le groupe HEF (Hydromécanique Et Frottements) d'Andrézieux-Bouthéon (42) spécialisé dans les traitements de surface et la production de revêtements de DLC
- ◆ la Région Rhône-Alpes pour son soutien financier, ce travail de recherche s'effectuant dans le cadre d'un programme de recherche « Thématiques Prioritaires 2000-2002 : Ingénierie des Matériaux » de la Région Rhône-Alpes.

Ce manuscrit de thèse anticipe de quelques semaines le terme de l'étude s'achevant par la production et les tests sur simulateur d'un revêtement de DLC sur la surface d'une tête

sphérique de prothèse de hanche. L'ensemble des résultats scientifiques concernant l'élaboration et la caractérisation du matériau élaboré par PLD femtoseconde sera présenté dans les deux derniers chapitres de ce mémoire.

Le premier chapitre expose en premier lieu les différentes structures des couches minces de carbone adamantin ainsi que leurs propriétés chimiques et physiques. Les procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des revêtements de DLC sont également détaillés. En dernier lieu, une revue des applications potentielles et éprouvées des revêtements de DLC est faite.

Le second chapitre relate la description détaillée des différents dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude. Nous nous intéressons d'abord au dispositif de dépôt qui a permis l'élaboration des films. Puis le système d'imagerie permettant le diagnostic du panache plasma sera décrit. Enfin les différents appareils de caractérisation des couches minces obtenues seront présentés et détaillés.

Dans le troisième chapitre, nous développons les résultats obtenus suite aux différentes caractérisations effectuées sur les revêtements de DLC. La première partie expose les paramètres expérimentaux liés au procédé de dépôt et influençant les caractéristiques des films élaborés. L'épaisseur et la structure des films ainsi que leurs propriétés nanomécaniques et tribologiques ont été déterminées et sont détaillées dans la seconde partie de ce chapitre. Les propriétés des films ainsi révélées et l'aptitude de ces couches minces à répondre aux exigences de l'application biomédicale (prothèse de hanche) sont dans le même temps discutées.

Le dernier chapitre est consacré à l'application biomédicale à savoir le revêtement d'une prothèse de hanche. Une première partie présente les éléments et les matériaux constituant une prothèse de hanche ainsi que les problèmes liés à l'usure des surfaces articulaires. Une seconde partie expose les résultats obtenus en vue de l'application visée. L'optimisation de l'adhérence des dépôts sur des substrats d'intérêt biomédical ainsi que l'obtention de dépôts sur des surfaces de taille compatible avec l'application visée sont présentées. Une tête sphérique de prothèse de hanche a été par la suite traitée et revêtue d'un film de DLC.

Références bibliographiques :

- [1] D.B. Chrisey and G.K. Hubler. « Pulsed laser deposition of thin films ». John Wiley & Sons, Inc., 1994. 613 pages. ISBN 0-471-59218-8.
- [2] S.S. Wagal, E.M. Juengerman and C.B. Collins, « Diamond-like carbon films prepared with a laser ion source », *Appl. Phys. Lett.* **53** (3) (1988), p 187-188.
- [3] F. Davanloo, E.M. Juengerman, D.R. Jander, T.J. Lee and C.B. Collins, « Amorphous diamond films produced by a laser plasma source », *J. Appl. Phys.* **67** (4) (1990), p 2081-2087.
- [4] C.B. Collins, F. Davanloo, D.R. Jander, T.J. Lee, H. Park and J.H. You, « Microstructure of amorphous diamond films », *J. Appl. Phys.* **69** (11) (1991), p 7862-7870.
- [5] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu and R.W. Collins, « Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films », *J. Appl. Phys.* **71** (11) (1992), p 5675-5684.
- [6] C. Germain, « Etude du panache créé lors de l'interaction entre le faisceau d'un laser U.V. et une cible de carbone. Application à la réalisation de couches minces. », Thèse, Université de Limoges, (1993), 237 pages.
- [7] A.A. Voevodin, S.J.P. Laube, S.D. Walck, J.S. Solomon, M.S. Donley and J.S. Zabinski, « Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from graphite and polycarbonate targets », *J. Appl. Phys.* **78** (6) (1995), p 4123-4130.
- [8] A.A. Voevodin and M.S. Donley, « Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition : a critical review », *Surf. Coat. Technol.* **82** (1996), p 199-213.
- [9] M.N. Séméria, J. Baylet, B. Montmayeul, C. Germain, B. Angleraud and A. Catherinot, « Carbon FED requirements – application to a PLD carbon cathode », *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999), p 801-804.
- [10] V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, G.E. Jellison, Jr., A.A. Puretzky and D.B. Geohegan, « Structure and optical properties of amorphous diamond films prepared by ArF laser ablation as a function of carbon ion kinetic energy », *Appl. Phys. Lett.* **73** (18) (1998), p 2591-2593.
- [11] A.V. Rode, B. Luther-Davies and E.G. Gamaly, « Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part II : Experiments on laser deposition of amorphous carbon films », *J. Appl. Phys.* **85** (8) (1999), p 4222-4230.
- [12] M. Tabbal, P. Mérel, M. Chaker, A. El Khakani, E.G. Herbert, B.N. Lucas and M.E. O'Hern, « Effect of laser intensity on the microstructural and mechanical properties of pulsed laser deposited diamond-like-carbon thin films », *J. Appl. Phys.* **85** (7) (1999), p 3860-3865.

- [13] M.P. Siegal, P.N. Provencio, D.R. Tallant, R.L. Simpson, B. Kleinsorge and W.I. Milne, « Bonding topologies in diamondlike amorphous-carbon films », *Appl. Phys. Lett.* **76** (15) (2000), p 2047-2049.
- [14] M. Bonelli, A.P. Fioravanti, A. Miotello and P.M. Ossi, « Structural and mechanical properties of ta-C films grown by pulsed laser deposition », *Europhys. Lett.* **50** (4) (2000), p 501-506.
- [15] K.-S. Shim, S.-M. Kim, S.H. Bae, S.Y. Lee, H.-S. Jung and H.-H. Park, « Fabrication and characterization of diamond-like carbon thin films by pulsed laser deposition », *Appl. Surf. Sci.* **154-155** (2000), p 482-484.
- [16] S. Rey, F. Antoni, B. Prevot, E. Fogarassy, J.C. Arnault, J. Hommet, F. Le Normand and P. Boher, « Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation », *Appl. Phys. A* **71** (2000), p 433-439.
- [17] K. Sharma, R.J. Narayan, J. Narayan and K. Jagannadham, « Structural and tribological characteristics of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser deposition », *Mater. Sci. Eng. B* **77** (2000), p 139-143.
- [18] Q. Wei, J. Sankar and J. Narayan, « Structure and properties of novel functional diamond-like carbon coatings produced by laser ablation », *Surf. Coat. Technol.* **146-147** (2001), p 250-257.
- [19] J.M. Lackner, C. Stotter, W. Waldhauser, R. Ebner, W. Lenz and M. Beutl, « Pulsed laser deposition of diamond-like carbon coatings for industrial tribological applications », *Surf. Coat. Technol.* **174-175** (2003), p 402-407.
- [20] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta and P.P. Pronko, « High intensity femtosecond laser deposition of diamond-like carbon thin films », *J. Appl. Phys.* **86** (4) (1999), p 2281-2280.
- [21] P.S. Banks, L. Dinh, B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Komashko, A.M. Rubenchik, M.D. Perry and W. McLean, « Short-pulse laser deposition of diamond-like carbon thin films », *Appl. Phys. A* **69** [Suppl.] (1999), S347-S353.
- [22] M. Okoshi, S. Higuchi and M. Hanabusa, « Femtosecond laser ablation of frozen acetone for deposition of diamond-like carbon films », *J. Appl. Phys.* **86** (3) (1999), p 1768-1770.
- [23] D.-S. Yao, J.-R. Liu, L.-G. Wang, C.-X. Yu and R.-J. Zhan, « Deposition of diamond-like carbon films with femtosecond KrF laser pulses », *Chin. Phys. Lett.* **17** (7) (2000), p 540-541.

- [24] F. Garrelie, C. Jonin, E. Baubeau, E. Audouard, P. Laporte, A. Catherinot and C. Champeaux, « Femtosecond laser ablation of graphite : study of the plasma plume and thin films deposition », CLEO CFK5, May, 7-12th 2000, p 615.
- [25] Y. Gachon and C. Héau, « Study of mechanical behavior of diamond-like carbon coatings by several instrumented tribometers ». Thin Solid Films **377-378** (2000), p 360-365.
- [26] A. Grill, « Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview », Diamond Relat. Mater. **12** (2003), p 166-170.

CHAPITRE 1

Dépôts de couches minces de Diamond-Like Carbon (DLC)

CHAPITRE 1 :

Dépôts de couches minces de Diamond-Like Carbon (DLC)

Introduction

De par leurs propriétés très particulières, souvent proches de celles du diamant naturel (inertie chimique, dureté, propriétés électriques et optiques), les films de diamant amorphe ou Diamond-Like Carbon (DLC) sont devenus un enjeu industriel et économique important.

Les couches minces de carbone, sous l'appellation générique Diamond-Like Carbon, englobent en fait une grande variété de compositions et de propriétés. Ce travail s'intéresse à la capacité des couches carbone à satisfaire aux exigences du domaine biomédical, en particulier pour le revêtement des prothèses de hanche et de genou. Leur intérêt dans cette application réside dans leur bonne résistance à l'usure et leur faible coefficient de frottement couplés à une biocompatibilité.

Les méthodes d'élaboration les plus couramment employées pour la réalisation de couches DLC sont le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD) dont le dépôt par faisceau d'ions et l'ablation laser, technique utilisée au cours de ce travail.

Ce chapitre est consacré aux films de carbone adamantin ou *Diamond-Like Carbon* (DLC). Dans une première partie, la structure chimique et les principales propriétés des différents types de couches minces de DLC sont décrites. Les procédés d'élaboration les plus couramment employés pour la réalisation de ces couches sont, dans une seconde partie, listés et détaillés en précisant notamment les principales caractéristiques des revêtements obtenus. Enfin, dans une dernière partie, nous développons une liste des nombreuses applications potentielles ou avérées que peuvent présenter de tels revêtements.

I. Diamond-Like Carbon

Les couches minces carbonées possèdent une grande diversité tant au niveau de leur composition chimique que de leurs propriétés. Elles sont classées en différentes catégories en fonction de la proportion des éléments les composant (carbone, hydrogène) et en fonction de leur structure (carbone hybridés sp^2 ou hybridés sp^3 , structure cubique à faces centrées, structure hexagonale, ...). Afin de comparer les propriétés de ces films entre elles et à celles du diamant naturel, il est nécessaire de connaître les différentes structures possibles du carbone : graphite, diamant naturel et carbone adamantin ou DLC. Le terme très générique DLC sera utilisé dans la suite de ce manuscrit pour désigner les couches minces de carbone adamantin mais une terminologie plus précise sera employée pour chaque type de matériau. Nous présentons dans un premier temps les différentes structures du carbone puis nous exposons les propriétés des couches minces de carbone.

I.1. Structure chimique

L'atome de carbone se trouve sur la deuxième ligne, il est le premier élément de la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev et son numéro atomique est $Z = 6$. La forme la plus stable du carbone ^{12}C contient 6 protons et 6 neutrons. La configuration électronique de ses 6 électrons est K^2L^4 ou $1s^22s^22p^2$. Ses deux électrons de valence devraient lui conférer, *a priori*, un caractère divalent au niveau de ses liaisons chimiques. En fait, les électrons des couches supérieures (2s et 2p) sont distribués sur des orbitales atomiques hybrides appelées « sp » car combinant les orbitales 2s et 2p. Ils deviennent alors non appariés et peuvent ainsi créer des liaisons chimiques. Cet atome de carbone devient alors tétravalent, mais il peut adopter 3 configurations différentes de liaison.

I.1.1. Graphite

Le carbone graphitique est constitué exclusivement d'atomes de carbone hybridés sp^2 . Chaque atome est lié à trois autres atomes de carbone par trois liaisons covalentes σ et une liaison non covalente π . Trois des 4 électrons de valence sont assignés à des orbitales hybridées sp^2 réparties vers les sommets d'un triangle (angle de 120°), et chacun de ces électrons forme une liaison σ avec un atome voisin. Le dernier électron occupe une orbitale p perpendiculaire au plan des liaisons σ (sp^2), qui permet l'établissement de liaisons π plus faibles avec une autre orbitale p voisine. Cet atome est alors trivalent. La figure 1.1 représente la configuration sp^2 de l'élément carbone.

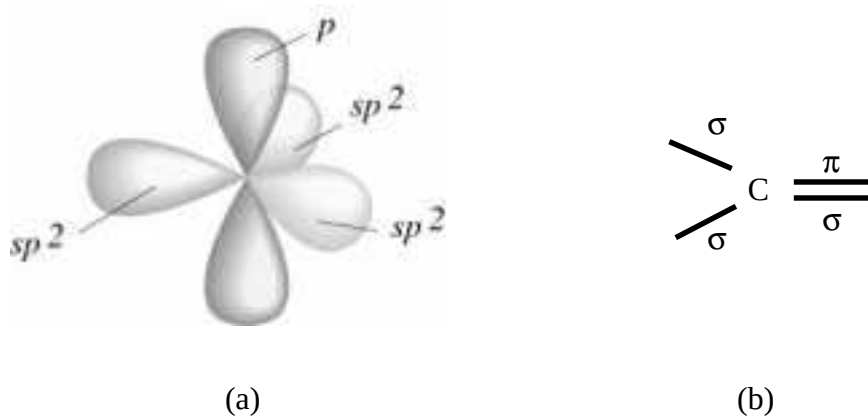


Figure 1.1. : Représentation de l'élément carbone dans une configuration sp^2

(a) Représentation spatiale des orbitales atomiques

(b) Représentation symbolique plane

Ces différentes liaisons (liaisons σ et liaisons π) sont contenues dans un plan, ce qui confère à ce matériau une structure en feuillets. Les atomes de carbone trivalents se répartissent en formant des hexagones dans des plans rigides parallèles solidarisés par les interactions faibles entre les liaisons π des différents plans. Cette structure particulière en feuillets ou lamelles se traduit par une importante anisotropie des propriétés du carbone graphitique et permet notamment les cisaillements dans les directions parallèles aux plans.

I.1.2. Diamant naturel

Le cristal parfait de diamant ne contient que des atomes de carbone hybridés sp^3 . La structure cristallographique du diamant est un réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC) avec la moitié des sites tétraédriques occupés par des atomes de carbone (ce qui est

équivalent à deux mailles CFC décalés d'un quart de la diagonale du cube). Le diamant parfait est métastable à pression et température ambiante. Il peut néanmoins se synthétiser à partir du carbone graphitique à des pressions et des températures très élevées de l'ordre de 3.10^8 Pa et 2000°C respectivement.

Chaque atome de carbone est lié, par des liaisons chimiques, à quatre autres atomes semblables se situant au sommet d'un tétraèdre. Chacun des 4 électrons de valence est assigné à une orbitale hybridée sp^3 dirigée vers les sommets de ce tétraèdre (angle de $109,5^\circ$), et chacun établit une liaison σ forte avec un atome voisin. Cet atome est alors tétravalent comme le montre la figure 1.2..

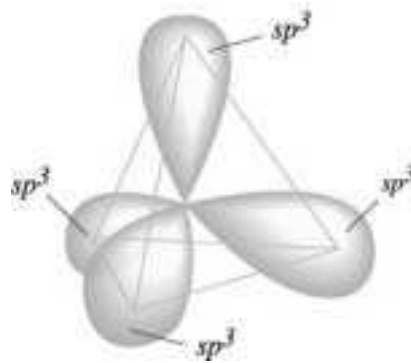


Figure 1.2. : Représentation de l'élément carbone dans une configuration sp^3

Les atomes de carbone tétravalents sont donc liés entre eux par des liaisons σ fortes, le système cristallin possédant alors une grande rigidité. La structure atomique du diamant lui confère la densité atomique la plus élevée des systèmes carbonés et hydrocarbonés. Les liaisons fortes ainsi que la densité élevée confèrent au diamant des propriétés mécaniques exceptionnelles. Parmi les matériaux connus, le diamant offre les plus grandes valeurs de dureté, de module d'Young ou encore de conductivité thermique et phonique. C'est également un semi-conducteur à très large gap (5,5 eV) [1, 2].

Dans la suite de ce mémoire, on utilisera la terminologie de liaisons hybridées sp^2 ou sp^3 par facilité de langage.

I.1.3. Couches minces de DLC

Les *Diamond-Like Carbon*, appelés DLC ou encore carbone adamantin, sont des formes métastables de carbone amorphe contenant une majorité d'atomes de carbone hybridés sp^3 . Rappelons que le terme générique de DLC est utilisé pour désigner les couches minces de carbone mais que pour chaque type, une terminologie plus précise sera employée. Les DLC sont des semi-conducteurs avec, entre autres, une grande dureté mécanique, une inertie chimique et une bonne transparence optique. On distingue les a-C, a-C:H, ta-C et ta-C:H. Les *amorphous-Carbon*, hydrogénées ou non (a-C:H ou a-C respectivement), correspondent à des couches de carbone amorphe contenant une forte proportion de carbone graphitique tandis que les *tetrahedral amorphous-Carbon* (ta-C), dénommés ainsi par McKenzie [3] afin de les différencier des a-C, comportent quant à eux une majorité de liaisons sp^3 (proportion supérieure à 70 %) [3, 4]. Un diagramme ternaire est présenté à la figure 1.3 afin de mieux visualiser les différents matériaux possibles à partir du carbone et le cas échéant de l'hydrogène [5]. Ce diagramme s'apparente à un diagramme de phase, les zones spécifiées correspondent à des matériaux connus mais l'existence de matériaux en dehors de ces zones n'est pas prohibée.

Les DLC possèdent ainsi une grande diversité de compositions chimiques donnant lieu à des propriétés différentes se rapprochant plus ou moins de celles du diamant.

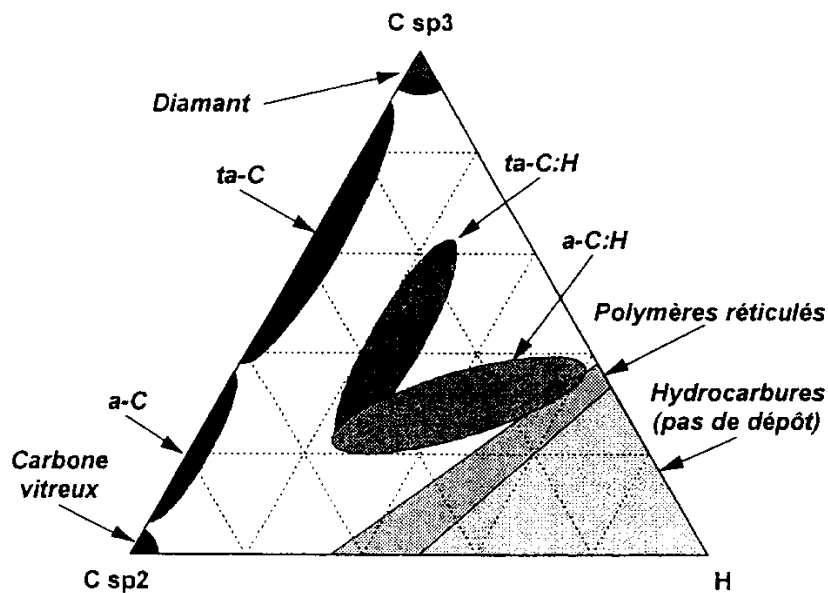


Figure 1.3. : Diagramme ternaire proposé par Robertson [5].

1.2. Propriétés du carbone en couches minces

Nous venons de rappeler que les couches minces de DLC possédaient une grande variété de structures. Les propriétés des films dépendant tout naturellement de la composition et de la structure chimique du matériau déposé, nous nous limiterons ici à mentionner les valeurs typiques obtenues pour les différentes propriétés passées en revue.

1.2.1. Propriétés optiques

Le diamant naturel possède un indice de réfraction n égal à 2,4 tandis que le graphite a un indice égal à 3,0. Les gap optiques du diamant et du graphite sont quant à eux respectivement de 5,45 et 0,04 eV [1, 5, 6].

Le tableau 1.1. présente les propriétés optiques des films de DLC élaborés par différents procédés. D'une manière générale, le gap optique des couches minces de carbone déposées par divers procédés de dépôt varie de 0,5 à 2 eV [7]. Ces valeurs donnent aux films déposés une transparence optique notamment dans le domaine de l'infrarouge et permettent des applications diverses telles que les revêtements anti-réflexion et de protection (anti-usure et anti-rayures) au niveau des fenêtres optiques constituées de Ge, ZnS ou encore ZnSe [4].

La quantité d'hydrogène présente dans les films influence le gap optique. Robertson met en évidence une augmentation de la valeur du gap optique avec le taux d'atomes d'hydrogène [5, 8]. Les valeurs de gap optiques obtenues pour les revêtements de DLC déposés par ablation laser ou encore appelé PLD (*Pulsed Laser Deposition*) sont par ailleurs inférieures à celles obtenues par d'autres procédés tels que par arc cathodique filtré. Davanloo et al. [9] obtiennent, par exemple, par ablation laser nanoseconde assistée par décharges électriques, des couches possédant un gap optique de l'ordre de 1 eV. Chhowalla et al. [10] ont obtenu un gap optique maximal de 2,3 eV pour un taux de 85% d'atomes de carbone hybridé sp^3 pour des films déposés par arc cathodique filtré (*Filtered Cathodic Vacuum Arc*, FCVA). Par ailleurs, ils ont démontré que les propriétés optiques étaient corrélées à la fraction de carbone hybridé sp^3 et surtout que le gap optique variait linéairement avec le taux de carbone graphitique. Une augmentation du taux d'hybridation de carbone sp^3 dans les films de ta-C induit une augmentation du gap optique et donc une diminution de l'indice de réfraction n [8, 10, 11]. Il en va de même pour les films de ta-C:H et de a-C:H [5, 12]. Les couches

minces obtenues par ablation laser femtoseconde ont un gap optique qui varie de 0,8 à 2,7 eV [13-15].

Type de matériau	Méthode d'élaboration	Indice de réfraction n	Coefficient d'extinction k	Gap optique / Tauc gap (eV)	Références
Graphite pur		3,0		0,04	[1]
Diamant pur		2,4		5,5	[1]
DLC				1,0-4,0	[4]
ta-C	FCVA			2,1-2,4	[6]
ta-C	FCVA			> 3,5	[6]
ta-C	FCVA	2,6		2,3	[10]
DLC	PECVD	2,15	0,12-0,18	1,32-1,47	[8]
a-C	PLD nanoseconde assisté par décharges électriques		0,2	1,15	[9]
ta-C	PLD nanoseconde	2,55	0,03	1,7	[7]
a-C	PLD femtoseconde	< 2,15	< 0,55	0,8-1,5	[13]
a-C	PLD femtoseconde			0,85	[14]
a-C	PLD femtoseconde			2,7	[15]

Tableau 1.1 : Propriétés optiques du graphite, du diamant et de différents films de DLC classés en fonction de leur structure et de leur méthode d'élaboration

1.2.2. Propriétés électroniques

Les ta-C offrent de nombreuses applications potentielles dont celles basées sur leur semi-conductivité. On peut citer les hétérojonctions, les transistors en couches minces ou encore les systèmes à effet de champ. En effet, les premières hétérojonctions entre les ta-C et le silicium ont été reportées en 1991 par Amaratunga et al. [16]. Ils ont également montré que les films de carbone amorphe purs avaient les propriétés d'un semi-conducteur de type p qui pouvait ensuite être dopé n par addition d'azote ou de phosphore [16]. Ces films montrent un gap électronique de l'ordre de 1 à 4 eV et des résistivités électriques allant de 10^2 à $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ [17]. Par ailleurs, leurs propriétés d'émission électronique peuvent être mises à profit au niveau d'applications telles les écrans plats. Les DLC déposés par ablation laser nanoseconde présentent par exemple un champ électrique seuil allant de $5 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ à $30 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ [18, 19]. Grill relate un seuil d'émission électronique inférieur à $10 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ pour les ta-C constitués d'une grande fraction (de l'ordre de 80 %) d'atomes de carbone hybridés sp^3 [17].

1.2.3. Propriétés nanomécaniques : nanodureté, module d'élasticité, contraintes internes

On fait souvent appel aux couches minces de *Diamond-Like Carbon* pour leurs propriétés nanomécaniques. Les DLC ont une dureté potentielle de 70 à 100 GPa sur l'échelle Vickers qui correspond à la dureté du diamant naturel.

On définit les contraintes résiduelles comme étant les contraintes demeurant dans une structure mécanique alors qu'aucune sollicitation extérieure n'est appliquée. Ces contraintes jouent un rôle important sur les propriétés mécaniques des matériaux déposés. Leur prise en compte permet d'optimiser les procédés d'élaboration des matériaux. En effet, ces contraintes influencent notamment l'adhérence et l'épaisseur critique des revêtements.

Par ailleurs, l'adhérence d'un matériau a différentes origines, en particulier la formation de liaisons covalentes ou l'existence de forces d'attraction entre les atomes des surfaces en contact. La limitation majeure de l'utilisation des ta-C dans beaucoup d'applications est une faible adhérence au niveau de l'interface film-substrat.

Toutes ces caractéristiques sont interdépendantes et sont donc traitées globalement dans ce paragraphe.

La dureté des films de carbone amorphe est étroitement liée à la proportion d'atomes de carbone hybridés sp^3 contenus dans le matériau (cf figure 1.4.) et à la nature du substrat.

Plus le taux d'hybridation sp^3 est important, plus la dureté s'approche de celle du diamant. Un état de l'art des couches minces de carbone amorphe rapporte que la dureté des films DLC, quel que soit le procédé de dépôt utilisé, se situe dans une gamme 5-80 GPa avec un module d'élasticité correspondant, 6 à 10 fois plus important [4, 5]. En outre, des valeurs de dureté importantes coïncident souvent avec des contraintes internes importantes et sont représentatives de couches minces carbonées non hydrogénées [4, 20]. Kelires [21] note que les contraintes locales d'un revêtement de ta-C sont associées à la nature des liaisons le composant. Des contraintes résiduelles compressives sont favorables à la formation de liaisons carbonées de type sp^3 . La densité massique d'un matériau traduit les contraintes subies à l'échelle atomique, plus la densité est élevée, plus les atomes sont contraints localement (en compression et/ou en tension selon l'état d'hybridation de la liaison) [21].

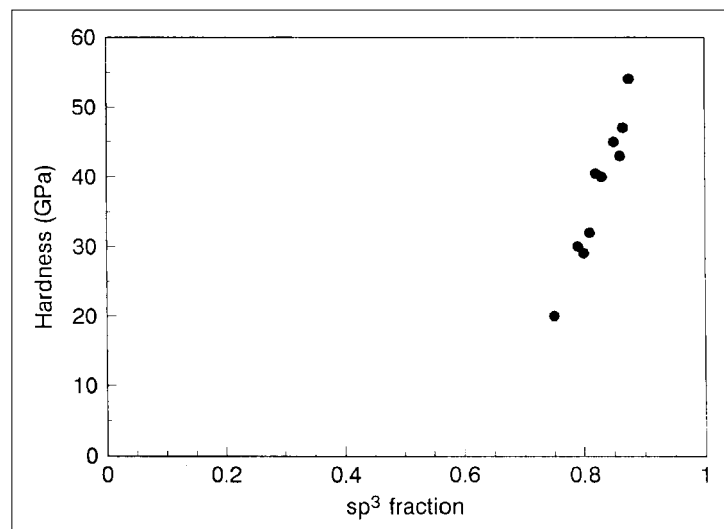


Figure 1.4. : Variation de la nano-dureté des couches minces de DLC en fonction du taux d'hybridation sp^3 d'après Shi et al. [22]

La technique de dépôt par ablation laser (*Pulsed Laser Deposition*) permet d'obtenir, d'une manière générale, des films DLC possédant une dureté variant de 10 à 100 GPa et un module d'Young moyen de l'ordre de 300 GPa [23]. Dès les années 1990, Collins et al. [24] reportent une dureté moyenne de 37 GPa pour des films constitués à 75 % de liaisons sp^3 , déposés sur silicium par ablation laser en mode nanoseconde assistée de décharges électriques, alors que précédemment Davanloo et al. [9] avaient obtenu des films adhérents avec une dureté de 13 GPa dans les mêmes conditions. Pour comparaison, on peut noter

Martínez et al. qui obtiennent une dureté de 45 GPa et un module d'Young de 340 GPa pour des couches minces de DLC élaborées par FCVA [25].

Bonelli et al. [26] montrent que des films de ta-C (80 % d'hybridation sp^3) déposés par PLD nanoseconde sur des substrats en polycarbonate possèdent une dureté relativement faible de 8 GPa mettant ainsi en évidence l'influence de la nature du substrat sur les propriétés intrinsèques du dépôt. Ils obtiennent également des valeurs de contraintes résiduelles faibles inférieures à 1 GPa, expliquées par l'hypothèse d'une relaxation des contraintes due à la déformation du substrat. En effet, dans la littérature, la majorité des valeurs obtenues pour les contraintes résiduelles des films ta-C varient de 0,5 à 19 GPa [4, 27, 28]. La présence de fortes contraintes résiduelles est une des caractéristiques des films élaborés par PLD et ces contraintes limitent l'épaisseur des couches élaborées par ablation laser. Bonelli et al. [29] obtiennent, par exemple, des couches minces sur des substrats en silicium possédant 84 % d'hybridation sp^3 , une dureté de 70 GPa avec des contraintes compressives de 2 GPa.

I.2.4. Propriétés tribologiques

Les couches minces de DLC sont également utilisées en tant que revêtements « anti-frottement » et « anti-usure » en raison de leurs propriétés tribologiques.

Les deux grandeurs physiques permettant d'évaluer la capacité d'un matériau à avoir des propriétés de réduction des frottements et de résistance à l'usure sont respectivement le coefficient de frottement noté μ et le coefficient d'usure noté k . Plus ces coefficients sont faibles, plus le matériau est tribologiquement intéressant pour l'application visée dans ce travail.

I.2.4.1. Frottement

Les coefficients de frottement des films de DLC varient de 0,007 à 0,4 lorsque l'essai est effectué sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-4} Pa et de 0,05 à 1,00 lors d'un test réalisée à la pression atmosphérique avec un taux d'hygrométrie compris entre 20 % et 60 % [4]. La dispersion de ces valeurs met en évidence l'influence de la structure notamment de la rugosité [30, 31] et de la composition du matériau sur les frottements et l'usure engendrés mais également la dépendance avec le milieu dans lequel ont lieu ces frottements

comme ont pu le démontrer Grill [32], Erdemir et al. [33] et Zhang et al. [34]. Andersson et al. [35] mettent clairement en évidence la dépendance de l'atmosphère dans laquelle est réalisé le test de frottement. Par exemple, les couches minces de ta-C déposées par arc cathodique montrent une nette réduction de μ lorsque le test est réalisé avec un taux hygrosopique de 50 % par rapport à un test effectué sous pression résiduelle.

Voevodin et al. [23] rapportent que les couches minces de carbone amorphe (hydrogénées ou non) déposées par ablation laser possèdent des coefficients de frottement inférieur à 0,2. Il apparaît que sous atmosphère ambiante, les films de DLC non hydrogénés présentent des coefficients de frottement inférieurs à ceux obtenus par les couches hydrogénées.

En effet, la présence d'atomes d'hydrogène stabilise le réseau covalent du matériau ce qui limite la graphitisation des couches supérieures lors des frottements [2, 36, 37]. Or, ces couches de surface forment un film de transfert (par contact) lors des premiers cycles du test qui pourrait être responsable de ces faibles valeurs de coefficients de frottement [36].

Les films de DLC déposés par PLD présentent donc des coefficients de frottement de l'ordre de 0,1-0,2 sous environnement humide [35, 38, 39] et de l'ordre de 0,5 sous pression résiduelle. En effet, le graphite montre des frottements élevés lorsqu'il est placé sous pression réduite [37].

Concernant les films de carbone en vue d'une application biomédicale telle que les revêtements de DLC sur les surfaces articulaires des implants orthopédiques, quelques travaux présentent les performances tribologiques de ces films [40-42]. La présence d'un film de DLC, par exemple, sur des alliages Ti-6Al-4V en frottement avec des pièces en polyéthylène à très haut poids moléculaire réduit significativement le coefficient de frottement (0,20) [40], comme nous le verrons en détails dans le paragraphe consacré aux applications biomédicales.

I.2.4.2. Usure

L'usure d'un matériau découle tout naturellement des frottements engendrés à la surface du matériau. En effet, il s'obtient expérimentalement par la mesure du volume de la trace d'usure induite par les frottements par rapport à la force appliquée et à la distance parcourue lors du test. Pour les films de DLC, il peut être inférieur à $10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ et aussi bien être nul lorsque le film n'est pas suffisamment adhérent [43].

Le comportement en friction des DLC hydrogénés reflète le mélange d'hybridations du carbone (sp^2 et sp^3). En effet, sous vide ou sous une atmosphère inerte, ces films ont des frottements proches de ceux du diamant. Par contre, dans une atmosphère humide, leur comportement se rapproche de celui du graphite. Le coefficient d'usure est contrôlé le plus souvent par la formation d'une couche de transfert interfaciale et il dépend également de la nature de l'antagoniste utilisé lors des essais de frottements [32]. L'atmosphère de travail est aussi déterminante sur le mode (mécanique ou tribochimique) et le degré d'usure du film à analyser [32].

Les mécanismes d'usure dépendent très fortement de la dureté du matériau. La déformation plastique, dans le cas de matériau ayant une dureté faible, induit la formation de débris d'usure supplémentaires sous l'effet de la charge employée lors du test de frottement (usure) [39]. Concernant les films de a-C déposés par PLD, pour une pression de contact de 0,8 GPa, le taux d'usure est très faible, de l'ordre de $10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [38].

A terme, une amélioration possible des propriétés tribologiques des couches dures peut provenir de l'utilisation de lasers femtosecondes pour la structuration de films de DLC. Le faisceau laser de durée d'impulsions femtosecondes agit sur la morphologie de la surface des films à l'échelle nanométrique afin de définir un réseau de trous [44]. La structure de la surface peut alors être contrôlée en modifiant la polarisation et la longueur d'onde du faisceau laser.

I.2.5. Propriétés « biomédicales »

Les films de DLC, de par leurs propriétés tribologiques et nanomécaniques, sont de bons candidats pour les revêtements biocompatibles au niveau des outils et des implants biomédicaux. La figure 1.5. met en évidence l'apport des revêtements de DLC au niveau du frottement et de l'usure des biomatériaux implantables constituant les prothèses articulaires (genou et hanche).

Une grande variété d'implants est aujourd'hui insérée dans le corps humain tels que les prothèses de hanche et de genou, les stents coronariens, les valves cardiaques ou encore les lentilles oculaires. Afin d'accomplir leur fonction, ces implants doivent prévenir les infections, ne pas interagir avec la croissance cellulaire, rester intègres au sein du corps humain et enfin éviter la formation de débris. Nous allons développer, dans ce paragraphe, les différentes propriétés biomédicales essentielles à l'application souhaitée (prothèse de hanche).

Nous discuterons, dans un premier temps, de la biocompatibilité du carbone puis la réponse tissulaire au contact des films de DLC et enfin la présence d'éventuels débris que pourraient produire ces couches minces de carbone seront présentées.

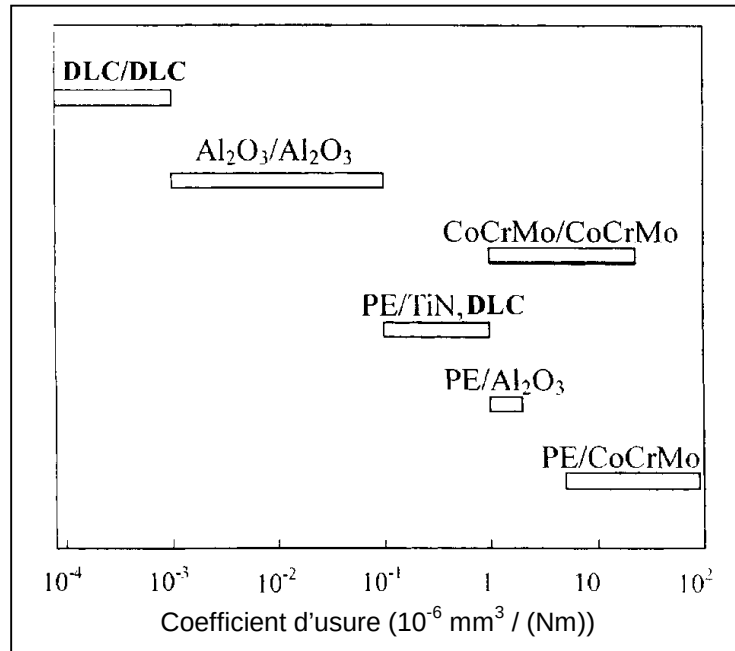


Figure 1.5. : Coefficients d'usure expérimentaux de différents matériaux utilisés dans le domaine biomédical dont les films de DLC d'après [45]. PE représente, ici, le polyéthylène à très haut poids moléculaire.

Le but de ce travail est le dépôt de couches minces de carbone sur la tête fémorale d'une prothèse de hanche afin de diminuer les frottements et d'augmenter la résistance à l'usure des surfaces articulaires en contact. Les revêtements de protection tels les DLC peuvent en effet réduire la corrosion et l'usure, au niveau des implants, engendrées par les nombreux frottements qu'impose l'activité physique d'un être humain. Lorsque la tête sphérique d'une prothèse de hanche est revêtue d'un film de DLC, l'usure de la cupule antagoniste peut être réduite d'un facteur de 10 à 600 [45]. Ce type de dépôt pour la protection des implants biomédicaux a déjà été proposé au début des années 1990 [46].

Avant toute utilisation pour des applications médicales, un matériau doit subir une série de tests en termes de biocompatibilité et de toxicité pour les tissus. La culture cellulaire *in vitro* en conditions contrôlées est une des méthodes les plus couramment utilisées [43]. Le diamant naturel et les couches minces de DLC n'induisent aucune réaction tissulaire (du muscle ou de l'os). Selon Tiainen [45], les films carbonés ne sont pas des matériaux bioactifs

c'est-à-dire qu'ils n'interagissent pas avec les tissus humains. Les couches minces de DLC sont donc des matériaux biologiquement compatibles ou biocompatibles [43, 47]. Les revêtements DLC n'ont aucun effet néfaste sur le développement cellulaire et ils ont en plus une meilleure compatibilité sanguine que celle du polyméthylméthacrylate (PMMA, polymère constituant les lentilles de contact) [48]. La compatibilité sanguine dépend du taux d'hybridation du carbone sp^3 ou sp^2 . Cependant lorsque le rapport sp^2/sp^3 devient trop important, une détérioration de cette caractéristique est observée [47]. En outre, la corrosion de l'implant par le liquide physiologique présent dans l'articulation est significativement réduite par la présence de films DLC sur l'implant car ces films de DLC sont chimiquement inertes [48].

Les éventuels débris d'usure que pourraient amener les revêtements DLC sont de faibles diamètres (de l'ordre de 0,05 à 0,15 μm) [45]. Il est important de noter ici que le système de défense du corps humain (macrophages) est capable de phagocyter des particules de diamètre inférieur à 0,1 μm .

Cependant, sur le long terme, les effets cancérigènes des débris d'usure et la conséquence de la possible dérive de ces débris dans le corps humain ne sont pas connus. Par ailleurs, il a été montré *in vitro* que les ta-C ont des meilleures propriétés anticoagulantes que les carbones pyrolytiques isotropiques actuellement utilisés dans les valves cardiaques artificielles [49]. Concernant les tests *in vivo*, des études sur des rats et des moutons ont montré que les implants recouverts par des DLC hydrogénés étaient tolérés dans chacun des sites d'implantation [46].

II. Procédés de dépôt de couches minces de DLC

De nombreux procédés sont utilisés pour déposer des couches minces de DLC. Ils peuvent être répertoriés en deux grandes catégories dépendant de la provenance des atomes de carbone :

- ✓ dans la première catégorie, les atomes de carbone sont obtenus directement par la dissociation d'hydrocarbures gazeux, éventuellement assistée par plasma (obtenu par décharges électriques basse fréquence (10 à 100 kHz), radio-fréquences (10 MHz), micro-ondes (GHz), ...). Cette première catégorie est connue sous le nom de CVD (Chemical Vapour Deposition) ;
- ✓ dans la seconde catégorie, les atomes de carbone sont issus d'un bloc solide (la cible) par évaporation ou bombardement (ionique, électronique ou photonique). Ce second type de procédés est généralement connu sous le nom de PVD (Physical Vapour Deposition).

Les dépôts par voie chimique (CVD) donnent essentiellement naissance aux dépôts de carbone hydrogénés avec un taux élevé de liaisons sp^3 (ta-C:H) [35, 50, 51] et des inclusions de diamant polycristallin [52] alors que les procédés par voie physique (PVD) donnent plutôt lieu à des revêtements non hydrogénés (a-C, ta-C) [6, 25, 41, 50, 53]. Cependant, les films obtenus par FCVA possèdent tout de même un très faible pourcentage d'atomes d'hydrogène [35].

L'obtention par PVD d'un type particulier de dépôt dépend étroitement de l'énergie des constituants gazeux de l'expérience. En PLD par exemple, Merkulov et al. [54], observent un maximum de liaisons hybridées sp^3 (73 %) dans les films de ta-C pour des énergies cinétiques des ions carbone monochargés (C^+) de l'ordre de 90 eV. Le procédé de dépôt sous vide par arc cathodique filtré (*Filtered Cathodic Vacuum Arc*, FCVA) permet également d'obtenir des couches minces de ta-C dont la qualité dépend de l'énergie des espèces ionisées déposées [10, 55, 56]. Un maximum de liaisons hybridées sp^3 est obtenu pour des énergies ioniques de l'ordre de 100 eV [55].

II.1. Dépôt par voie chimique (CVD, PECVD)

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les procédés de dépôts par voie chimique. Nous les avons différenciés en deux catégories selon s'ils étaient ou non assistés par plasma.

II.1.1. Procédé non assisté

La technique de dépôt par voie chimique encore appelée *Chemical Vapor Deposition* (CVD) permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux le plus souvent hydrocarbures, hydrures mais aussi fluorures, chlorures, bromures, iodures, organométalliques (y compris les carbonyles) [57].

L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre à plus d'un centimètre avec des vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure (typiquement, 6 $\mu\text{m/h}$) [57]. Les matériaux déposés sont denses, proches de la densité théorique du diamant, ils sont très adhérents sur les substrats, et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. La structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance peuvent être contrôlées.

Cette technique possède cependant un inconvénient majeur, la limite de température que peut supporter un substrat. En effet, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500°C et 2000°C, afin que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu. Or, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer ou subir des modifications de caractéristiques physiques [57]. C'est pourquoi, le plus souvent, ce procédé de dépôt est assisté par plasma.

II.1.2. Procédé assisté par plasma

Le procédé par voie chimique assistée par plasma, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) ou *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition* (PACVD), est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides à partir de précurseurs gazeux et de

réactions chimiques assistées par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de différents types :

- soit des plasmas thermiques, tels que des arcs électriques à la pression atmosphérique,
- soit des plasmas « froids », tels que les décharges entretenues (alternatives) à basses pressions : décharges basse fréquence, radio-fréquence ou micro-onde.

Le principal avantage du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus à des températures relativement basses ($< 300^{\circ}\text{C}$). En effet, l'énergie thermique nécessaire aux réactions dans le cas du dépôt CVD non assisté est remplacée par l'action des électrons et des ions énergétiques du plasma qui permettent d'activer les réactions sur le dépôt en croissance. On peut donc déposer des matériaux sur des substrats qui ne supporteraient pas les températures imposées par le dépôt non assisté.

On différencie plusieurs types de procédés PECVD : ceux assistés par décharges radio-fréquences (RF) [8, 34, 42, 51, 58] et ceux assistés par décharges micro-ondes (MW) [52, 59, 60] par exemple. Le dépôt par voie chimique peut être assisté par différentes décharges électriques (basse fréquence, RF, MW) mais il existe également des procédés CVD assistés par décharge cathode creuse, assistés par filament chaud ou encore assistés par laser permettant la réalisation de couches minces carbonées. Nous ne les détaillerons pas ici.

Les propriétés des couches obtenues sont fonction d'un certain nombre de facteurs tels que le type de gaz utilisé, la présence de dopants ou non dans ce gaz, la pression du ou des gaz, la température et la géométrie des substrats [57].

Il faut noter que le dépôt de DLC par PECVD, comme tous les dépôts sous vide, reproduit l'état de surface du substrat. La couche de DLC constitue donc le traitement final sur une pièce, sans nécessité de faire une reprise d'usinage. Les dépôts obtenus par PECVD sont amorphes, conducteurs thermiques, très compacts et constituent une excellente barrière anti-corrosion. Dans le visible, les dépôts présentent une couleur brune et sont transparents dans l'infrarouge. Enfin, le coefficient de frottement de ces dépôts est de l'ordre de 0,2 à la pression atmosphérique.

La limitation principale du procédé PECVD est la difficulté de déposer des matériaux purs. La température des substrats étant relativement basse, les gaz produits par la réaction ne sont pas désorbés et se trouvent donc incorporés dans la couche. Par ailleurs, l'interaction du plasma avec les substrats peut éventuellement conduire à des inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe ou à des phénomènes de décharges électriques sur des pointes.

L'exploitation industrielle des propriétés des films DLC n'est possible que grâce à l'utilisation de cette technique PECVD, qui permet de réaliser des pièces en quantité importantes [61]. On peut citer, ici, l'exemple du partenaire industriel de ce travail, la société HEF située à Andrézieux-Bouthéon (42) qui utilise cette technique pour l'élaboration des films DLC commercialisés [62] et avec qui nous avons comparé les propriétés des couches élaborées, comme nous le verrons dans le chapitre 3.

II.2. Dépôt par voie physique (PVD)

Les techniques de dépôt par voie physique sont nombreuses. Le point commun de ces méthodes est l'obtention de films de DLC par condensation d'un faisceau carboné ou hydrocarboné (le plus souvent ionique). Le procédé physique réside, ici, dans la formation de liaisons tétraédriques par impact des ions ou atomes de carbone sur le film en croissance. Les premiers dépôts de DLC ont été réalisés par un procédé par faisceau d'ions [63]. On peut différencier 4 méthodes de dépôt selon le procédé utilisé pour générer le faisceau ionique ou atomique. La génération de ces faisceaux peut se faire à l'aide d'un canon à ions, d'une décharge électrique, par pulvérisation ou encore par ablation laser. Le dépôt de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde étant l'objet principal de cette thèse, nous avons choisi de diviser le paragraphe concernant l'ablation laser en deux parties : une première partie est consacrée aux procédés de dépôts utilisant des lasers de durée d'impulsion nanoseconde et une seconde partie est réservée aux dépôts par PLD avec des lasers de durée d'impulsion ultra-courtes (femtosecondes). Avant de détailler ces deux procédés, nous allons présenter les procédés de dépôt par faisceau d'ions, par arc cathodique et par pulvérisation.

II.2.1. Dépôts par faisceau d'ions (sélectionnés en masse)

Un faisceau d'ions monoénergétiques est obtenu par sélection en masse d'un faisceau d'ions (*Mass Selected Ion Beam*, MSIB) qui est ensuite focalisé sur le substrat de manière à produire un film de ta-C, comme représenté sur la figure 1.6..

Les avantages de cette technique sont multiples, en particulier, la nature et l'énergie des espèces peuvent être parfaitement contrôlées, atout majeur pour le dépôt de DLC [64-66]. Cependant la faible vitesse de dépôt ($1.10^{-4} \text{ nm.s}^{-1}$), le coût élevé et la taille du dispositif expérimental [5], rendent cette méthode peu attractive.

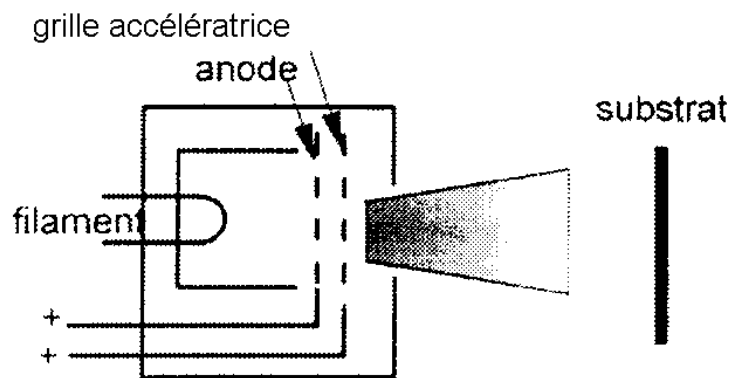


Figure 1.6. : Représentation schématique du procédé de dépôt par faisceau d'ions [5]

II.2.2. Dépôts par arc cathodique

Le dépôt par arc cathodique sous vide (*Cathodic Vacuum Arc*, CVA) est un procédé, peu utilisé dans l'industrie, par décharge de forte intensité ($> 40 \text{ A}$) et basse tension ($< 30 \text{ V}$) qui permet d'obtenir une source plasma (continue ou pulsée) d'espèces carbonées permettant l'élaboration de films denses de carbone. L'arc est amorcé à partir d'une cathode de graphite sous une pression de 10 Pa . Cette méthode peut être utilisée pour une large gamme de matériaux conducteurs. L'énergie des ions formant le plasma et la fraction d'espèces chargées varient d'un matériau à un autre.

Dans le cas du carbone, le plasma est composé à 70% d'espèces ionisées et a une densité de 10^{13} cm^{-3} [5] et parmi ces espèces chargées, 96 à 98% d'entre elles sont des ions carbone monochargés (C^+) [3]. Le faisceau ionique est de taille relativement petite, de l'ordre

de 1 à 10 μm au niveau du substrat, contient des microparticules ainsi que des espèces dans des états d'ionisation différents. Les particules constituant ce faisceau peuvent alors être filtrées par passage du plasma le long d'un filtre magnétique torique de façon par ailleurs à augmenter l'ionisation du plasma.

Cette technique, reportée sur la figure 1.7., est alors connue sous le nom de *Filtered Cathodic Vacuum Arc* (FCVA) [6, 10, 41, 55-50, 67-69]. L'énergie moyenne des ions du plasma est de 10 à 30 eV en fonction de l'intensité de l'arc. De manière à augmenter l'énergie des ions incidents à la surface du substrat, le substrat peut être polarisé [5]. Ainsi, par exemple, Shi et al. [22] obtiennent des films de ta-C avec un taux de carbones hybridés sp^3 de 87,5 % pour des énergies d'ions de l'ordre de 95 eV. Cette dernière technique est utilisée industriellement en raison de sa vitesse de dépôt relativement importante (1 nm.s^{-1}) et de son faible coût de fonctionnement. Dans le cas du carbone, le faisceau créé à la surface de la cathode a tendance à rester positionné au même endroit et donc à creuser la cible et à déstabiliser l'arc initié. Pour palier ce problème, un champ magnétique est souvent appliqué dans la région de la cathode afin de déplacer le spot à la surface [3, 70].

Des variantes à ce procédé de dépôt par arc cathodique filtré existent. Nous pouvons citer, par exemple, Chua et al. [71] qui réalisent des essais de dépôt de ta-C par FCVA avec confinement magnétique. Ils appliquent à la sortie d'un filtre magnétique en forme de S un champ magnétique afin de focaliser ou dé-focaliser le plasma collecté à la surface d'un substrat.

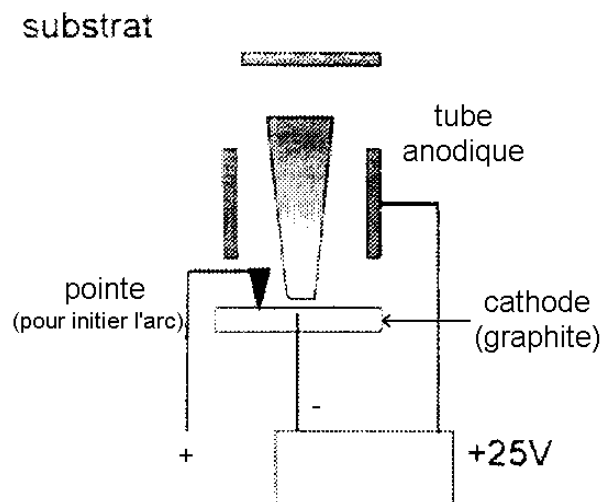


Figure 1.7. : Représentation schématique du procédé de dépôt par arc cathodique [5]

II.2.3. Dépôts par pulvérisation

Le dépôt de DLC par pulvérisation (*Sputtering*) est le procédé PVD le plus répandu industriellement. Les formes les plus utilisées sont l'évaporation continue ou radio-fréquence d'une électrode de graphite par un plasma d'argon. La figure 1.8. présente un schéma du procédé. Cuomo et al. [72] montrent que les films déposés par évaporation « classique » (faisceau d'électrons) ont un caractère relativement graphitique (96 % sp^2).

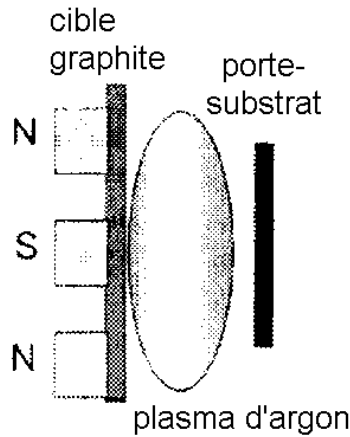


Figure 1.8. : Représentation schématique du procédé de dépôt par évaporation [5]

De façon à augmenter le taux d'évaporation du graphite, l'évaporation assistée par magnétron (*Magnetron Sputter Deposition*) est souvent choisie [53, 73, 74], elle permet aussi d'augmenter l'ionisation du plasma créé et d'aider à la formation de liaisons sp^3 . Il existe d'autres variantes telles que l'évaporation réactive (*Reactive Sputtering*) qui permet d'élaborer des couches a-C:H grâce à l'utilisation d'un plasma d'argon et d'un plasma d'hydrogène ou de méthane [75].

Le procédé d'évaporation est préféré aux méthodes CVD pour les applications industrielles en raison de ses nombreuses variantes, de sa large gamme d'utilisation et de son adaptation aisée aux dimensions industrielles. Un désavantage de cette technique est la proportion relativement faible des espèces ionisées par rapport aux espèces neutres ce qui ne permet pas de conduire aux films DLC les plus durs [5]. Schwan et al. ont développé une technique d'évaporation pour réaliser des films a-C avec une grande proportion de liaisons sp^3 mais au détriment de la vitesse de croissance [73]. Il s'agit d'une méthode qui associe l'évaporation assistée par magnétron et le bombardement des films en croissance par un

faisceau d'ions énergétiques Ar^+ afin de densifier les dépôts et convertir des liaisons sp^2 en liaisons sp^3 .

II.2.4. Dépôt par ablation laser

L'ablation laser (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [1, 9-15, 18, 19, 23, 24, 26, 29, 36-39, 54, 56, 76-82]. Celui-ci contient une grande variété d'espèces chimiques [1, 54, 65].

Cette technique, connue depuis plus de 20 ans, a prouvé toute son efficacité concernant le dépôt d'une large variété de matériaux [83]. Les avantages de la PLD sont multiples. C'est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température aux matériaux durs [83]. La pureté des dépôts ne dépend, dans ce cas, que de la pureté de la cible utilisée. Le principal avantage de cette technique est le dépôt à température ambiante permettant ainsi le revêtement sur tout type de substrats allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères [83]. Une des applications très prometteuses du procédé d'ablation laser est la production de films DLC résistant à l'usure [23].

Les lasers utilisés délivrent généralement des impulsions courtes de durée nanoseconde (10^{-9} s) ou ultra-courtes de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes (10^{-15} s, parfois qualifiées de sub-picosecondes). Puisque la présente étude s'intéresse au procédé d'ablation laser utilisant une source de durée d'impulsion femtoseconde, nous avons séparé ce paragraphe, en deux catégories, en fonction de la durée des impulsions du laser utilisé.

II.2.4.1. PLD avec des lasers de durée d'impulsion nanoseconde

Les lasers de durée d'impulsion nanoseconde sont comparés le plus souvent aux lasers de type Ti : saphir de durée d'impulsion femtoseconde en raison de leur durée d'impulsion mais surtout des caractéristiques mêmes de l'interaction laser-matière qui en découle. En effet, la « zone thermiquement affectée » (ZAT) par les impulsions nanosecondes lors de l'interaction laser-matière est très supérieure à celle obtenue en mode femtoseconde [84].

Les caractéristiques différentes de l'interaction laser-matière dans le cas du graphite [85] rendent facilement compte du fait que les couches de carbone déposées avec les lasers de durée d'impulsion femtoseconde ont des propriétés qui diffèrent de celles déposées en mode nanoseconde. Un des objectifs de ce travail est de montrer l'intérêt de l'utilisation d'un laser de durée d'impulsion femtoseconde pour le dépôt de couches minces de carbone.

La microstructure et, par conséquent, les propriétés des films DLC dépendent beaucoup des conditions de dépôt. Ces propriétés dépendent aussi du taux d'hybridation du carbone sp^2 (graphite pur) / sp^3 (diamant pur). Un paramètre d'importance majeure dans les synthèses par PLD est l'intensité laser ($W.cm^{-2}$) qui peut être encore exprimée par la fluence laser ($J.cm^{-2}$).

Le tableau 1.2. présente une sélection représentative de la diversité des travaux réalisés par PLD à l'aide d'un laser de durée d'impulsion nanoseconde. Les travaux utilisant des lasers de durée d'impulsion picoseconde y sont également reportés. Le terme « distance » fait référence à la distance entre la cible et le substrat et le terme « E_c » à l'énergie cinétique des ions du panache plasma.

Laser	Durée d'impulsion τ	Fluence laser (J.cm ⁻²)	Substrat	Distance (cm)	Epaisseur	sp ³ (%)	E _c (eV)	Réf.
Nd : YAG Mode-locked $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, 76 MHz	60 ps	1,4	Si	14-17				[78]
Nd : YAG, $\lambda = 532 \text{ nm}$, 1300 Hz	100 ps	0,15	Si (100)			76 max.		[77]
excimère ArF, $\lambda = 193 \text{ nm}$, 10 Hz	20 ns	5-10	Si (100)		200 nm	76		[77]
excimère ArF, $\lambda = 193 \text{ nm}$	20 ns	2-8	Si (001) <i>n ou p</i>	4,8-7,3	70-200 nm	73	90	[54]
Nd : YAG Q-Switch, 10 Hz	15 ns	7500	Si		0,1-2,0 μm	75		[9]
Nd : YAG Q-Switch, $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, 10 Hz	10 ns	5000	Si, Ge, ZnS, Cu, SiO ₂ , ...		5 μm	75		[24]
excimère KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$, 10 Hz	12 ns	1-72	Si (100)	4	200 nm	60	100-200	[82]
excimère KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$, 10 Hz	17 ns	10-5000	Si (100), Mo, ZnS, Al ₂ O ₃ , WC, TiAl-6V	2,8-3,4	20-570 nm	élevé	100-300	[1]
excimère KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$, 10 Hz	17 ns	5-17	Acier 440C	3		élevé	400 et 1500	[76]
excimère KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$, 10 Hz	20 ns	0,5-35	Si (100)		210 nm	84	120-175	[29]
Nd : YAG Q-Switch, $\lambda = 355 \text{ nm}$, 5 Hz	quelques ns	6-20	Si <i>p</i> (100)		400-600 nm			[18]
excimère KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$, 5 Hz	30 ns	0,7-3,1	Si, NaCl, silice fondue,...	5,5	1000 Å	70-85		[7]
Nd : YAG Q-Switch, $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, 10 kHz	120 ns	70	Si	14-17				[78]

Tableau 1.2. : Résultats concernant les couches de carbone obtenues par ablation laser nanoseconde et picoseconde classés par ordre croissant de durée d'impulsion.

Selon Voevodin et al. [23], la majorité des travaux réalisés avec des impulsions nanosecondes fait appel à des lasers Néodyme : Yttrium Aluminium Grenat (Nd : YAG) émettant à une longueur d'onde de 1064 nm [24, 79]. De nombreuses équipes utilisent également des lasers excimères émettant à de plus courtes longueurs d'onde (193 et 248 nm) en raison de la plus grande énergie des photons émis [1, 7, 19, 29, 54, 76, 77]. Les facteurs influençant fortement la structure chimique des dépôts sont la fluence laser ou la densité de puissance et la longueur d'onde du laser utilisé lors de la synthèse.

En effet, ces deux paramètres modifient l'énergie cinétique des espèces carbonées éjectées. Une courte longueur d'onde du laser utilisé correspond à des photons émis possédant une énergie cinétique élevée. Par conséquent, la quantité d'énergie absorbée par la cible est plus importante que celle dans le cas des lasers émettant à des longueurs d'onde supérieures. L'énergie des espèces éjectées formant le panache de matière est alors plus élevée. D'une manière plus générale, ces espèces ont des énergies analogues à celles des espèces créées par arc cathodique ou par faisceau d'ions sélectionnés en masse c'est-à-dire de l'ordre de quelques centaines d'électron-Volts (eV) [1, 29, 54, 76, 82]. Rappelons que cette gamme d'énergie semble optimale pour le dépôt de DLC possédant une forte proportion d'atomes hybridés sp^3 [54]. Cependant, il existe un autre type d'espèces éjectées, beaucoup plus lentes, que l'on nomme escarbilles et dont l'origine n'est pas encore totalement définie [83].

L'inconvénient majeur du procédé de dépôt par PLD est l'existence de ces particules de taille micronique éjectées lors de l'interaction laser-cible. Ces particules viennent par la suite « se coller » en surface du substrat et modifier ainsi l'état de surface du matériau déposé. Ces agrégats d'atomes, de diamètre de l'ordre de 1-10 μm [86], se déposent à la surface des revêtements ce qui peut entraîner des états de surface très rugueux et provoquer une détérioration des propriétés mécaniques selon la fluence laser utilisée. Une des solutions les plus efficaces pour déposer des films de DLC de bonne qualité est l'utilisation de lasers avec des faibles longueurs d'onde (193 et 248 nm) et des fluences laser pas trop élevées afin de limiter la production des particules éjectées de la cible au cours de l'interaction laser-matière [23, 83, 86].

La plupart des synthèses de films de DLC sont effectuées sur des substrats à température ambiante (25°C) ce qui constitue un avantage majeur par rapport aux autres techniques. La vitesse de dépôt est de l'ordre de 0,01 nm par impulsion laser pour une fréquence de répétition de 10 Hz [23, 37] ce qui n'est pas très élevé par rapport aux autres procédés mais cette technique de dépôt est la seule technique possédant une vitesse de dépôt instantanée très élevée (1000 nm.s⁻¹) [83]. Un inconvénient est cependant la difficulté à

déposer des films homogènes sur des substrats de grandes dimensions ; en effet, il s'agit d'un procédé très directif dépendant essentiellement de la taille et de la structure du panache de matière éjectée.

Le pourcentage d'atomes de carbone hybridés sp^3 est une caractéristique importante des films de DLC. Ce taux d'hybridation peut atteindre 85 à 95 % en PLD nanoseconde [7, 23]. En outre, ce procédé permet d'obtenir des couches minces de carbone exemptes d'atomes d'hydrogène (0,01-0,1 % atomique) et possédant une dureté de 40-80 GPa [37]. En outre, comme il a déjà été présenté au paragraphe I.2.3., les films de DLC élaborés par PLD montrent de très importantes contraintes résiduelles. Le procédé de dépôt par PLD permet d'obtenir une diversité de dépôts ayant une bonne adhérence [83]. Cependant, dans le cas des couches minces de carbone, les contraintes résiduelles importantes des films détériorent cette adhérence. Les coefficients d'usure des films de DLC obtenus par PLD sont dans la gamme 10^{-9} - 10^{-8} $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ce qui classe ce type de matériau dans la catégorie des bons lubrifiants solides [37]. Concernant les coefficients de frottement, ils sont faibles et de l'ordre de 0,1 [83].

Il existe également des procédés de dépôt de DLC par ablation laser assistée. On peut citer la PLD avec polarisation du substrat [7, 23], sous atmosphère gazeuse (H_2) [7], assisté par champ magnétique [87] ou encore la PLD assisté par plasma auxiliaire (créé à l'aide d'un anneau capacitif situé à mi-chemin entre la cible et le substrat) [7].

Plus récemment, Minami et al. [88] ont comparé le dépôt par ablation laser guidée magnétiquement (MGPLD, *Magnetically Guided Pulsed Laser Deposition*) avec la PLD « conventionnelle ». Un champ magnétique incurvé est appliqué afin de guider le plasma jusqu'au substrat tout en éliminant les espèces neutres le composant. Les dépôts réalisés par collection des ions du plasma montrent :

- un taux d'hybridation sp^3 supérieur (38 %) par rapport à l'ablation laser sans guidage magnétique (27 %)
- une réduction notable du nombre de particules de taille microscopique.

Une autre variante au procédé de dépôt par ablation laser concerne l'utilisation de lasers de durée d'impulsion beaucoup plus brève, les lasers femtosecondes.

II.2.4.2. PLD avec des lasers de durée d'impulsion femtoseconde

La technique de génération d'impulsions ultra-courtes dans le domaine femtoseconde est relativement récente puisque les premières sources lasers ont été mises au point au début des années 80. L'apparition de sources femtosecondes utilisant des solides comme milieu actif (cristaux de saphir dopés au titane) en 1990 fut une évolution essentielle pour les différentes applications potentielles dans les domaines de la physique, de la chimie ou encore de la biologie. La mise en œuvre de telles sources implique des appareillages et des méthodes de travail très spécifiques. De plus, la maîtrise de la source est délicate et essentielle même si ces systèmes tendent à devenir de plus en plus fiables et si les procédures de réglages et d'optimisation se simplifient grandement.

Le procédé de dépôt de couches minces par ablation laser femtoseconde est une technique relativement récente et actuellement en plein développement. Cette technique émergente est par ailleurs peu utilisée pour des dépôts autres que les DLC, exceptés pour les nitrures (CN, TiN, BN) [89, 90] et les oxydes de zinc (ZnO) [91]. La littérature est relativement peu abondante concernant le dépôt de couches minces de DLC par ablation par laser de durée impulsion femtoseconde (*Femtosecond Pulsed Laser Deposition*) comparée à celle avec des lasers de durée d'impulsion nanoseconde.

Le tableau 1.3. présente une liste exhaustive des couches minces de DLC élaborées par PLD à l'aide d'un laser de durée d'impulsion femtoseconde. Ces études sont réalisées soit à l'aide d'un laser Ti : saphir émettant, à une longueur d'onde de 800nm, des impulsions de durée 100 à 150 fs [13, 14, 92, 93] soit à l'aide d'un laser KrF émettant, à une longueur d'onde de 248 nm, des impulsions d'une durée de l'ordre de 500 fs [15]. Elles aboutissent toutes à l'élaboration de carbone amorphe possédant une proportion d'atomes de carbone hybridés sp^3 variant de 40 à 60 %. Par ailleurs, les dépôts réalisés par PLD femtoseconde montrent une inertie chimique et des propriétés optiques remarquables (transparence optique dans le visible, le proche infra-rouge voire même l'ultra-violet) [13, 15, 92]. Yao et al. rapportent également des propriétés mécaniques remarquables : une micro-dureté de l'ordre de 40-55 GPa [15].

Laser	Durée d'impulsion τ	Fluence laser (J.cm ⁻²)	Substrat	Distance (cm)	Epaisseur	sp ³ (%)	E _c (eV)	Réf.
Ti : saphir, $\lambda = 780$ nm, 10 Hz	100 fs	30-600	Si, SiO ₂	4	85- 150 nm	60-50	250 et 3500	[13]
Ti : saphir, 1 kHz	120 fs	0,1-30	Si	3,1-8,5	20 nm- 18 μ m	40-50	100 et 400	[14]
Ti : saphir, $\lambda = 790$ nm	130 fs	3000	Si (100)	3,0	200 nm	41		[92]
Ti : saphir, $\lambda = 800$ nm, 1 kHz	170 fs	0,5	Si (100)	3	400 Å	50	100 et 2000	[93]
excimère KrF, $\lambda = 248$ nm, 5 Hz	500 fs	1-5	Si	2-10	500 nm	élevé	300- 600	[15]

Tableau 1.3. : Résultats concernant les couches minces de carbone amorphe obtenues par ablation laser femtoseconde

Banks et al. [14] obtiennent des films de DLC d'épaisseurs très supérieures (3-5 μ m) à celles obtenues à l'aide de lasers de durée d'impulsion nanoseconde (1-2 μ m) sur des substrats silicium sans délamination ni recuit. Les contraintes intrinsèques résultant de la croissance des films semblent donc très différentes lors de l'utilisation de lasers de durée d'impulsion femtoseconde. Nous reviendrons en détail sur ces observations dans le chapitre 3, concernant nos dépôts.

L'un des intérêt de l'utilisation d'un laser de durée d'impulsion femtoseconde réside notamment dans la distribution énergétique des espèces du panache plasma. L'ablation laser en régime femtoseconde a la particularité de présenter deux composantes de vitesse différentes de l'ordre respectivement de quelques dizaines et de quelques centaines d'eV [13,

14, 93]. La présence d'une contribution ionique de haute énergie est susceptible de jouer un rôle important dans les mécanismes d'adhésion.

Lors de l'utilisation d'un laser de durée d'impulsion femtoseconde, les particules de taille micronique semblent être de plus petite taille et surtout moins nombreuses que lors de l'utilisation d'un laser de durée d'impulsion nanoseconde [13, 93]. A notre connaissance, seuls Banks et al. [14] n'observent aucune particule à la surface des dépôts de faible épaisseur (20-250 nm). Cependant, pour des épaisseurs plus importantes (> 300 nm), la présence de ces particules est mise en évidence au microscope électronique à balayage.

Okoshi et al. [92] produisent des couches minces de carbone à partir d'une cible d'acétone gazeux (refroidi à l'azote liquide) afin de pouvoir décomposer chimiquement ce précurseur. En effet, les lasers impulsionnels, émettant dans le domaine du proche infra-rouge des impulsions de durée ultra-courte (femtoseconde), permettent la décomposition de molécules en phase condensée grâce à un processus multiphotonique (qui a lieu dans le cas de faisceaux laser de haute énergie). L'utilisation de telles cibles permet encore d'élargir le choix des matériaux cibles utilisés en PLD.

III. Applications

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre les nombreuses propriétés que possédaient les couches minces de DLC. Dans cette dernière partie, nous allons revenir plus en détail sur les applications potentielles et éprouvées des DLC.

III.1. Applications dans le domaine de l'optique

De par leur bonne transmission, en particulier, dans l'infrarouge, les revêtements carbonés peuvent être utilisés en tant que couches anti-réflexion des optiques de germanium et sur les cellules solaires en silicium [94]. Les dépôts de DLC élaborés sur germanium, commercialisés de nos jours, montrent une transmittance de 95 % à la longueur d'onde de 950 nm (proche infrarouge). La perte de transmission est en partie due au décalage d'indice de réfraction entre le film et le substrat et à l'absorption du dépôt lui-même. Une autre application possible des films de DLC est la protection d'optiques contre les agressions chimiques et / ou mécaniques. Nous pouvons, par exemple, citer la protection des fenêtres en sulfure de zinc contre les dommages causés par la pluie. Dans ce cas, la couche de DLC est déposée en multicouches avec GeC, la dernière couche étant le plus souvent un film carboné qui, dans ce cas, permet la relaxation des contraintes. Cette structure a résisté aux tests d'érosion pour un mélange sable / eau. Plus récemment, les DLC ont été déposés à la surface d'un revêtement en phosphate de bore pour résister à l'érosion de la pluie [94]. Par ailleurs, nous pouvons également citer la protection des miroirs en aluminium contre la détérioration de leur performance optique [94]. Seuls les revêtements de protection en DLC permettent une telle fonctionnalité car ils ne causent pas de perte de réflectivité au cours de l'utilisation.

Les films DLC ont également été récemment proposés pour la conversion photothermique de l'énergie solaire [94]. Une seule couche de DLC donnerait une meilleure efficacité par rapport à des revêtements de silicium ou germanium déposés sur aluminium en raison de la grande capacité d'absorption des films de DLC dans le domaine visible et de leur forte réflectivité dans le domaine de l'infrarouge.

Enfin, pour conclure ce paragraphe sur les applications optiques, nous pouvons citer l'application des DLC en tant que protection des lunettes solaires contre les rayures [4, 95]. En effet, la faible température de substrat (température ambiante) que nécessite le dépôt des films de DLC permet le revêtement de pièces plastiques (polycarbonate).

III.2. Applications dans le domaine de la microélectronique

Parmi les applications potentielles des films minces de carbone amorphe en électronique, nous pouvons citer les transistors à effet de champ. Les DLC ont été de bons candidats en raison de leur meilleure stabilité électronique que les matériaux classiques constituant ces transistors. Leur rendement est cependant médiocre et ils sont par conséquent très peu utilisés [5].

L'application potentielle la plus commune concerne les écrans plats à émission de champ. Le DLC est utilisé en raison de ses bonnes propriétés émissives et de sa stabilité chimique et physique, de sa capacité à résister aux pollutions, par exemple par le soufre, et enfin de son faible taux de pulvérisation. Un avantage supplémentaire est par ailleurs la non-nécessité de chauffer les pièces à revêtir et donc un moindre coût de production. Les nanotubes de carbone [96-98] sont des concurrents pour l'émission de champ car ils peuvent conduire de très grandes densités de courant émises si nécessaire [5].

III.3. Applications mécaniques

La plus connue des applications mécaniques des DLC est le revêtement des lames de rasoir de Gillette Mach 3[®] [4]. Les couches minces de carbone amorphe sont également utilisées pour protéger les pièces des rayures, de l'usure et des attaques chimiques. Une grande variété d'objets métalliques allant des larges feuilles aux outils de coupe ou aux machines-outils a été protégée par ce type de dépôt. En raison de leur caractère hydrophobe et de leur faible coefficient de frottement, de nombreuses pièces de moteurs automobiles, par exemple les injecteurs des moteurs à rampe commune, ont déjà été revêtues. En outre, les

revêtements de DLC peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, pour la protection des têtes de lecture, des disques durs, des disques optiques ou encore des fibres optiques. Les DLC déposés sur les têtes de lecture et sur les systèmes de stockage de données sont utilisés pour leur propriété d'anti-corrosion et leur résistance à l'usure et aux rayures. A l'heure actuelle, les couches de carbone n'ont pas de concurrence notable dans cette application. Par ailleurs, les films minces de carbone amorphe sont actuellement étudiés pour leur potentielle utilisation dans les MEMs (*MicroElectronic Mechanicals*) [5, 53, 99, 100].

III.4. Applications biomédicales

Dans le domaine biomédical, le carbone est largement utilisé au cours de ces vingt dernières années [46]. Les revêtements de DLC sont utilisés dans deux domaines biologiques majeurs : les implants directement en contact avec le sang et ceux relatifs aux surfaces articulaires en frottement.

Des implants cardiovasculaires revêtus de DLC tels que les valves cardiaques artificielles ou les stents sont déjà disponibles commercialement [101].

Divers implants tels que les lentilles oculaires, les prothèses articulaires de hanche, de genou, d'épaule ou encore de cheville trouvent dans les revêtements DLC un bénéfice avéré, par exemple, une rigidité supplémentaire des pièces en polymères, une activité antibactérienne, une augmentation de l'indice de réfraction, une protection UV dans le cas des prothèses ophtalmiques et surtout une résistance à l'usure et une diminution de la corrosion [45, 48]. Il est également possible d'utiliser les films de DLC pour réduire la formation d'ions métalliques, à partir des implants métalliques, dans le corps humain. Ces espèces chimiques, principalement issues du nickel, sont, en effet, les allergènes de contact les plus répandus.

Les couches minces de carbone amorphe ont été largement étudiées du point de vue de leur biocompatibilité et de leurs réactions tissulaires ou sanguines [45, 46, 48, 49, 101, 102]. Cependant, ces nombreuses études ont été réalisées *in vitro*, seules quelques unes ont tenté d'implanter des surfaces recouvertes de DLC sur des moutons ou des lapins [46, 103]. On recense plusieurs études [41, 42, 103, 104] directement en relation avec l'objectif de cette thèse à savoir l'élaboration de revêtements de DLC répondant aux normes du domaine biomédical pour les implants articulaires (prothèses de hanche). Sur la base de tests *in vitro* et

in vivo, les couches minces de DLC vérifient effectivement la biocompatibilité avec le corps humain [103]. En outre, des tests sur simulateur de marche ont également montré une forte diminution du taux d'usure du couple tête fémorale (AISI 316L) revêtue de DLC / cupule en polyéthylène à très haut poids moléculaire. Le volume d'usure obtenu (de l'ordre de $10 \pm 5 \text{ mm}^3$) après 2 millions de cycle est du même ordre de grandeur que celui obtenu avec une tête fémorale constituée de zircone [103]. Il ressort que, parmi les matériaux utilisés pour les implants articulaires (acier AISI 316L, alliages Ti-6Al-4V et CoCr, ...), l'acier inoxydable AISI 316L est le matériau le plus adapté pour recevoir un revêtement de DLC (meilleure adhérence) et apporter un bénéfice avéré au niveau des surfaces articulaires [41, 42, 104].

Les films de DLC ont également été étudiés pour la protection et la rigidification des surfaces des produits polymères utilisés en milieu médical. Ces couches minces donnent une rigidité supplémentaire aux plastiques utilisés et une activité antibactérienne (limitation et prévention de la multiplication des micro-organismes) [46].

Il reste cependant encore un long chemin à parcourir en terme de contrôles *in vivo*, sur des modèles animal, afin de déterminer la stabilité des films carbonés sur des moyennes et longues durées [43].

Conclusion

La grande diversité des couches minces de carbone (DLC) au niveau de leur composition et de leurs propriétés a été exposée dans la première partie de ce chapitre. Les méthodes d'élaboration les plus couramment employées pour l'élaboration de ce type de revêtement ont ensuite été listées puis détaillées. Le procédé de dépôt par voie chimique assisté par plasma (PECVD) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD) font partie des procédés industriels usuels en raison de leurs multiples avantages. Le procédé de dépôt par ablation laser (nanoseconde et femtoseconde) a été présenté en détails et les propriétés des couches obtenues ont été examinées. Nous avons enfin réalisé une revue des applications potentielles, nombreuses et variées, des films de DLC.

Références bibliographiques :

- [1] C. Germain, « Etude du panache créé lors de l'interaction entre le faisceau d'un laser U.V. et une cible de carbone. Application à la réalisation de couches minces. », Thèse, Université de Limoges, (1993), 237 pages.
- [2] J. Fontaine, « Elaboration, caractérisation et tribologie de couches minces DLC (Diamond-like carbon) pour la lubrification des mécanismes spatiaux », Thèse, Ecole Centrale de Lyon, (2000), 93 pages.
- [3] D.R. McKenzie, « Tetrahedral bonding in amorphous carbon », Rep. Prog. Phys. **59** (1996), p 1611-1664.
- [4] A. Grill, « Diamond-like carbon : state of the art », Diamond Relat. Mater. **8** (1999), p 428-434.
- [5] J. Robertson, « Diamond-like amorphous carbon », Mater. Sci. Eng. R **37** (4-6) (2002), p 129-281.
- [6] K.B.K. Teo, A.C. Ferrari, G. Fanchini, S.E. Rodil, J. Yuan, J.T.H. Tsai, E. Laurenti, A. Tagliaferro, J. Robertson and W.I. Milne, « Highest optical gap tetrahedral amorphous carbon », Diamond Relat. Mater. **11** (2002), p 1086-1090.
- [7] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu and R.W. Collins, « Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films », J. Appl. Phys. **71** (11) (1992), p 5675-5684.
- [8] G. Fedosenko, D. Korsek, J. Engemann, D. Lyebiedyev and H.C. Scheer, « Investigation of diamond-like carbon films synthesized by multi-jet hollow cathode rf plasma source », Thin Solid Films **406** (2002), p 275-281.
- [9] F. Davanloo, E.M. Juengerman, D.R. Jander, T.J. Lee and C.B. Collins, « Amorphous diamond films produced by a laser plasma source », J. Appl. Phys. **67** (4) (1990), p 2081-2087.
- [10] M. Chhowalla, J. Robertson, C.W. Chen, S.R.P. Silva, C.A. Davis, G.A.J. Amaratunga, and W.I. Milne, « Influence of ion energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films », J. Appl. Phys. **81** (1) (1997), p 139-145.
- [11] C. Oppedisano and A. Tagliaferro, « Relationship between sp^2 carbon content and E_{04} optical gap in amorphous carbon-based materials », Appl. Phys. Lett. **75** (23) (1999), p 3650-3652.

- [12] C. Godet, N.M.J. Conway, J.E. Bourée, K. Bouamra, A. Grosman and C. Ortege, « Structural and electronic properties of electron cyclotron resonance plasma deposited hydrogenated amorphous carbon and carbon nitride films », *J. Appl. Phys.* **91** (7) (2002), p 4154-4162.
- [13] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta and P.P. Pronko, « High intensity femtosecond laser deposition of diamond-like carbon thin films », *J. Appl. Phys.* **86** (4) (1999), p 2281-2280.
- [14] P.S. Banks, L. Dinh, B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Komashko, A.M. Rubenchik, M.D. Perry and W. McLean, « Short-pulse laser deposition of diamond-like carbon thin films », *Appl. Phys. A* **69** [Suppl.] (1999), S347-S353.
- [15] D.-S. Yao, J.-R. Liu, L.-G. Wang, C.-X. Yu and R.-J. Zhan, « Deposition of diamond-like carbon films with femtosecond KrF laser pulses », *Chin. Phys. Lett.* **17** (7) (2000), p 540-541.
- [16] G.A.J. Amaratunga, D.E. Segal and D.R. McKenzie, « Amorphous diamond-Si semiconductor heterojunctions », *Appl. Phys. Lett.* **59** (1) (1991), p 69-71.
- [17] A. Grill, « Electrical and optical properties of diamond-like carbon », *Thin Solid Films* **355-356** (1999), p189-193.
- [18] K.-S. Shim, S.-M. Kim, S.H. Bae, S.Y. Lee, H.-S. Jung and H.-H. Park, « Fabrication and characterization of diamond-like carbon thin films by pulsed laser deposition », *Appl. Surf. Sci.* **154-155** (2000), p 482-484.
- [19] M.N. Séméria, J. Baylet, B. Montmayeul, C. Germain, B. Angleraud and A. Catherinot, « Carbon FED requirements – application to a PLD carbon cathode », *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999), p 801-804.
- [20] K. Vercammen, H. Haefke, Y. Gerbig, A. Van Hulsel, E. Pflüger and J. Meneve, « A comparative study of state-of-the-art diamond-like carbon films », *Surf. Coat. Technol.* **133-134** (2000), p 466-472.
- [21] P.C. Kelires, « Intrinsic stress and local rigidity in tetrahedral amorphous carbon », *Phys. Rev. B* **62** (23) (2000), p 15686-15694.
- [22] Shi Xu, D. Flynn, B.K. Tay, S. Praver, K.W. Nugent, S.R.P. Silva, Y. Lifshitz and W.I. Milne, « Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high sp^3 fraction deposited using a filtered cathodic arc », *Philos. Mag. B* **76** (3) (1997), p 351-361.
- [23] A.A.Voevodin and M.S. Donley, « Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition : a critical review », *Surf. Coat. Technol.* **82** (1996), p 199-213.

- [24] C.B. Collins, F. Davanloo, D.R. Jander, T.J. Lee, H. Park and J.H. You, « Microstructure of amorphous diamond films », *J. Appl. Phys.* **69** (11) (1991), p 7862-7870.
- [25] E. Martínez, J.L. Andújar, M.C. Polo, J. Esteve, J. Robertson and W.I. Milne, « Study of the mechanical properties of tetrahedral amorphous carbon films by nanoindentation and nanowear measurements », *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001), p 145-152.
- [26] M. Bonelli, C. Casiraghi, A. Miotello, P. Mosaner and P.M. Ossi, « Spectroscopic characterisation of DLC films deposited on polycarbonate by pulsed laser deposition », *Surf. Coat. Technol.* **151-152** (2002), p 303-307.
- [27] T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, « High compressive stress in nanocrystalline diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition », *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001), p 352-357.
- [28] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson and W.I. Milne, « Is stress necessary to stabilise sp^3 bonding in diamond-like carbon ? », *Diamond Relat. Mater.* **11** (2002), p 994-999.
- [29] M. Bonelli, A.P. Fioravanti, A. Miotello and P.M. Ossi, « Structural and mechanical properties of ta-C films grown by pulsed laser deposition », *Europhys. Lett.* **50** (4) (2000), p 501-506.
- [30] A.B. Vladimirov, I. Sh. Trakhtenberg, A.P. Rubshtein, S.A. Plotnikov, O.M. Bakunin, L.G. Korshunov and E.V. Kuzmina, « The effect of substrate and DLC morphology on the tribological properties coating », *Diamond Relat. Mater.* **9** (2000), p 838-842.
- [31] J. Jiang and R.D. Arnell, « The effect of substrate surface roughness on the wear of DLC coatings », *Wear* **239** (2000), p 1-9.
- [32] A. Grill, « Review of the tribology of diamond-like carbon », *Wear* **168** (1993), p 143-153.
- [33] A. Erdemir and C. Donnet. *Modern Tribology Handbook*. « Tribology of diamond, diamond-like carbon, and related films », Vol. 2, Chpt 24. BOCA RATON : B. Bhushan, CRC Press LLC. 2000. p 871.
- [34] W. Zhang, A. Tanaka, K. Wazumi and Y. Koga, « Effect of environment on friction and wear properties of diamond-like carbon film », *Thin Solid Films* **413** (2002), p104-109.
- [35] J. Andersson, R.A. Erck and A. Erdemir, « Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres », *Wear* **254** (2003), p 1070-1075.
- [36] A.A. Voevodin, A.W. Phelps, J.S. Zabinski and M.S. Donley, « Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon », *Diamond Relat. Mater.* **5** (1996), p 1264-1269.

- [37] A.A. Voevodin, M.S. Donley and J.S. Zabinski, « Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings : a review », *Surf. Coat. Technol.* **92** (1997), p 42-49.
- [38] A.A. Voevodin, M.S. Donley, J.S. Zabinski and J.E. Bultman, « Mechanical and tribological properties of diamond-like carbon coatings prepared by pulsed laser deposition », *Surf. Coat. Technol.* **76-77** (1995), p 534-539.
- [39] J.M. Lackner, C. Stotter, W. Waldhauser, R. Ebner, W. Lenz and M. Beutl, « Pulsed laser deposition of diamond-like carbon coatings for industrial tribological applications », *Surf. Coat. Technol.* **174-175** (2003), p 402-407.
- [40] T. Xu and L. Pruitt, « Diamond-like carbon coatings for orthopaedic applications : an evaluation of tribological performance », *J. Mater. Sci. : Materials in Medicine* **10** (1999), p 83-90.
- [41] D. Sheeja, B.K.Tay, X. Shi, S.P. Lau, C. Daniel, S.M. Krishnan and L.N. Nung, « Mechanical and tribological characterization of diamond-like carbon coatings on orthopedic materials », *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001), p 1043-1048.
- [42] F. Platon, P. Fournier and S. Rouxel, « Tribological behaviour of DLC coatings compared to different materials used in hip joint prostheses », *Wear* **250** (2001), p 227-236.
- [43] M. Allen, B. Myer and N. Rushton, « *In vitro* and *in vivo* investigations into the biocompatibility of diamond-like carbon (DLC) coatings for orthopedic applications », *J. Biomed. Mater. Res.* **58** (2001), p 319-328.
- [44] N. Yasumaru, K. Miyazaki and J. Kiuchi, « Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of TiN and DLC », *Appl. Phys. A* **76** (6) (2002), p 983-985.
- [45] V.-M. Tiainen, « Amorphous carbon as a bio-mechanical coating—mechanical properties and biological applications », *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001), p 153-160.
- [46] A. Grill, « Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview », *Diamond Relat. Mater.* **12** (2003), p 166-170.
- [47] J.Y. Chen, L.P. Wang, K.Y. Fu, N. Huang, Y. Leng, Y.X. Leng, P. Yang, J. Wang, G.J. Wan, H. Sun, X.B. Tian and P.K. Chu, « Blood compatibility and sp^3 / sp^2 contents of diamond-like carbon (DLC) synthesized by plasma immersion ion implantation-deposition », *Surf. Coat. Technol.* **156** (2002), p 289-294.
- [48] F.Z. Cui and D.J. Li, « A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films », *Surf. Coat. Technol.* **131** (2000), p 481-487.
- [49] L.J. Yu, X. Wang, X.H. Wang and X.H. Liu, « Haemocompatibility of tetrahedral amorphous carbon films », *Surf. Coat. Technol.* **128-129** (2000), p 484-488.

- [50] J. Robertson, « Ultrathin carbon coatings for magnetic storage technology », *Thin Solid Film* **383** (2001), p 81-88.
- [51] Y.T. Kim, S.M. Cho, W.S. Choi, B. Hong and D.H. Yoon, « Dependence of the bonding structure of DLC thin films on the deposition conditions of PECVD method », *Surf. Coat. Technol.* **169-170** (2003), p 291-294.
- [52] M.C. Castex, E. Lefeuvre, J. Achard, A. Tardieu, C. Beuillé and H. Schneider, « Bulk CVD diamond devices for UV and XUV detection », *Diamond Relat. Mater.* **12** (2003), p 1804-1808.
- [53] A.P. Mousinho, R.D. Mansano, M. Massi and J.M. Jaramillo, « Micro-machine fabrication using diamond-like carbon films », *Diamond Relat. Mater.* **12** (2003), p 1041-1044.
- [54] V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, G.E. Jellison, Jr., A.A. Puretzky and D.B. Geohegan, « Structure and optical properties of amorphous diamond films prepared by ArF laser ablation as a function of carbon ion kinetic energy », *Appl. Phys. Lett.* **73** (18) (1998), p 2591-2593.
- [55] B.S. Satyanarayana, A. Hart, W.I. Milne and J. Robertson, « Field emission from tetrahedral amorphous carbon », *Appl. Phys. Lett.* **71** (10) (1997), p 1430-1432.
- [56] M.P. Siegal, P.N. Provencio, D.R. Tallant, R.L. Simpson, B. Kleinsorge and W.I. Milne, « Bonding topologies in diamondlike amorphous-carbon films », *Appl. Phys. Lett.* **76** (15) (2000), p 2047-2049.
- [57] A. Richardt et A.-M. Durand. « Les interactions ions énergétiques-solides ». PARIS : IN FINE, 1997. 383 pages. ISBN 2-84046-047-5.
- [58] C. Meunier, E. Tomasella, S. Vives and S. Mikhailov, « X-Ray reflectometry study of diamond-like carbon films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition », *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001), p 1491-1496.
- [59] S. Kumar, C.M.S. Rauthman, P.N. Dixit, K.M.K. Srivatsa, M.Y. Khan and R. Bhattacharyya, « Versatile microwave PECVD technique for deposition of DLC and other ordered carbon nanostructures », *Vacuum* **63** (2001), p 433-439.
- [60] M. Pandey, D. Bhattacharyya, D.S. Patil, K. Ramachandran and N. Venkatramani, « Diamond-like carbon coatings : AFM and ellipsometric studies », *Surf. Coat. Technol.* **182** (2004), p 24-34.
- [61] A. Richardt et A.-M. Durand. « Le vide – les couches minces – les couches dures ». PARIS : IN FINE, 1994. 471 pages. ISBN 2-84046-030-0.
- [62] Y. Gachon and C. Héau, « Study of mechanical behavior of diamond-like carbon coatings by several instrumented tribometers ». *Thin Solid Films* **377-378** (2000), p 360-365.

- [63] S. Aisenberg and R. Chabot, « Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon », *J. Appl. Phys.* **42** (7) (1971), p 2953-2958.
- [64] S.R. Kasi, H.K. and J.W. Rabalais, « Chemically bonded diamondlike films from ion-beam deposition », *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (3) (1988), p 1788-1792.
- [65] Y. Lifshitz, « Hydrogen-free amorphous carbon films : correlation between growth conditions and properties », *Diamond Relat. Mater.* **5** (1996), p 388-400.
- [66] R. Kalish, Y. Lifshitz, K. Nugent and S. Prawer, « Thermal stability and relaxation in diamond-like-carbon. A Raman study of films with different sp^3 fractions (ta-C to a-C) », *Appl. Phys. Lett.* **74** (20) (1999), p 2936-2938.
- [67] M. Hakovirta, V.-M. Tiainen and P. Pekko, « Techniques for filtering graphite macroparticles in the cathodic vacuum arc deposition of tetrahedral amorphous carbon films », *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999), p 1183-1192.
- [68] B. K. Tay, X. Shi, L.K. Cheah and D. I. Flynn, « Growth conditions and properties of tetrahedral amorphous carbon films », *Thin Solid Films* **308-309** (1997), p 199-203.
- [69] M.C. Polo, J.L. Andújar, A. Hart, J. Robertson and W.I. Milne, « Preparation of tetrahedral amorphous carbon films by filtered cathodic vacuum arc deposition », *Diamond Relat. Mater.* **9** (2000), p 663-667.
- [70] D. R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe, Z.H. Wang, E. Kravtchinskaya, D. Segal, P.B. Swift, P.J. Martin, G. Amaratunga, P.H. Gaskell and A. Saeed, « Properties of tetrahedral amorphous carbon prepared by vacuum arc deposition », *Diamond Relat. Mater.* **1** (1) (1991), p 51-59.
- [71] D.H.C. Chua, K.B.K Teo, T.H. Tsai, W.I. Milne, D. Sheeja, B.K Tay and D. Schneider, « Correlation of surface, mechanical and microproperties of tetrahedral amorphous carbon films deposited under different magnetic confinement conditions », *Appl. Surf. Sci.* **221** (2004), p 455-466.
- [72] J.J. Cuomo, D.L. Pappas, J. Bruley, J.P. Doyle and K.L. Saenger, « Vapor deposition processes for amorphous carbon films with sp^3 fractions approaching diamond », *J. Appl. Phys.* **70** (3) (1991), p 1706-1711.
- [73] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson and R. Samlenski, « Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating », *J. Appl. Phys.* **79** (3) (1996), p 1416-1422.
- [74] N. A. Sánchez, C. Rincón, G. Zambrano, H. Galindo and P. Prieto, « Characterization of diamond-like carbon (DLC) thin films prepared by r.f. magnetron sputtering », *Thin Solid Films* **373** (2000), p 247-250.

- [75] Z.J. Zhang, K. Narumi, H. Naramoto, Z.P. Wu, S. Yamamoto and A. Miyashita, « The effect of sputtering ions on the structure and properties of diamond-like carbon films », *J. Phys. : Condens. Matter* **11** (1999), L273-L277.
- [76] A.A. Voevodin, S.J.P. Laube, S.D. Walck, J.S. Solomon, M.S. Donley and J.S. Zabinski, « Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from graphite and polycarbonate targets », *J. Appl. Phys.* **78** (6) (1995), p 4123-4130.
- [77] S. Rey, F. Antoni, B. Prevot, E. Fogarassy, J.C. Arnault, J. Hommet, F. Le Normand and P. Boher, « Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation », *Appl. Phys. A* **71** (2000), p 433-439.
- [78] A.V. Rode, B. Luther-Davies and E.G. Gamaly, « Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part II : Experiments on laser deposition of amorphous carbon films », *J. Appl. Phys.* **85** (8) (1999), p 4222-4230.
- [79] S.S. Wagal, E.M. Juengerman and C.B. Collins, « Diamond-like carbon films prepared with a laser ion source », *Appl. Phys. Lett.* **53** (3) (1988), p 187-188.
- [80] A.K. Sharma, R.J. Narayan, J. Narayan and K. Jagannadham, « Structural and tribological characteristics of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser deposition », *Mater. Sci. Eng. B* **77** (2000), p 139-143.
- [81] Q. Wei, J. Sankar and J. Narayan, « Structure and properties of novel functional diamond-like carbon coatings produced by laser ablation », *Surf. Coat. Technol.* **146-147** (2001), p 250-257.
- [82] M. Tabbal, P. Mérel, M. Chaker, A. El Khakani, E.G. Herbert, B.N. Lucas and M.E. O'Hern, « Effect of laser intensity on the microstructural and mechanical properties of pulsed laser deposited diamond-like-carbon thin films », *J. Appl. Phys.* **85** (7) (1999), p 3860-3865.
- [83] D.B. Chrisey and G.K. Hubler. « Pulsed laser deposition of thin films ». John Wiley & Sons, Inc., 1994. 613 pages. ISBN 0-471-59218-8.
- [84] R. Le Harzic, « Etude des procédés laser femtoseconde pour le micro-usinage à effets thermiques limités », Thèse, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2003), 229 pages.
- [85] M.D. Shirk and P.A. Molian, « Ultra-short pulsed laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite », *Carbon* **39** (2001), p 1183-1193.
- [86] B. Angleraud, F. Garrelie, F. Tetard and A. Catherinot, « Study of particules ejected after pulsed laser ablation of a graphite target ». *Appl. Surf. Sci.* **138-139** (1999), p 507-511.
- [87] Q.R. Hou and J. Gao, « Influence of a magnetic field on deposition of diamond-like carbon films », *Appl. Phys. A* **67** (1998), p 417-420.

- [88] H. Minami, D. Manage, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, M. Malac and R. Egerton, « Diamond-like-carbon films produced by magnetically guided pulsed laser deposition », *Appl. Phys. A* **73** (5) (2001), p 531-534.
- [89] Z. Geretovszky, Z. Kántor, I. Bertóti and T. Szörényi, « Pulsed laser deposition of carbon nitride films by a sub-ps laser ». *Appl. Phys. A* **70** (2000), p 9-11.
- [90] Z. Zhang, P.A. VanRompay, J.A. Nees, R. Clarke, X. Pan and P.P. Pronko, « Nitride film deposition by femtosecond and nanosecond laser ablation in low-pressure nitrogen discharge gas ». *Appl. Surf. Sci.* **154-155** (2000), p 165-171.
- [91] J. Perrière, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J.C. Loulergue and J. Etchepare, « Comparison between ZnO films grown by femtosecond and nanosecond laser ablation ». *J. Appl. Phys.* **91** (2) (2002), p 690-696.
- [92] M. Okoshi, S. Higuchi and M. Hanabusa, « Femtosecond laser ablation of frozen acetone for deposition of diamond-like carbon films », *J. Appl. Phys.* **86** (3) (1999), p 1768-1770.
- [93] F. Garrelie, C. Jonin, E. Baubeau, E. Audouard, P. Laporte, A. Catherinot and C. Champeaux, « Femtosecond laser ablation of graphite : study of the plasma plume and thin films deposition », *CLEO CFK5*, May, 7-12th 2000, p 615.
- [94] A.H. Lettington, « Applications of diamond-like carbon thin films », *Carbon* **36** (5-6) (1998), p 555-560.
- [95] F.M. Kimock and B.J. Knapp, « Commercial applications of ion beam deposited diamond-like carbon (DLC) coatings », *Surf. Coat. Technol.* **56** (1993), p 273-279.
- [96] V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres and E. Voelkl, « Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers », *Appl. Phys. Lett.* **76** (24) (2000), p 3555-3557.
- [97] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J-M. Bonard and K. Kern, « Scanning field emission from patterned carbon nanotube films », *Appl. Phys. Lett.* **76** (15) (2000), p 2071-2073.
- [98] C.D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R.E. Smalley, « Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process », *Appl. Phys. A* **72** (2001), p 573-580.
- [99] U. Beerschwinger, T. Albrecht, D. Mathieson, R.L. Reuben, S.J. Yang and M. Taghizadeh, « Wear at microscopic scales and light loads for MEMS applications », *Wear* **181-183** (1995), p 426-435.
- [100] J.C. Orlianges, C. Champeaux, A. Catherinot, B. Angleraud, A. Pothier and P. Blondy, « Pulsed laser deposition of metal doped carbon films : electrical and mechanical properties of deposited layers ». €-MRS 2003 Spring Meeting, June, 10-13th 2003, H/P11.41.

- [101] R. Hauert, « A review of modified DLC coatings for biological applications », *Diamond Relat. Mater.* **12** (2003), p 583-589.
- [102] S. Linder, W. Pinkowski and M. Aepfelbacher, « Adhesion, cytoskeletal architecture and activation status of primary human macrophages on a diamond-like carbon coated surface », *Biomaterials* **23** (2002), p 767-773.
- [103] D.P. Dowling, P.V. Kola, K. Donnelly, T.C. Kelly, K. Brumitt, L. Lloyd, R. Eloy, M. Therin and N. Weill, « Evaluation of diamond-like carbon-coated orthopaedic implants », *Diamond Relat. Mater.* **6** (1997), p 390-393.
- [104] B.P. McNamara, H. Murphy and M.M. Morshed, « Adhesion properties of diamond-like coated orthopaedic biomaterials », *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001), p 1098-1102.

CHAPITRE 2

Dispositifs expérimentaux

CHAPITRE 2 : Dispositifs expérimentaux

Introduction

Après avoir présenté les différents procédés de dépôt utilisés pour l'élaboration de couches minces de carbone amorphe, nous nous intéresserons plus particulièrement à la technique de dépôt par ablation laser. Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps le dispositif expérimental de dépôt constitué d'une source laser délivrant des impulsions de durée femtoseconde et d'une chambre d'expérience. Dans un second temps, le dispositif d'imagerie, composé d'une caméra et d'un système de pilotage, permettant d'étudier le panache plasma est détaillé. Les films élaborés par ce procédé de dépôt doivent être caractérisés afin de vérifier et valider leur aptitude à répondre aux exigences du domaine biomédical. Nous exposons, ensuite, les différentes méthodes de caractérisation (structurales et mécaniques) utilisées dans le cadre de cette étude. Enfin, le dispositif expérimental spécifiquement conçu pour le revêtement des prothèses de hanche est présenté.

I. Dispositif expérimental de dépôt

Le dispositif expérimental spécifiquement dédié à cette étude est composé d'une chambre d'expérience sous ultra-vide et d'un laser impulsionnel émettant à une longueur d'onde de 800 nm. Les couches de carbone réalisées doivent ensuite être caractérisées afin d'en déterminer les propriétés structurales et mécaniques. Ce chapitre sera donc consacré à la présentation d'une part du dispositif de dépôt, et d'autre part des différents dispositifs utilisés pour la caractérisation du matériau déposé.

I.1. Source laser de durée d'impulsions femtosecondes

La mise en œuvre des sources femtoseconde implique des appareillages et des méthodes de travail très spécifiques [1]. La maîtrise de la source ainsi que l'ensemble de l'instrumentation mise en jeu est délicate et essentielle dans ce domaine. Même si les systèmes femtosecondes sont de plus en plus fiables et que les procédures de réglages et d'optimisation se simplifient grandement, ce ne sont pas encore des systèmes « presse-bouton ». Le laser utilisé pour l'étude est un laser Ti : saphir (Concerto, TCL) délivrant des impulsions de durée moyenne 150 femtosecondes à une longueur d'onde de 800 nm et à une fréquence de répétition de 1 kHz. La durée des impulsions de sortie est déterminée à l'aide d'un autocorrélateur. L'énergie maximale par impulsion est de 1,5 mJ, permettant ainsi d'obtenir des densités de puissance sur la cible de l'ordre de 10^{14} W/cm². Ce laser n'étant pas disponible au cours des premiers essais, un laser de prêt du même constructeur a été utilisé, mais avec une énergie maximale par impulsion de 0,7 mJ.

Le laser « Concerto » est une chaîne laser femtoseconde amplifiée avec comme milieu de gain l'oxyde d'aluminium dopé au titane (Ti : Al₂O₃) plus communément appelé Ti : saphir. Le saphir dopé titane présente une très bonne conductivité thermique (30 W/(K.m)) ce qui lui permet de supporter des puissances optiques importantes lors du pompage ($\approx$ 20 W). Les impulsions femtosecondes sont générées par un oscillateur de type « Vitesse Duo » (COHERENT) qui intègre dans le même boîtier un laser de pompe continu de type « verdi » et l'oscillateur Ti-saphir. Le milieu de gain de ce laser de pompe est du Nd : YVO₄

(Néodyme : Yttrium Orthovanadate). Le laser de pompe Nd : YLF impose la cadence des impulsions amplifiées qui seront générées. Sa cadence est fixée à 1 kHz. Le barreau de Nd : YLF est pompé par lampes à décharge.

Le principe de base de l'amplification d'impulsions courtes est l'amplification par dérive de fréquence. Le principe, comme reporté sur la figure 2.1., consiste à étirer temporellement l'impulsion initiale (énergie de l'ordre du nJ, durée d'impulsion 100 fs) jusqu'à des valeurs de durée d'impulsion de 10^3 à 10^5 fois supérieures (0,1-1 ns). Ce procédé diminue l'intensité dans le même rapport sans changer la densité d'énergie. L'impulsion étirée est ensuite amplifiée par un large facteur allant de 10^6 à 10^{12} par l'intermédiaire d'amplificateurs type amplificateur régénératif ou multi-passages. L'impulsion amplifiée et extraite des étages amplificateurs est ensuite re-comprimée temporellement par un facteur égal à celui de l'étirement, pour retrouver sa valeur initiale de durée d'impulsion (100 fs). Les impulsions atteignent ainsi typiquement des énergies de l'ordre du millijoule.

Les précisions techniques concernant le laser Concerto et les systèmes femtosecondes sont détaillées par ailleurs [1, 2]. Un schéma global de l'amplificateur Concerto et du laser de pompe Nd : YLF est reporté sur la figure 2.2.. La partie **A** du schéma représente l'étireur qui permet de réaliser un étirement temporel de l'impulsion. Le compresseur (partie **B**) permet la compression de l'impulsion d'un facteur égal à son étirement afin de retrouver en théorie la durée initiale de l'impulsion femtoseconde injectée. L'amplificateur régénératif (partie **C**) permet de piéger l'impulsion à amplifier dans un résonateur laser jusqu'à ce qu'elle ait extrait le maximum d'énergie et permet ensuite de l'injecter. La partie **D** schématise le laser de pompe Nd : YLF.

Le faisceau émis a un diamètre de 0,8 cm en sortie de cavité. A l'aide de lentilles en silice fondue (MELLES GRIOT), il est possible de focaliser ce faisceau à l'intérieur de l'enceinte à vide et d'obtenir des taches focales de surface de l'ordre de $2,5.10^{-4} \text{ cm}^2$.

L'énergie laser moyenne est mesurée à l'aide d'un puissance-mètre Gentec PS-310. Les impulsions émises en sortie de Concerto ont des durées d'impulsion, mesurées par autocorrélation, qui fluctuent typiquement entre 150 et 210 fs [1].

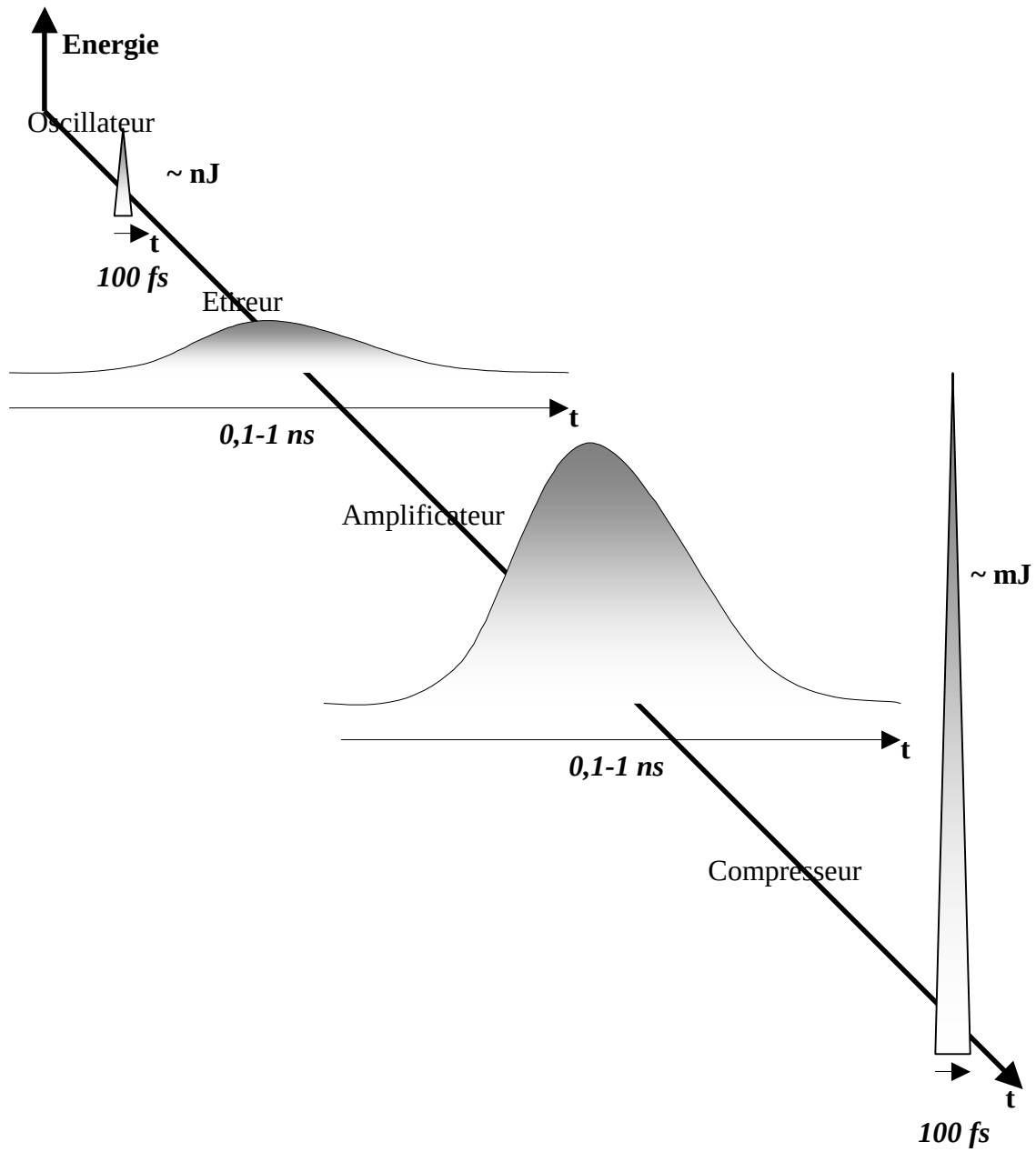
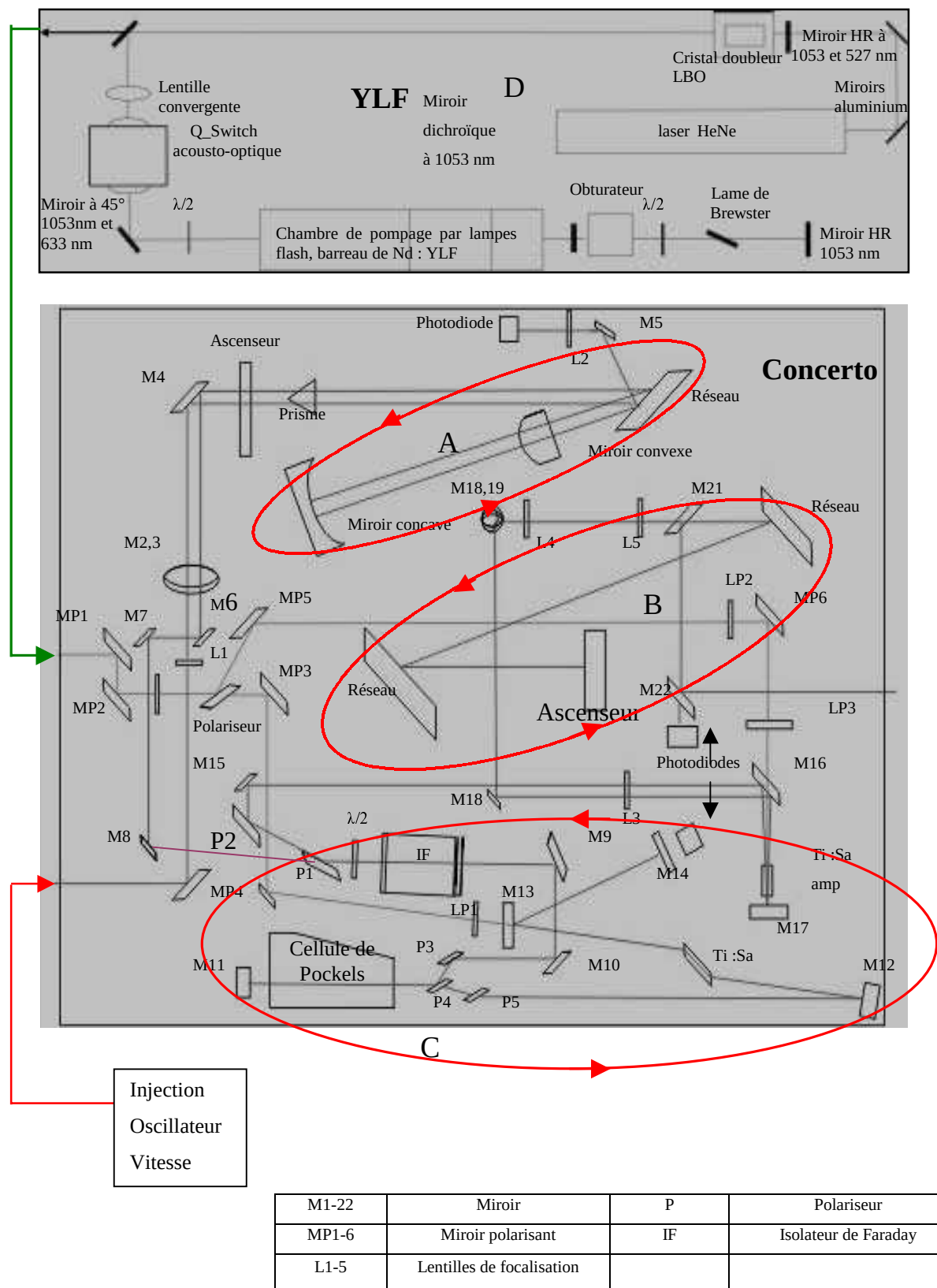


Figure 2.1. : Principe de l'amplification à dérive de fréquence d'après [1]



I.2. Chambre d'expérience

L'ensemble de dépôt réalisé par la société Méca 2000 est constitué de deux chambres juxtaposées ayant chacune leur propre système de pompage comme reporté à la figure 2.3..

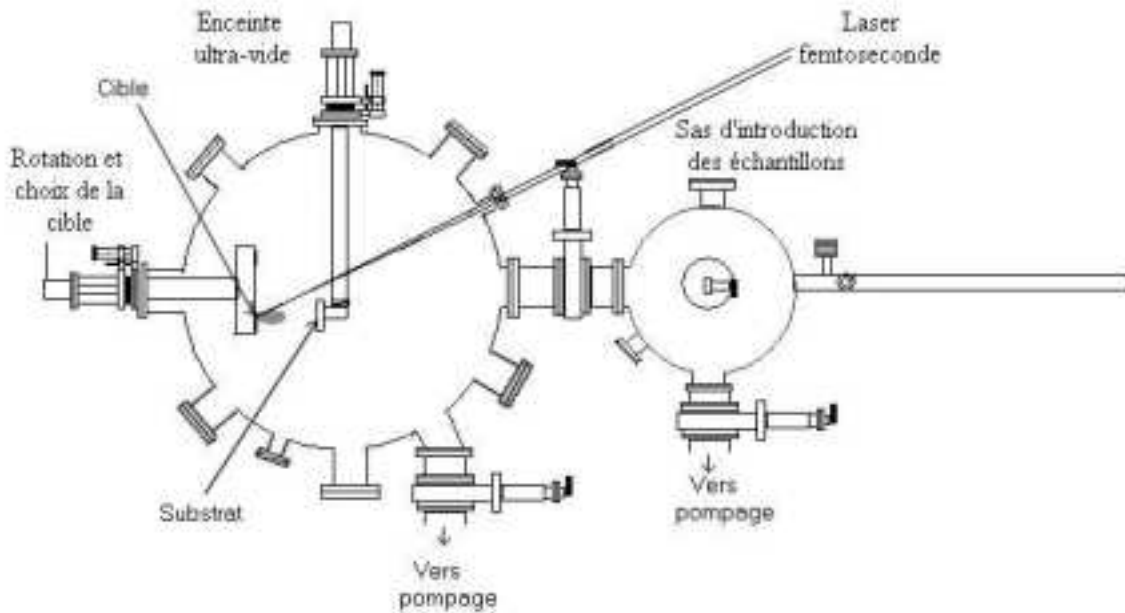


Figure 2.3. : Schéma du dispositif expérimental de dépôt

Sas d'introduction-extraction des échantillons

Une première enceinte sphérique de diamètre externe 180 mm représente le sas d'introduction des échantillons (cible et substrat). Elle est munie d'une porte rapide et d'une canne de transfert qui permet l'introduction et l'extraction des échantillons, préalablement nettoyés, dans la seconde enceinte sans en casser le vide. Une vanne à tiroir à commande manuelle (VAT) positionnée entre ce sas et la seconde enceinte assure l'indépendance des deux systèmes.

Le sas est relié à deux pompes permettant de travailler sous atmosphère contrôlée :

- une pompe primaire à membrane Leybolds Divac 2,5 T de débit $2,2 \text{ m}^3/\text{h}$ et de pression limite 1 Pa qui est directement reliée à la pompe secondaire,

- une pompe turbomoléculaire Leybolds Hy.Cone 60 de débit 60 L/s qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-5} Pa dans le sas entre chaque introduction d'échantillon.

Enceinte de dépôt

La seconde enceinte de diamètre externe 461 mm constitue la chambre d'expérience proprement dite c'est-à-dire la chambre où sont élaborés les dépôts. Cette enceinte est munie d'un hublot en quartz, d'épaisseur 5 mm, positionné à 45° par rapport à la normale à la cible. Ce hublot permet la transmission du faisceau laser qui arrive sur la face externe avec une perte d'énergie estimée à 4 % sur chacune des deux faces soit près de 8 %. L'enceinte comporte également deux bras manipulateurs placés à 90° l'un de l'autre. Le premier bras (en position verticale) est destiné aux substrats et possède 4 degrés de liberté (3 directions de l'espace et une rotation à 360°). Il joue le rôle de porte-substrat et permet le positionnement précis (déplacement au $1/10^e$ mm et rotation à $0,5^\circ$ près) des échantillons au sein de l'enceinte. Le second bras, en position horizontale, constitue le porte-cible, il ne possède que deux degrés de liberté : un premier degré, selon l'axe horizontal, qui permet de faire varier la distance cible-substrat et un second qui permet la rotation à 360° d'un barillet. Ce barillet motorisé permet de travailler avec huit cibles différentes, chacune des cibles pouvant être animée d'un mouvement de rotation continue et variable. La rotation des cibles permet un renouvellement de la surface de la cible après chaque impulsion laser. La sélection automatique des cibles se fait à l'aide d'un boîtier de contrôle qui permet également de régler la vitesse de rotation de la cible sélectionnée.

La chambre de dépôt est également reliée à deux pompes distinctes :

- une pompe sèche Leybolds Ecody M de débit $15 \text{ m}^3/\text{h}$ et de pression limite 0,1 Pa qui est directement relié à la pompe turbomoléculaire,
- une pompe turbomoléculaire Leybolds Turbovac de débit 340 L/s. La pression limite obtenue entre chaque expérience est de l'ordre de 10^{-6} Pa.

La pression remonte à une valeur voisine de 10^{-5} lorsque l'on tire sur la cible avec une fréquence de laser de 1 kHz. Ce phénomène est dû à la matière éjectée dans l'enceinte par le faisceau laser.

Une ligne d'arrivée de gaz argon munie d'une vanne de régulation UDV 040 (Pfeiffer Vacuum) permet de réaliser des expériences sous atmosphère contrôlée (décapages ioniques, ...).

La pression est mesurée dans chacune des chambres à l'aide de deux têtes de jauge Leybolds Ionivac ITR 90 combinant un système primaire de type Pirani (pression limite de fonctionnement $p > 5,5 \cdot 10^{-1}$ Pa) et un système secondaire à cathode chaude de type Bayard Alpert ($p < 2,0$ Pa), reliées à un boîtier unique. Une photographie de l'ensemble de dépôt est donnée à la figure 2.4..

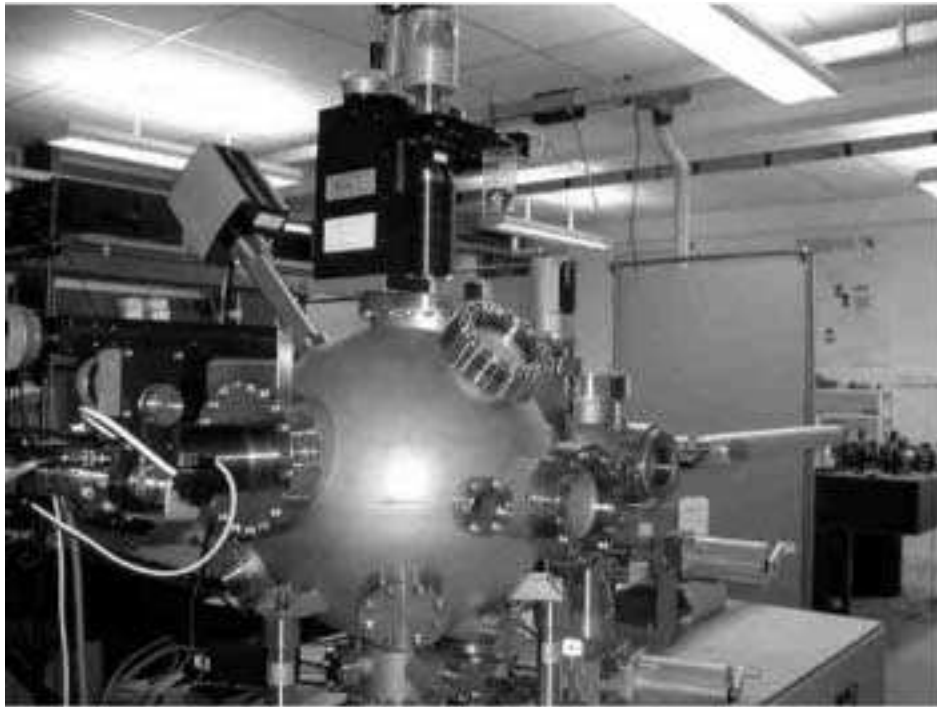


Figure 2.4. : Photographie de l'enceinte de dépôt équipée d'un sas d'introduction-extraction des échantillons

Le faisceau laser de durée d'impulsions femtoseconde est amené dans l'enceinte à l'aide de 3 miroirs à 90° en BK₇ (MELLES GRIOT), traités anti-reflets avec une réflectance supérieure à 99,5 % pour une longueur d'onde de 800 nm. L'élargissement temporel induit par ces optiques est nul pour la durée des impulsions délivrées par le laser Concerto. Sur le trajet optique, un diaphragme est placé afin de travailler avec un faisceau le plus homogène possible. Ce faisceau est focalisé par une lentille, en silice fondue, biconvexe de distance focale 400 mm et de diamètre 30 mm (MELLES GRIOT). Cette dernière repose sur deux platines de déplacement micrométrique et est positionnée à environ 40 cm de la cible de graphite, située à l'intérieur de l'enceinte. Le faisceau pénètre alors dans l'enceinte par le

hublot en quartz décrit précédemment et arrive sur la cible de graphite de haute pureté (99,997 %), dont les spécifications seront détaillées plus amplement dans le chapitre 3, avec une incidence de 45 °. L'éjection de la matière se faisant perpendiculairement à la cible, une telle incidence permet de limiter la formation d'un dépôt sur le hublot, nuisible à une bonne transmission du faisceau laser. Cependant, cette fenêtre d'entrée du faisceau se pollue et nécessite un nettoyage. Le nettoyage consiste à retirer la fine pellicule de carbone qui est venue se déposer sur le hublot à l'aide d'une pâte diamantée (9 µm) et d'éthanol puis à sécher cette paroi afin d'éviter toute trace de solvant qui pourrait nuire à la bonne transmission du faisceau.

I.3. Procédés de nettoyage des surfaces

Pour obtenir des dépôts de bonne qualité, quel que soit le procédé de dépôt, il est nécessaire d'avoir des substrats dont la surface est soigneusement nettoyée afin d'éliminer toutes les impuretés ou les graisses qui pourraient être présentes.

I.3.1. Bains à ultrasons

Le nettoyage des substrats, avant introduction, comprend deux bains sous ultra-sons d'une durée de 3 minutes chacun. Le premier nettoyage est réalisé dans un bain d'acétone et le second dans un bain d'éthanol pur. Un séchage sous flux d'azote est ensuite effectué en prenant soin d'éviter toute trace de solvant. L'échantillon est alors prêt à être introduit dans le dispositif sous vide.

I.3.2. Décapage ionique *in situ*

Au cours de cette étude, nous avons été amenés à préparer la surface des substrats en acier austénitique inoxydable 316L. En effet, dans un souci d'amélioration de l'adhérence des dépôts réalisés, nous avons mis en place un dispositif de décapage ionique *in situ* sous atmosphère d'argon afin de pulvériser les couches d'oxydes présentes en surface de ces

substrats. Le plus souvent, ce nettoyage de surfaces métalliques se fait par un plasma d'argon ou d'hydrogène [3].

Le principe de ce nettoyage consiste à créer un plasma chimiquement inerte avec le substrat à l'aide d'une alimentation haute tension. Le schéma du dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 2.5.. L'argon (gaz neutre) ne réagit pas chimiquement, mais par accélération des ions d'argon vers la surface du substrat, on transfère de l'énergie cinétique à la surface à décaper par interactions ions-surface. Ainsi, grâce au bombardement ionique, les couches indésirables, adsorbées à la surface, sont désorbées par pulvérisation. L'abrasion ionique est effectuée à l'aide d'une alimentation de décapage Pinnacle™ Plus+ 5 kW qui peut travailler à courant, tension continue ou puissance fixés et pulsés selon une fréquence choisie par l'utilisateur (figure 2.6.).

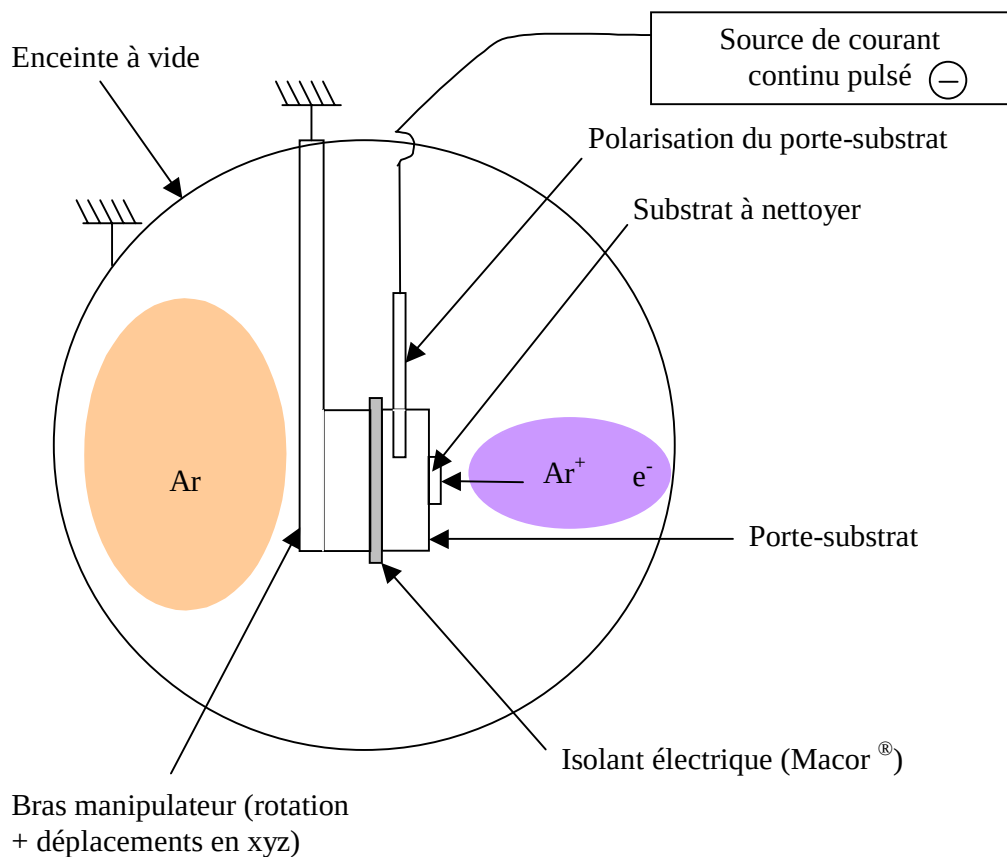


Figure 2.5. : Schéma du dispositif expérimental mis en place pour le décapage ionique des surfaces en acier inox 316L sous atmosphère d'argon

Le substrat est polarisé négativement par rapport à l'enceinte reliée à la masse. Il existe alors une différence de potentiel (variant de 325 à 650 V avec une intensité maximale de 15,5 A) permettant d'amorcer et d'entretenir un plasma par excitation et ionisation des

atomes d'argon présents dans l'enceinte. Les ions Ar^+ présents dans le plasma viennent frapper la surface de l'échantillon et pulvériser les atomes contenus dans la couche de passivation présente à la surface du substrat. Un schéma de principe est donné à la figure 2.5..



Figure 2.6. : Photographie de l'alimentation de décapage Pinnacle™ Plus

Une photographie du plasma d'argon, créé lors de la mise sous tension de l'alimentation de décapage, est représentée sur la figure 2.7..



Figure 2.7. : Photographie optique du plasma d'argon créé lors du décapage ionique des substrats en acier inoxydable austénitique 316L

II. Diagnostic du panache plasma par imagerie

Afin d'étudier l'influence des espèces éjectées lors de l'ablation laser de la cible de graphite sur les propriétés des films, le comportement spatio-temporel du plasma est étudié à l'aide d'une caméra CCD (Charge Coupled Device) intensifiée à ouverture rapide (Hamamatsu) munie d'un objectif Visible (Nikon, $f = 50$ mm, 1 :1.2, de largeur spectrale 400-800 nm) et d'un objectif Ultra-Violet / Visible (Hamamatsu, $f = 50$ mm, 1 :3.5, de largeur spectrale 200-800 nm). L'un ou l'autre des objectifs est utilisé selon le domaine d'émission spectrale du panache que l'on désire étudier. Le dispositif est synchronisé sur le tir laser avec une réduction de la fréquence de répétition du laser femtoseconde. Le système permet ainsi une résolution spatio-temporelle des images et d'accéder à la vitesse des différentes espèces contenues dans le plasma et donc aux énergies cinétiques des particules éjectées.

La synchronisation entre l'impulsion laser et l'appareillage électronique de détection est assurée par un générateur de délais Stanford Research Systems DG535. Cet appareil permet de programmer 4 délais indépendants par rapport à un signal de référence T_0 . Plusieurs modes de déclenchement sont possibles (interne, externe, etc.), les délais peuvent varier de 0 à 1000 secondes par incréments de 5 ps par rapport à T_0 avec un « jitter », négligeable par rapport aux durées de détection, de l'ordre de 50 ps. Le détecteur proprement dit est une cellule CCD composée de 1024×1024 pixels. L'intensification de la caméra se fait à l'aide d'un photomultiplicateur de diamètre effectif 17,5 mm. Elle se fait sur des temps pouvant aller de 3 ns à des temps beaucoup plus longs et permet d'intensifier des phénomènes avec des fréquences de répétition pouvant aller jusqu'à 10 kHz. Le détecteur est refroidi à -20 °C par effet Peltier. La caméra est pilotée par un boîtier de commande Orca-ER qui gère également l'acquisition du signal. L'ensemble du système est enfin géré par un ordinateur équipé d'un logiciel HiPic 6.1.0.. L'ensemble du dispositif est schématisé sur la figure 2.8.. Les différents délais sont représentés schématiquement sur la figure 2.9.. Les termes t et Δt sont respectivement le délai de déclenchement du détecteur après l'impulsion laser et le temps d'intégration du signal (durée d'intensification de l'image).

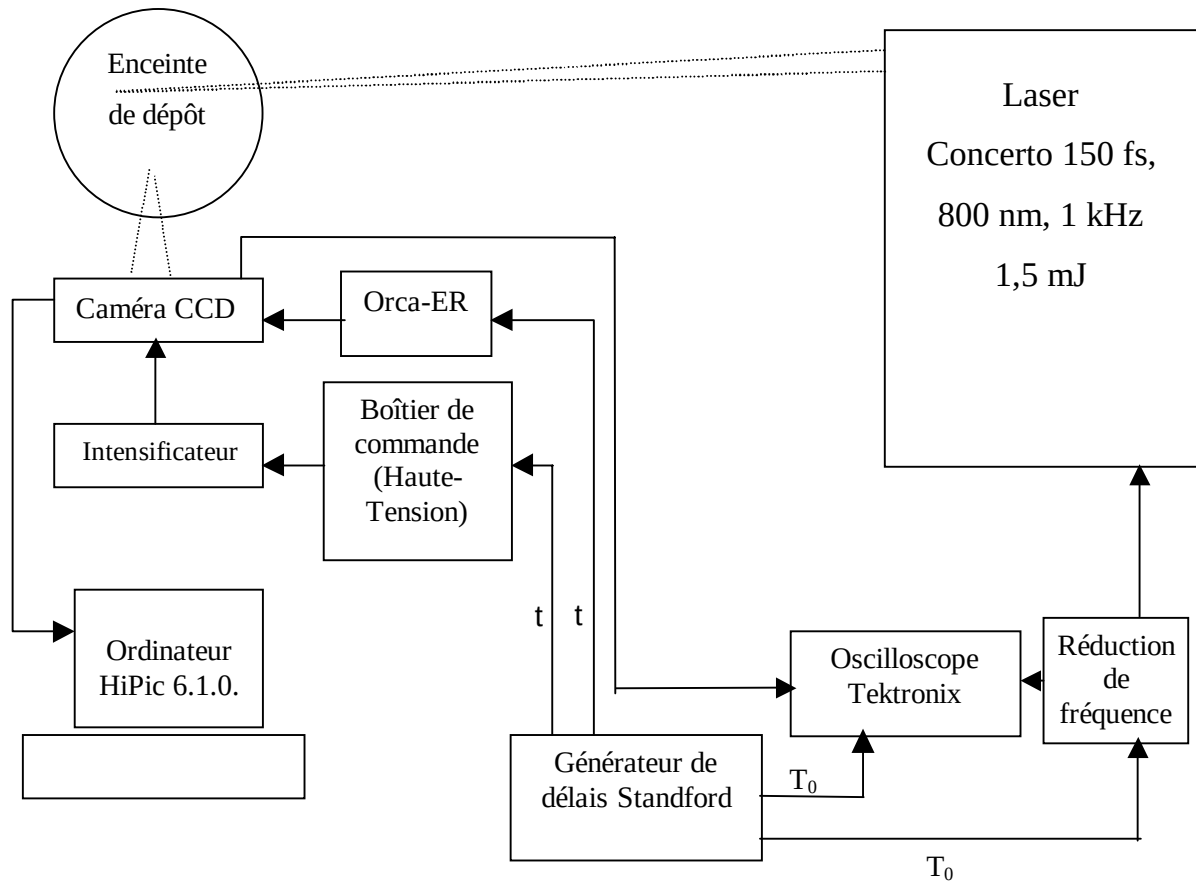


Figure 2.8. : Dispositif d'analyse du panache plasma par spectroscopie d'émission résolue en temps et spatialement

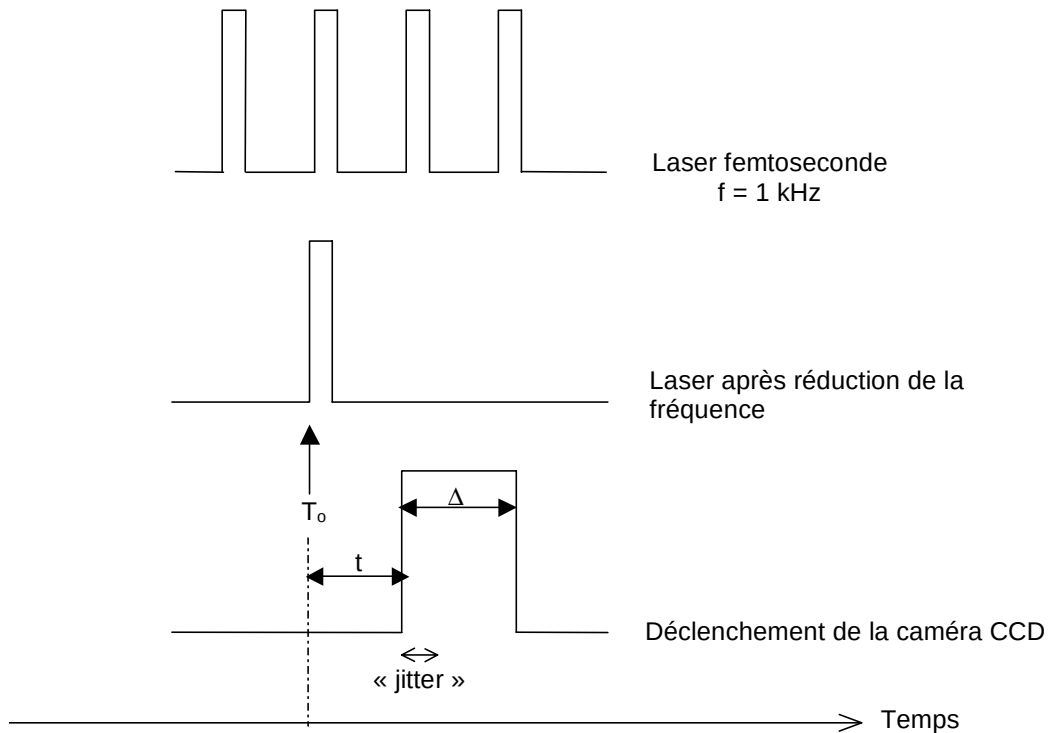


Figure 2.9. : Chronogrammes des différents signaux

III. Caractérisations des couches minces

Il est nécessaire de déterminer les caractéristiques du matériau élaboré en vue de l'application visée. Pour cela, nous allons détailler dans cette partie les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour caractériser les propriétés physiques et chimiques des couches minces déposées.

III.1. Mesures des épaisseurs des films

Afin d'estimer l'épaisseur des films déposés, nous avons utilisé un profilomètre confocal optique et mécanique (Altisurf 500) de la société Cotec dont le laboratoire TSI a fait l'acquisition au cours de cette étude. Cet appareil permet d'effectuer des mesures avec ou sans contact puisqu'il peut être équipé de 2 capteurs Altiprobe : un capteur haute résolution lumière blanche et un capteur mécanique muni d'une pointe diamant (capteur inductif). L'Altisurf 500 est un appareil de mesure de topographie à balayage. Le capteur inductif Altiprobe est donc un capteur mécanique à pointe diamant. La partie qui entre en contact avec la pièce à mesurer est une pointe de diamant se terminant idéalement par une sphère de 4 μm de diamètre. Lorsque le capteur se déplace verticalement, il déplace un noyau magnétique à l'intérieur d'une bobine, modifiant ainsi l'ajustement d'un circuit électronique. Cette information est décodée de façon à ce que la position verticale soit convertie en une tension.

Un second appareil a également été utilisé. Il s'agit d'un profilomètre mécanique Dektak 3, situé à l'Institut Universitaire Technologique de Saint-Etienne, dont le principe consiste également à mesurer le déplacement vertical d'une pointe de diamant (de diamètre 5 μm) placée sur un capteur piezoélectrique.

En pratique, les mesures des épaisseurs des dépôts ont été effectuées sur le principe de la « différence de marche ». Les substrats sont fixés sur le porte-substrat au moyen de deux vis munies de rondelles. Les rondelles recouvrant les substrats jouent le rôle de masque, il est alors possible après dépôt de mesurer l'épaisseur par différence d'altitude entre le substrat vierge et le dépôt.

III.2. Caractérisations structurales des films

III.2.1. X.P.S.

III.2.1.1 Principe

La spectroscopie X.P.S. (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) ou encore appelée E.S.C.A. (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est une technique d'analyse de surface non destructive. L'analyse par spectroscopie des couches superficielles de matériaux solides, d'origines extrêmement variées repose sur le principe de l'excitation des éléments constituant le matériau par des photons X, des électrons ou des ions auxquels on a communiqué une certaine énergie cinétique. Les électrons (photoélectrons, électrons Auger) émis par ces processus sont soumis à une analyse énergétique. Dans le cas de l'X.P.S., la source utilisée est une source de photons X. Sous l'impact du faisceau primaire de photons X de haute énergie ($h\nu_{\text{incident}}$), les atomes de surface sont ionisés et il se produit une photoémission. L'analyse de l'énergie cinétique ($E_{\text{cinétique}}$) des photoélectrons émis permet de déterminer leur énergie de liaison (E_{liaison}) dans le matériau et donc les éléments composant ce dernier.

$$E_{\text{liaison}} = h\nu_{\text{incident}} - E_{\text{cinétique}} \quad (2.1)$$

Puisque le libre parcours moyen des électrons de faible énergie est faible, cette technique ne permet une caractérisation que des premières couches atomiques. Cette méthode d'analyse permet donc de déterminer la nature des éléments constituant la surface du matériau étudié, la manière dont ces atomes sont arrangés les uns par rapport aux autres et donc les liaisons chimiques. En théorie, cette technique est capable de donner l'état d'hybridation du carbone sp^3 ou sp^2 au sein d'un matériau mais en pratique, la quasi-superposition des différents pics C_{1s} du carbone rend toute interprétation extrêmement délicate. Les énergies de liaison des carbones hybridés sp^2 et sp^3 sont très proches, 284,6 et 285,2 eV respectivement et il est donc toujours très difficile de les séparer correctement lors du traitement des spectres.

Le tableau 2.1. présente les différentes positions du pic C_{1s} du carbone pour diverses structures : le graphite, le diamant et des composés oxygénés.

C _{1s} graphite (eV)	C _{1s} diamant (eV)	-C-O- et/ou -C-O-C- (eV)	-C=O- (eV)	Références
284,5				[4]
	284,5			[5]
284,6	284,6			[6]
	285,7			[7]
	285,2			[8, 9]
		286,5		[10-12]
			288,7	[11, 13]

Tableau 2.1. : Positions du pic C1s du carbone pour différents types de liaisons

III.2.1.2. Appareillage

Au cours de cette étude, les analyses X.P.S. ont été réalisées *ex situ* à l'Ecole Centrale de Lyon par T. Le Mogne avec un spectromètre VG Scientific sous ultra-vide (pression de l'ordre de 10^{-6} Pa). La source de photons encore appelée anode est une source aluminium monochromatique naturelle qui émet un rayonnement K_{α} à 1486,6 eV. La bande passante de l'analyseur est de 100 eV avec une résolution de 1 eV.

Lors du traitement des spectres, la méthode de Shirley a été utilisée pour l'estimation du profil de ligne de base.

Une technique plus adaptée à l'étude de la structure locale des matériaux notamment dans les milieux désordonnés est la spectroscopie d'absorption X.

III.2.2. X.A.N.E.S.

III.2.2.1. Principe

La spectroscopie d'absorption X près du seuil, encore appelée *X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy* (X.A.N.E.S.), est un outil d'analyse sélectif. Cette technique utilise un rayonnement synchrotron, sa production repose sur l'accélération de particules chargées

(électrons, ...) très énergétiques ($>1,5$ GeV) qui émettent alors, à cause de leur trajectoire en courbe, un rayonnement électromagnétique appelé « rayonnement synchrotron ».

Les principales propriétés de ce rayonnement sont :

- ✓ de fortes intensités permettant d'étudier des effets de faibles intensités, de réduire le temps d'analyse et d'augmenter la résolution,
- ✓ un domaine spectral continu allant des rayons X à l'infrarouge dont on peut sélectionner la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur,
- ✓ une grande stabilité,
- ✓ une collimation naturelle qui permet d'obtenir des flux importants et de limiter les problèmes de focalisation existant avec les rayons X.

La spectroscopie d'absorption X repose sur l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et excitation ou éjection d'un électron d'une couche profonde (K, L, ...) de l'atome absorbeur. Il se crée ainsi une vacance électronique et la déstabilisation de l'atome. Le cortège électronique tend alors à se rééquilibrer par transition d'un électron des couches supérieures vers le trou entraînant ainsi une libération d'énergie. Cette dernière va soit permettre l'éjection d'un autre électron (électrons Auger), soit être émise sous forme de photons (fluorescence X). Ce sont ces différents signaux détectés qui vont permettre de connaître la nature de la surface étudiée. Il faut tout de même noter que ce ne sont pas directement les électrons que l'on détecte. Leur éjection de l'échantillon crée à l'opposé des charges positives qui sont détectées et dépendent directement des électrons émis. Le signal obtenu à partir de la fluorescence X (F.Y. : Fluorescence Yield) donnera des informations sur une épaisseur de 50 nm, alors que celui obtenu à partir des électrons (T.E.Y. : Total Electron Yield) donnera des informations sur une épaisseur de 5 nm au voisinage de la surface [14].

Une expérience d'absorption de rayons X conduit à l'obtention de la variation du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E ; $\mu(E)$ présente de fortes discontinuités à des énergies particulières, correspondant aux énergies de liaison des électrons du solide. Ces discontinuités appelées seuil d'absorption sont associées à l'excitation d'un électron depuis un niveau de cœur particulier vers un état vide. La partie du spectre située entre le seuil d'absorption et environ 50 eV après le seuil d'absorption constitue le X.A.N.E.S. (contenant le préseuil, le seuil et le post-seuil). L'absorption des rayons X au voisinage du seuil met en jeu des transitions électroniques depuis des niveaux d'énergie profonds vers des états vides du bas de la bande de conduction. Le spectre d'absorption X peut donc se séparer en deux

régions, comme reporté sur la figure 2.10.. L'une proche du seuil, c'est-à-dire dans le domaine où l'énergie cinétique du photoélectron est faible (X.A.N.E.S.), l'autre correspond au contraire à une énergie forte (E.X.A.F.S., *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) [14].

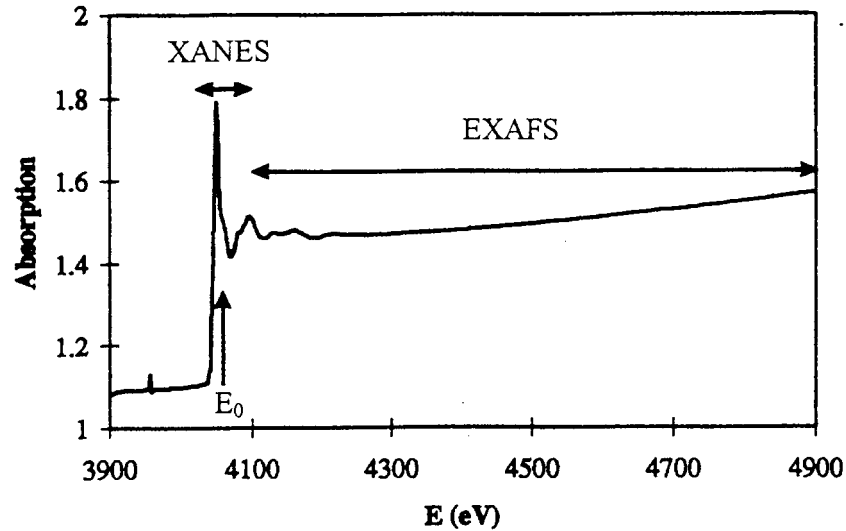


Figure 2.10. : Exemple de spectre d'absorption X en fonction de l'énergie des photons, E_0 étant le seuil d'absorption du domaine X.A.N.E.S, d'après [14].

Le tableau 2.2. présente les positions en énergie des différentes transitions rencontrées dans des structures telles que le graphite, le diamant et les films de DLC :

$C1s \rightarrow \pi^*$ graphite (eV)	$C1s \rightarrow \sigma^*$ diamant (eV)	$C1s \rightarrow \pi^*$ ta-C (eV)	$C1s \rightarrow \sigma^*$ ta-C (eV)	$C1s \rightarrow \pi^*$ a-C (eV)	$C1s \rightarrow \sigma^*$ a-C (eV)	Références
285	290					[15, 16]
285,5	289,5					[17]
285,5	292,5					[18]
285,5	290	284,5	289,5	285,5	292	[19]
284	289			282-287	294-301	[20]

Tableau 2.2. : Positions X.A.N.E.S. des pics $C1s$ pour les différentes transitions dans le graphite, le diamant, les a-C et les ta-C

Dans le cas des films de DLC, les spectres sont souvent complexes et donnent lieu à de nombreux pics intermédiaires entre les pics du graphite (sp^2) et du diamant (sp^3).

III.2.2.2. Appareillage

Le synchrotron utilisé dans notre étude se situe au Synchrotron Research Center (SRC) au Canada. Les expériences ont été réalisées par M. Kasrai sur une « ligne » du rayonnement synchrotron, au Canadian Light Source (Canada), pourvue d'un monochromateur sphérique afin de sélectionner une seule longueur d'onde du rayonnement X dans la région désirée.

Nous avons utilisé les signaux obtenus à partir des électrons (T.E.Y.) car ce sont les spectres les plus utilisés dans la littérature et ils sont beaucoup mieux résolus car ils ne « sondent » que l'extrême surface de l'échantillon. Nous pouvons de plus espérer obtenir des informations sur les dix premiers nanomètres en raison des fortes énergies (285 eV pour l'énergie de liaison du carbone). La résolution en énergie d'un tel appareillage est inférieure à 0,2 eV.

Un des intérêts de cet outil est l'abondance d'informations que l'on peut obtenir, à savoir des informations sur la nature des voisins de l'atome cible, sur sa structure électronique et sur l'orientation du composé par rapport au faisceau incident.

III.2.3. Raman

III.2.3.1. Principe

Dans une expérience de diffusion Raman, l'échantillon est excité par un faisceau de lumière monochromatique, de fréquence ν_0 généralement située dans le visible et produite par un laser. L'énergie des photons incidents $h\nu_0$ est donc nettement supérieure à celles des vibrations moléculaires et cristallines, qui sont situées dans l'infrarouge lointain. L'échantillon diffuse la lumière reçue dans toutes les directions de l'espace et la détection est réalisée le plus souvent dans une direction perpendiculaire à la lumière incidente.

Lorsque la collision entre le photon incident d'énergie $h\nu_0$ avec une molécule est élastique, l'énergie du photon diffusée est inchangée. Ce processus, qui est le plus probable, est celui de la diffusion Rayleigh de même fréquence que le rayonnement incident avec un retour du système à son état initial. La diffusion Raman de probabilité plus faible correspond à une diffusion avec un changement de fréquence (figure 2.11.). Le système ne revenant pas à son état de vibration initial, il y a alors réémission d'un photon à la fréquences $\nu_{rs} = \nu_0 - \nu_v$ (Raman Stokes) et $\nu_{ras} = \nu_0 + \nu_v$ (Raman anti-Stokes). Les fréquences ν_v correspondent aux

transitions entre différents niveaux vibrationnels et peuvent par ailleurs être observées en spectroscopie infrarouge.

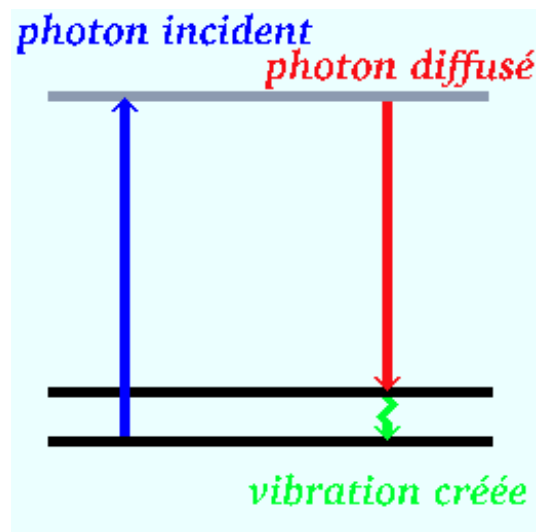


Figure 2.11. : Principe de la spectroscopie Raman : création d'un photon diffusé et d'un phonon (processus Stokes) dans l'échantillon étudié.

Le spectre Raman conduit à l'identification du composé par comparaison avec une banque de spectres de référence.

Le tableau 2.3. donne les nombres d'onde des pics obtenus par spectroscopie Raman pour différentes structures du carbone : le diamant, le graphite et les films de DLC.

Diamant pur (cm^{-1})	Graphite pur (cm^{-1})	pic G DLC (cm^{-1})	pic D DLC (cm^{-1})	Références
1332				[21, 22]
	1580			[21, 22]
		1550		[22, 23]
			1350	[22-24]

Tableau 2.3. : Différents pics Raman du carbone

Les pics G et D sont des pics caractéristiques des films de DLC. Le pic G fait référence à des modes de vibration de structures graphitiques (*Graphitic*) [25] et le pic D est

caractéristique de structures graphitiques désordonnées (*Disordered*) telles que des inclusions de clusters graphitiques (de taille nanométrique) dans une matrice amorphe [26].

C'est une technique non destructive qui permet l'analyse de surface, l'analyse ponctuelle, ou encore l'identification moléculaire. Il existe cependant deux inconvénients : la diffusion Raman est un effet de faible intensité donc difficilement détectable. De plus, un phénomène de désexcitation par fluorescence peut se produire et rendre sa détection encore plus difficile.

III.2.3.2. Appareillage

Les expériences Raman ont été réalisées avec un spectromètre Jobin-Yvon U 1000. Le monochromateur Jobin-Yvon THR 1000 MSL utilisé possède un réseau plan gravé de 1200 traits / mm et de dimensions $110 \times 140 \text{ mm}^2$. Les raies d'émission à 488 nm et 514 nm d'un laser à argon ionisé ont été utilisées comme source excitatrice avec une puissance de sortie de 60 mW et une puissance incidente de 5 mW au niveau de l'échantillon. L'utilisation d'une puissance incidente plus élevée pourrait conduire à une graphitisation du matériau déposé. Le signal est détecté en utilisant un photomultiplicateur, refroidi à -20°C , avec une gamme spectrale de 240 à 900 nm. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 0,08 Å et dans une configuration de rétrodiffusion afin d'acquérir un signal avec un rapport signal / bruit optimisé. Les expériences ont été menées par F. Goutaland et Y. Ouerdane au laboratoire T.S.I. (équipe C.F.O.P.).

III.3. Caractérisations mécaniques

Les propriétés mécaniques des couches minces élaborées sont d'une importance capitale. L'étude vise le dépôt de DLC sur des têtes sphériques de prothèses de hanche. Les revêtements doivent donc posséder une adhérence remarquable vis-à-vis du substrat ainsi que des propriétés de dureté et d'élasticité compatibles avec l'application. L'adhérence sera étudiée par deux méthodes complémentaires, le test de la rayure (Scratch-Test) et le test de

traction. Les valeurs de dureté et de module d'élasticité (module d'Young) seront déduites d'essais de nanoindentation.

III.3.1. Mesures de l'adhérence

La qualité de l'adhérence d'une couche mince influe directement sur l'efficacité ou sur la durée de vie des pièces mécaniques revêtues.

Les essais par Scratch-Test sont utilisés classiquement pour caractériser l'adhérence de couches minces sur divers types de substrats.

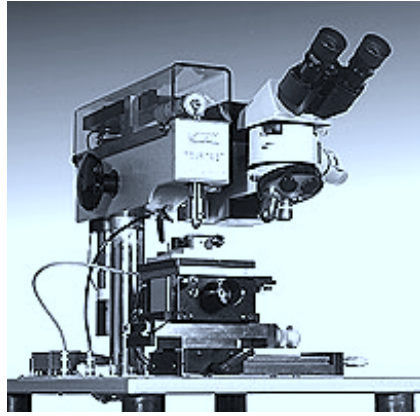
Les tests de traction normale uniaxiale sont des caractérisations mécaniques permettant de déterminer la résistance mécanique à la traction d'une éprouvette, la résistance élastique, l'allongement mais aussi l'adhérence d'un dépôt par rapport à un substrat.

III.3.1.1. Scratch-Test

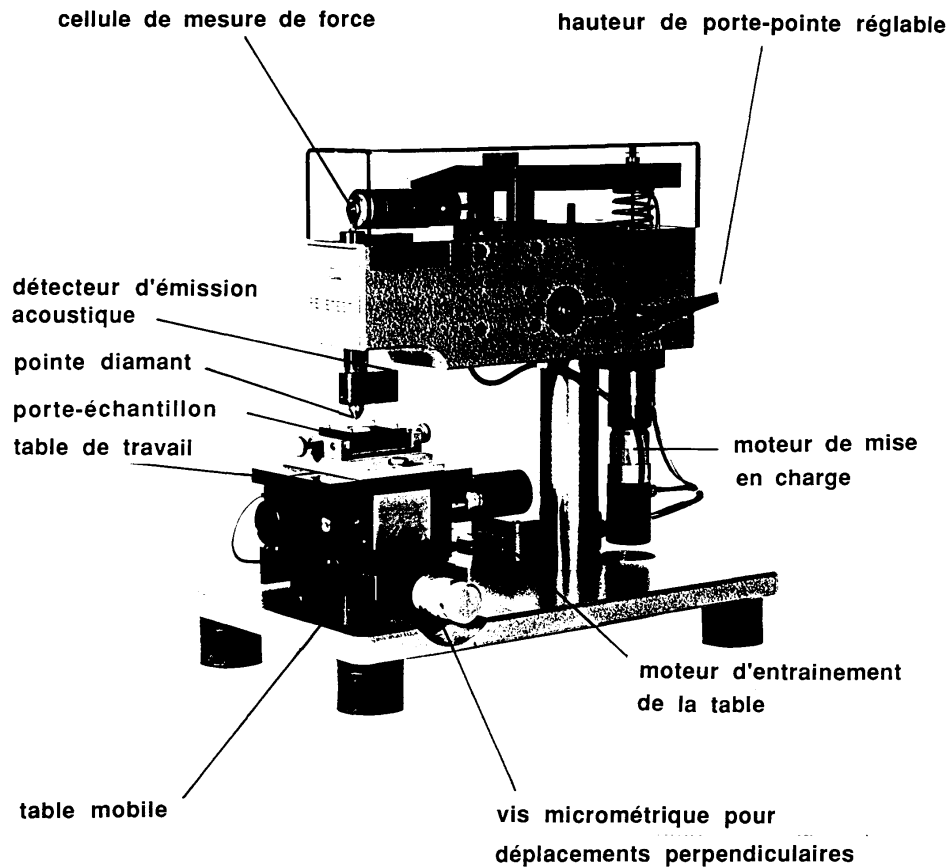
Développé par la société d'instruments d'analyse de surface CSEM Instruments, le REVETEST est un appareil de test automatique de la force mécanique d'adhésion et de cohésion intrinsèque de couches dures et fragiles sur substrats plus ou moins durs (figure 2.12.).

Le test consiste à rayer la surface d'un substrat revêtu, avec une pointe de diamant arrondie (figure 2.13.). La force normale est appliquée à la surface de l'échantillon, de manière continue en cours de rayure. L'appareil peut également opérer à charge constante. Un accéléromètre piézoélectrique détecte l'émission acoustique produite lors de la rupture des couches. L'intensité de l'émission acoustique dépend de la nature de la rupture : niveau d'aspérité, fissuration, écaillage du revêtement, etc. L'émission acoustique détectée est fonction de la force appliquée et de l'échantillon testé. Des graphiques peuvent être obtenus et fournir des informations qualitatives et quantitatives sur la résistance mécanique du revêtement.

L'appareil permet de tester une grande variété de revêtements et est spécialement adapté au contrôle de production des revêtements d'outils de coupe en métal dur. Il est par ailleurs doté d'un microscope qui permet l'examen visuel de la rayure. Il fournit des informations supplémentaires sur la taille, la nature et la répartition des défauts des films déposés.



(a)



(b)

Figure 2.12. : a) Photographie d'un appareil REVETEST

b) Description mécanique de l'appareil REVETEST

Les tests d'adhérence par Scratch-Test ont été effectués dans le cadre de notre partenariat avec la société Hydromécanique Et Frottements (HEF) située à Andrézieux-Bouthéon (42) afin de faire un premier classement qualitatif concernant la force d'adhésion de nos dépôts par rapport au substrat utilisé.

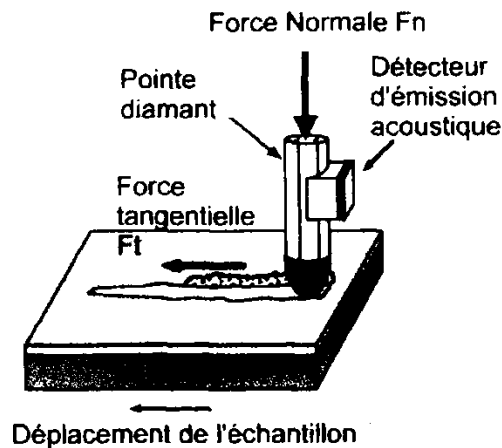


Figure 2.13. : Schéma de principe du test appelé Scratch-Test.

III.3.1.2. Tests de traction

Un test spécifique par essai de traction a été mis en place au cours de cette étude. Cette technique a été choisie afin de comparer les résultats obtenus pour les films de DLC avec des résultats obtenus par ailleurs dans le domaine biomédical en suivant la norme française **AFNOR NF S 94-072, Novembre 1998** « Détermination de l'adhérence en traction des revêtements phosphocalciques pour applications biomédicales » [27] présentée dans l'*annexe 1*. Elle a également été choisie en raison de la nécessité d'effectuer des mesures pour des substrats « mous » de type polymère (UHMWPE).

III.3.1.2.1. Principe

Chaque essai de traction nécessite deux types de plots. Les premiers sont des plots polis (la méthode de polissage sera décrite par la suite) servant de substrats pour les revêtements réalisés, les seconds sont des plots antagonistes que l'on vient coller minutieusement à la surface des films déposés.

Dans un premier temps, des pions de diamètre 7 mm sont donc collés sur les substrats d'intérêt biomédical de diamètre 15 mm (inox 316L et UHMWPE), comme reporté sur la figure 2.14.. Ensuite, le système pion / substrat est fixé au dispositif s'adaptant à une machine de traction DARTEC. Puis, une traverse mobile applique une force de traction sur le pion

collé avec une vitesse de l'ordre de 3 mm/minute et la force nécessaire à l'arrachement du pion est enfin enregistrée à l'aide d'un capteur de force à jauges de contrainte. Cette force est ensuite ramenée par unité de surface du plot pour donner une mesure d'adhérence du dépôt vis à vis du substrat. L'adhérence des films est déterminée par :

$$\text{Adhérence} = \frac{F}{S} \quad (2.2)$$

avec F la force nécessaire à l'arrachement du pion en Newton et S la surface du pion collé en mm². Cette adhérence s'exprime en mégapascal (MPa).

Différents types de rupture peuvent avoir lieu. Les ruptures cohésives sont des ruptures qui se produisent au sein d'un matériau (colle ou dépôt). Les ruptures adhésives sont des ruptures qui interviennent à l'interface de deux matériaux différents. Un récapitulatif est présenté sur le tableau 2.4..

	Type de rupture	Information obtenue
ADHESIVE	plot / colle	L'adhérence du dépôt est supérieure à la force mesurée, nécessaire à l'arrachement.
	colle / dépôt	L'adhérence du dépôt est supérieure à la force mesurée, nécessaire à l'arrachement.
	dépôt / substrat	La force nécessaire à l'arrachement est représentative de l'adhérence du dépôt par rapport au substrat.
COHESIVE	au sein de la colle	La force mesurée représente la force nécessaire à la rupture des liaisons chimiques au sein de la colle.
	au sein du matériau déposé	La force mesurée représente la force nécessaire à la rupture des liaisons chimiques au sein du matériau.

Tableau 2.4. : Tableau récapitulatif des différentes ruptures pouvant avoir lieu lors d'un essai de traction

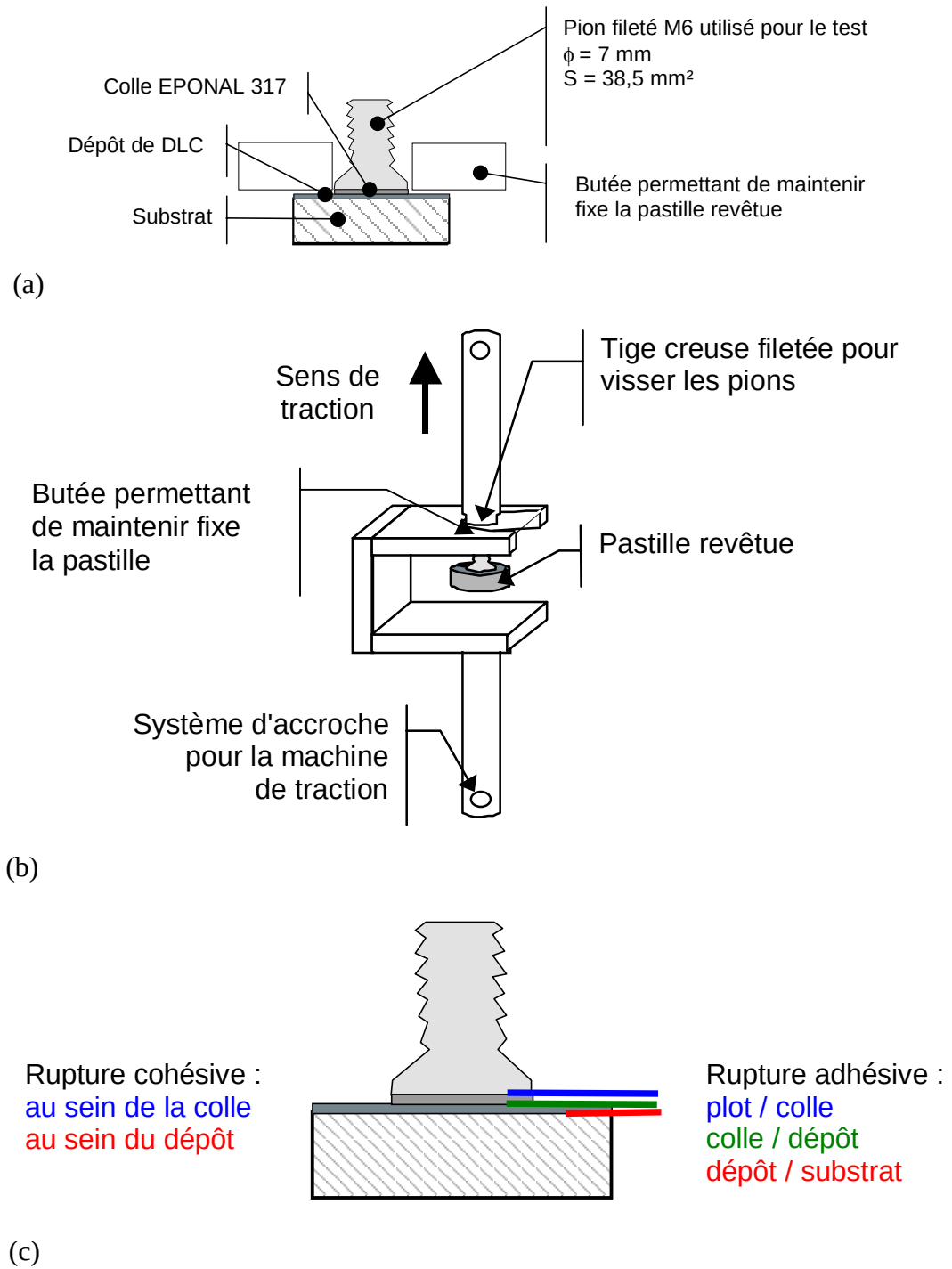


Figure 2.14. : Schéma de la mise en œuvre du test d'adhérence sur les dépôts DLC :

(a) collage des pions sur les substrats en inox 316L ou polyéthylène à très haut poids moléculaire

(b) dispositif de fixation des pions pour effectuer le test d'adhérence

(c) mise en évidence des différents types de rupture qui peuvent avoir lieu à l'issue du test d'adhérence.

III.3.1.2.2. Dispositif expérimental

Les plots à revêtir ont été préalablement polis au centre SMS. Les plots antagonistes ont été sablés au corindon CAF 220 dont le diamètre moyen des particules est de 58 μm . La colle utilisée est l'EPONAL 317 d'Atochem, qui est une résine époxydique sans solvant à deux composants. Elle polymérise à température ambiante. Une charge de 10 kg est exercée sur 10 couples plot revêtu / plot antagoniste pendant les premières 24 heures de collage. Avant d'effectuer les tests, il s'écoule 48 heures après le début du collage. La mise en œuvre des essais et la conception du montage doivent être réalisées rigoureusement afin d'éliminer les problèmes d'alignement et de rectitude géométrique.

Les plots sur lesquels sont déposés les films de carbone doivent être préalablement polis afin que leur rugosité de surface obéisse aux normes du biomédical concernant les implants métalliques. Selon la norme internationale **ISO 7206-2 :1996** [28] présentée dans l'*annexe 2*, les matériaux métalliques bioimplantables doivent posséder une rugosité de surface R_a inférieure ou égale à 0,05 μm .

On effectue un polissage en rotation libre. Un plateau cylindrique sur lequel on peut charger 7 plots est lesté d'une masse d'environ 500 g, ce plateau est ensuite positionné (entre deux patins) de façon à pouvoir tourner sur lui-même librement lorsque le plateau composite de la polisseuse est mis sous tension. Le polissage de surface consiste à réaliser une série de polissage des pièces avec des pâtes diamantées polycristallines dont la taille des grains diminue au fil des cycles. Les tailles de grains utilisés sont respectivement 45, 30, 14, 9, 6, et 3 μm . Chaque cycle dure dix minutes (excepté le premier qui a une durée de 20 minutes) et est réalisé avec une vitesse de l'ordre de 150-200 tours / minute. La finition se fait à l'aide d'une suspension de silice colloïdale et d'alumine microcristallisée avec des grains de diamètre 60 nm durant dix minutes.

III.3.2. Nanoindentation

Les matériaux déposés doivent présenter des propriétés de dureté et d'élasticité particulières en vue de l'application biomédicale prothèse de hanche. Nous avons étudié ces deux propriétés à l'aide d'un nano-indenteur XP sur le site de l'Ecole Centrale de Lyon. Les essais ont été réalisés par S. Pavan et J.-L. Loubet.

L'appareillage, représenté sur la figure 2.15., fourni par MTS permet donc de réaliser des indentations. Il est équipé d'une tête de mesure de type Berkovich. Il s'agit d'une pointe

ayant une géométrie pyramidale à base triangulaire. Le principe réside dans l'application d'une charge réalisée par l'intermédiaire d'une bobine (repérée *C*) insérée dans un aimant. Une force dans l'axe de la colonne (repérée *B*) est générée en faisant passer un courant dans la bobine. C'est cette force qui correspond à la charge appliquée. La force créée par la bobine va provoquer le déplacement de la colonne ce qui va se traduire par une variation de la capacité du capteur : $Q = C \times V$. Des ressorts de rappels et de maintien (*D*) servent à assurer le guidage de la colonne. Ils maintiennent la colonne perpendiculairement à la surface des échantillons, leur raideur est de 100 N/m. La mesure de déplacement se fait par l'intermédiaire d'un capteur capacitif (*E*). La mesure de la capacité est une mesure différentielle entre les deux plaques entourant la colonne. L'ensemble est monté sur un bâti (*F*) qui possède une rigidité très élevée (7 millions de N.m^{-1}) afin de se rapprocher le plus possible des expériences idéales c'est-à-dire à colonne infiniment rigide. Cet appareil est isolé de l'extérieur de façon à éviter toutes les perturbations dues aux bruits et aux variations de température. Par conséquent il repose sur une table à coussin d'air et l'ensemble est enfermé dans une pièce acoustique.

Enfin, le porte-échantillon (*A*) permet de disposer 5 échantillons dans le dispositif.

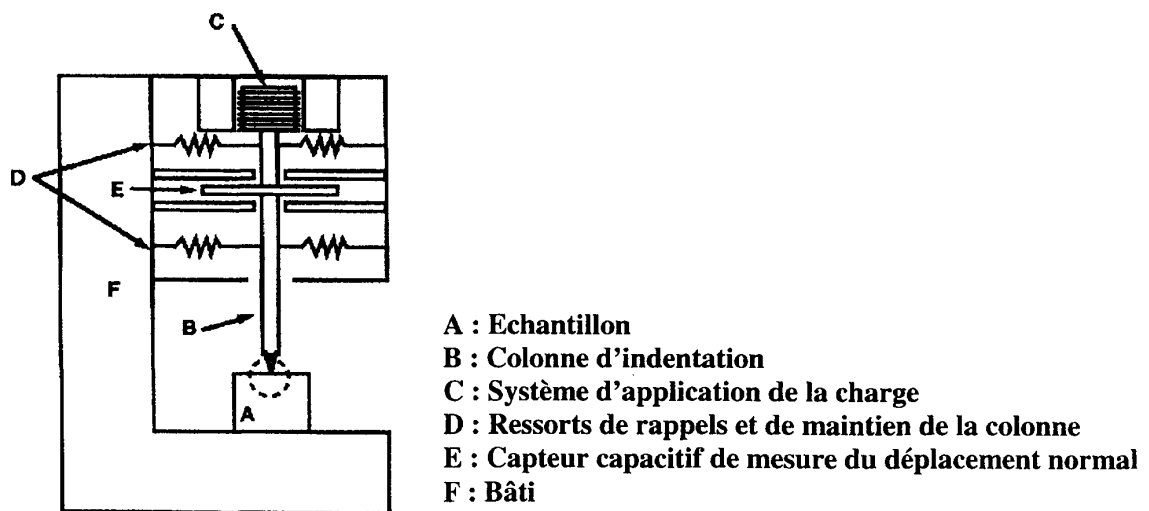


Figure 2.15. : Schéma de principe du nano-indenteur XP

Le système utilisé dans nos essais, réalisés en mode statique (sans mouvement continu et sans mouvement oscillant) avec une amplitude de force de 100 mN, a une résolution en force et en déplacement de 0,3 μN et 0,8 nm respectivement. L'essai statique a été le tout premier essai de dureté instrumenté donnant les grandeurs mécaniques d'un matériau. Cette mesure, au point de charge maximale, nous permet de déterminer la raideur de contact *S*, l'aire de contact *A*, la dureté *H* et le module d'élasticité encore appelé module d'Young *E*.

La figure 2.16. présente une courbe-type d'indentation selon la méthode statique. Pour avoir accès à ces grandeurs mécaniques, il faut mesurer la valeur de la raideur de contact, S , qui n'est autre que la pente de la courbe de décharge de l'essai (représentée sur la figure 2.16.) :

$$S = \frac{P}{(h - h_r)} \quad (2.3)$$

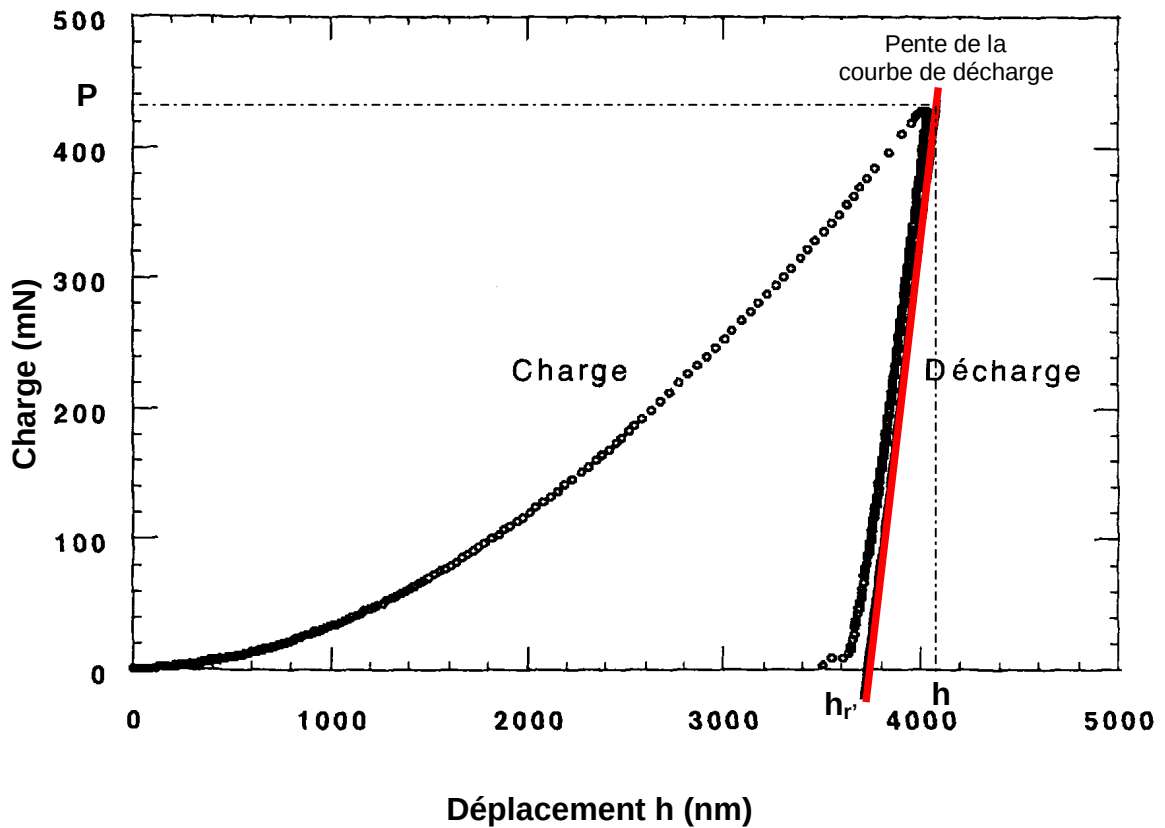


Figure 2.16. : Courbe d'indentation obtenue lors d'une essai réalisé en mode statique

Les deux grandeurs qui nous intéressent sont la dureté et le module d'élasticité. La dureté est définie par :

$$H = \frac{P}{A_{\text{indentation}}} \quad (2.4)$$

avec P la charge maximale et $A_{\text{indentation}}$ l'aire de contact.

Sortant du cadre de cette étude, les équations utilisées ci-dessous ne seront pas démontrées.

L'aire de contact est déduite de l'équation suivante :

$$A_{\text{indentation}} = 35,37 (h_r + h_0)^2 \quad (2.5)$$

où h_r l'enfoncement plastique sous charge et h_0 le défaut de pointe, que nous définirons par la suite.

Le module d'élasticité réduit E' est donné par :

$$E' = \frac{E}{1 - \nu^2} = \frac{S \times \sqrt{\pi}}{2 \times \sqrt{35,37 \times (h_r - h_0)^2}} \quad (2.6)$$

avec E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson du matériau.

Après dépouillement des résultats de l'essai, il est possible d'obtenir des courbes de dureté ou de module d'élasticité en fonction de l'enfoncement plastique sous charge h_r .

Cette méthode présente cependant des inconvénients. Elle donne des informations sur le matériau à une seule valeur d'enfoncement. Plusieurs essais à différents enfoncements sont donc à réaliser lorsqu'on désire des informations sur l'homogénéité d'un matériau en fonction de la profondeur. Par ailleurs, il existe des artefacts de mesure dont il faut tenir compte :

- ✓ le défaut de pointe est un paramètre qui influence les résultats obtenus. La pointe initialement dite « parfaite » se détériore au fur et à mesure des essais et présente alors un rayon de courbure à son extrémité qui croît, comme représenté sur la figure 2.17..
- ✓ la dérive thermique qui représente la dilatation ou la contraction thermique de la colonne c'est-à-dire une variation de sa longueur au cours de l'essai. Ce paramètre joue directement sur les mesures de déplacement.

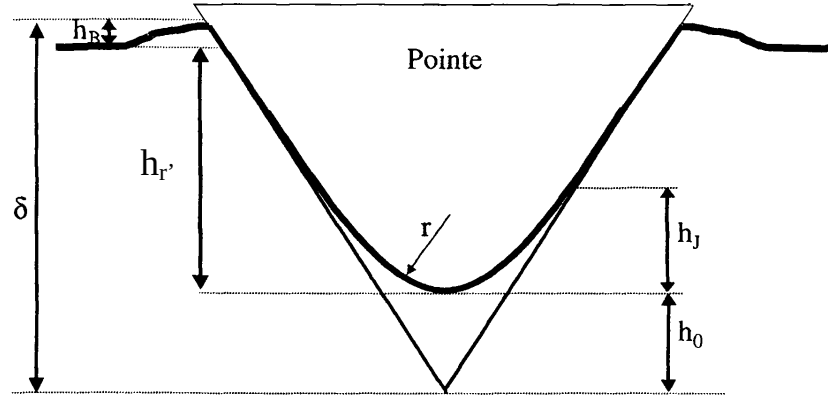


Figure 2.17. : Schématisation du défaut de pointe d'un indenteur. La pointe présente un rayon de courbure r à son extrémité. Le terme $h_{r'}$ représente l'enfoncement plastique sous charge, h_0 le défaut de pointe, h_B la hauteur des bourrelets et h_j la longueur de coupure.

Afin de tenir compte du défaut de pointe, il peut être montré que la correction à appliquer à l'enfoncement plastique sous charge mesuré consiste à lui ajouter le défaut de pointe pour obtenir l'enfoncement vrai (δ) suivant la relation :

$$\delta = h_0 + h_{r'} \quad (2.7)$$

Cette relation est valable si on ne tient pas compte des effets des bourrelets autour de l'indenteur. Ici, la mesure est encore incorrecte puisque la ligne de base se situe au niveau de la surface de l'échantillon. Si la ligne de base est prise au niveau des bourrelets, il vient :

$$\delta = h_b + h_0 + h_{r'} \quad (2.8)$$

Si on admet que la hauteur des bourrelets est proportionnelle à l'enfoncement plastique sous charge, on établit la relation suivante :

$$\delta = \alpha \times (h_{r'} + h_0) \quad (2.9)$$

qui permet ainsi de corriger le défaut de pointe de l'indenteur. Un coefficient α est appliqué de manière à tenir compte des effets du défaut de pointe.

La dérive thermique, variation de dimension qui vient s'ajouter ou se retrancher aux mesures de déplacement, est minimisée au maximum par la nature du matériau constituant la colonne. En effet, cette dernière est composée d'un alliage « Invar » (alliage de composition proche de $\text{Ni}_{35}\text{Fe}_{65}$), matériau dont le coefficient de dilatation thermique est très faible, de l'ordre de 10^{-6} K^{-1} . De plus, afin de maîtriser au mieux ce phénomène, le début des

expériences n'est programmé qu'au moins une demi-journée après l'introduction des échantillons dans le dispositif expérimental.

III.4. Caractérisations tribologiques

III.4.1. Principe

Les analyses tribologiques sont utilisées pour déterminer les frottements engendrés par des surfaces en contact animées d'un mouvement relatif. Elles permettent d'obtenir les coefficients de frottement et d'usure d'un matériau. Les essais ont été réalisés à l'Ecole Centrale de Lyon par M. Belin.

Lorsque deux corps en contact se déplacent, il existe une force de frottement qui s'oppose au glissement. Le coefficient de frottement est défini comme étant le rapport de la force tangentielle notée F_T sur la force normale supportée par le contact F_N . Il dépend de la nature des deux corps en contact. L'usure est une conséquence du frottement et se produit au niveau de la zone de contact. La résistance à l'usure est estimée en calculant le volume de la trace d'usure au niveau du film après 50 000 cycles. Les paramètres influençant le taux d'usure sont la force de contact, la température, l'aire de contact, l'état physico-chimique des surfaces frottantes (rugosité, couches d'oxydes), la structure cristallographique et les propriétés mécaniques des matériaux (dureté). Ces paramètres peuvent en effet modifier la nature et la structure du film de transfert qui se crée lors des frottements qui lui-même peut interagir différemment avec les surfaces en contact. L'absence ou la présence d'un lubrifiant ou d'agents actifs en frottement (additifs anti-usure) peut également jouer un rôle sur les phénomènes d'usure.

Un tribomètre est donc un dispositif permettant de mesurer une force de frottement. Il est à grand débattement lorsque la longueur de la trace d'usure est nettement supérieure à la dimension de l'aire apparente de contact. On parle d'aire de contact apparente dans le cas d'un contact sphère-plan, il s'agit du disque où la forme de la sphère concentre les contraintes engendrées par le contact. Lorsque le tribomètre est à petit débattement, on est alors en régime de *fretting*.

Il existe de nombreuses méthodes d'essais tribométriques qui permettent une caractérisation du frottement et de l'usure. Dans les études du comportement tribologique, des

concepts géométriques simples sont utilisés. Les configurations classiques sont représentées sur la figure 2.18. :

- essai pion sur disque à mouvement de rotation continu (a)
- essai pion sur cylindre (b)
- essai pion à mouvement alterné (c)
- essai 4 billes (d).

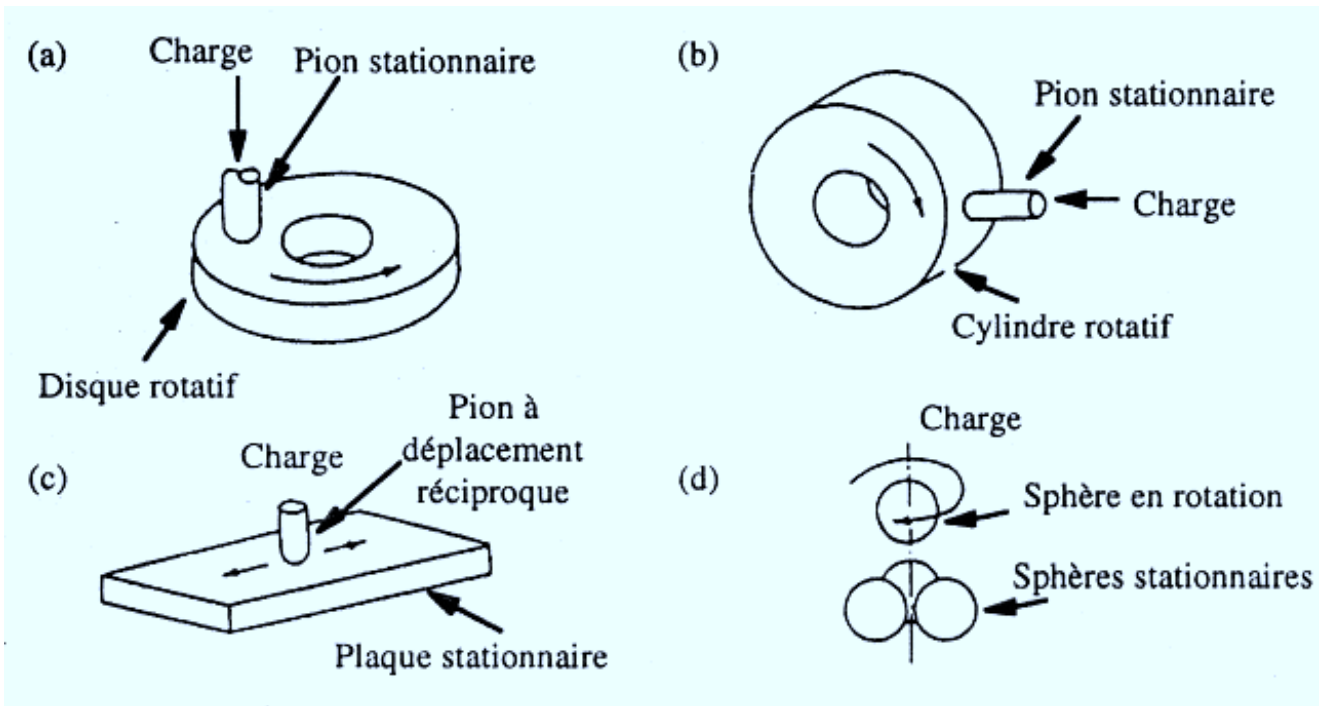


Figure 2.18. : Représentation des 4 configurations classiques d'un essai tribométrique

Le pion utilisé peut prendre deux formes différentes :

- bille (configuration *ball-on-disc*)
- pointe (configuration *pin-on-disc*) [29].

III.4.2. Dispositif expérimental

Les essais réalisés dans cette étude sont des essais pion à mouvement alterné, comme représentés sur la figure 2.19., dans des conditions de température ambiante et de pression atmosphérique (humidité relative RH = 25-30 %). Le choix s'est porté sur ces conditions en raison de l'application visée dans ce travail. Les essais se devaient d'être effectués dans les conditions les plus proches des conditions physiologiques du corps humain. L'évolution du coefficient de frottement est étudiée avec une bille en acier AISI 52100 (100Cr6) polie, de diamètre 6 mm (rugosité moyenne : $< 0,1 \mu\text{m}$) pour des forces appliquées dans la gamme 0,5 – 2 N ce qui correspond à des pressions de contact (ou apparente) selon la théorie de Hertz (relative au contact des corps solides) de 0,5-1,3 GPa. La vitesse de déplacement de la bille est de 6 mm.s^{-1} sur une longueur de trace de 3,0 mm. Une photographie de l'appareillage utilisé est présentée à la figure 2.20..

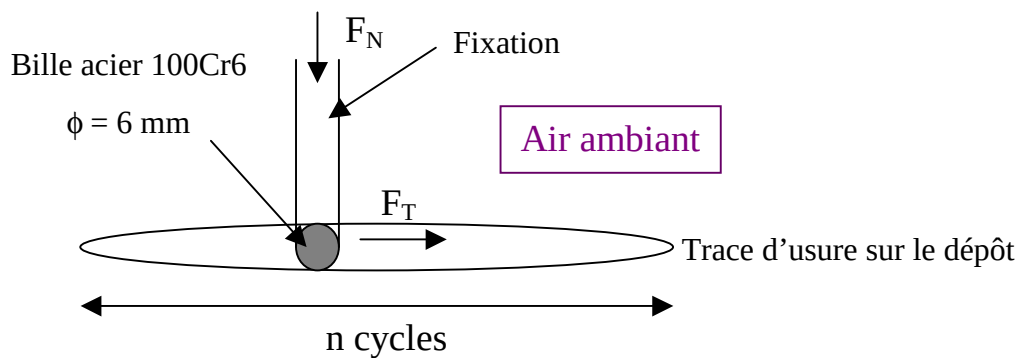


Figure 2.19. : Schéma de principe des analyses tribologiques



Figure 2.20. : Photographie du tribomètre pion à mouvement alterné utilisé dans cette étude

IV. Dispositifs expérimentaux pour l'application biomédicale

Un mécanisme de rotation est nécessaire à la réalisation de revêtement avec une homogénéité en épaisseur, sur pièce non plane.

La figure 2.21. représente un dessin technique du système conçu à partir du bras manipulateur (porte-substrat) déjà en place sur le dispositif expérimental.

Les premières pièces revêtues seront ensuite analysées pour vérifier l'homogénéité de l'épaisseur du film et pour déterminer leur résistance à l'usure sur un simulateur de marche.

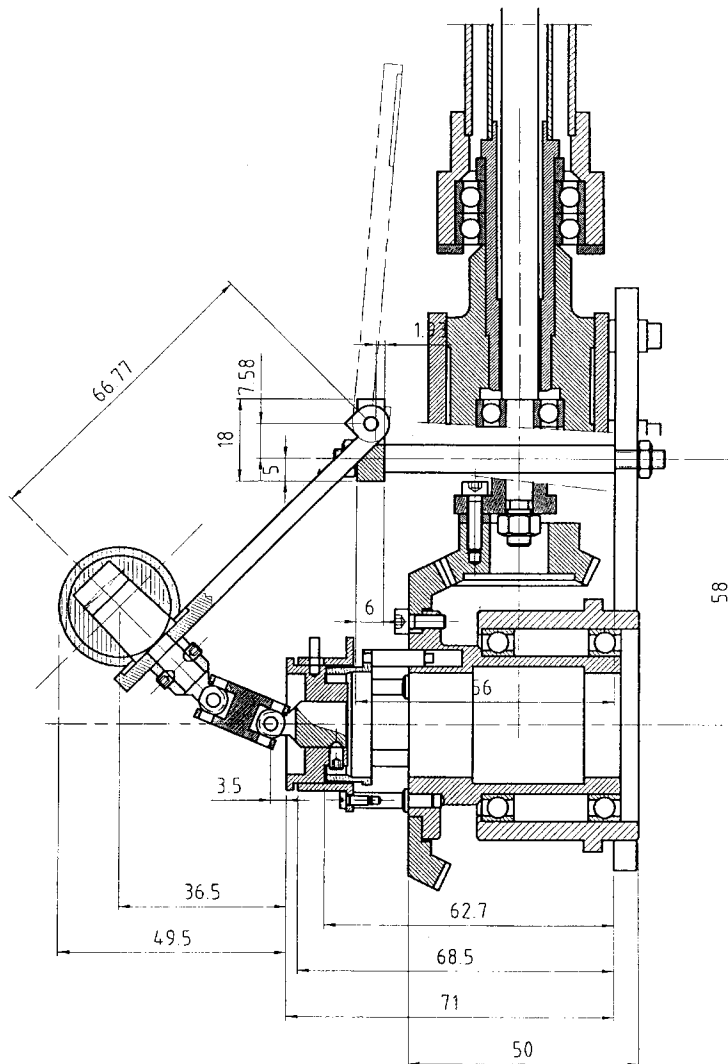


Figure 2.21. : Dessin technique du système de rotation conçu pour le dépôt de têtes sphériques de prothèse de hanche

Les dépôts réalisés sur une pièce réelle c'est-à-dire sur la tête sphérique d'une prothèse de hanche sont supposés réduire l'usure au niveau de l'articulation d'une prothèse de hanche. Afin de valider l'intérêt de ces dépôts pour le domaine biomédical, il est nécessaire d'effectuer une étude *in vitro*. Pour cela, il faut simuler le comportement en frottement des pièces articulaires d'implants orthopédiques. Une machine d'essai appelée Tribocup[®] mise au point à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne permet de reproduire des sollicitations proches des sollicitations réelles. Le dispositif comporte deux mouvements croisés alternatifs dont la cinématique est proche de celle de la hanche. La sphère à tester, immergée dans un bac contenant du liquide physiologique artificiel, est fixée sur le bâti. La cupule liée à un bras mobile décrivant les deux mouvements vient frotter sur la sphère positionnée en bas, comme reporté sur la figure 2.22.. Avec cette configuration, l'élimination des éventuels débris d'usure est possible comme dans la position anatomique. La force est appliquée de la cupule sur la sphère par l'intermédiaire d'un ressort.

Le premier mouvement est appelé « battement », il correspond au mouvement de flexion-extension de l'articulation de la hanche. Dans la réalité, la flexion a une amplitude de 90 à 120° selon si le genou est plié ou non. Seuls les 45 premiers degrés de flexion sont utilisés pendant la marche normale. L'extension est le mouvement qui porte la cuisse en arrière et n'a qu'une amplitude réduite à 15° à partir de la position de rectitude.

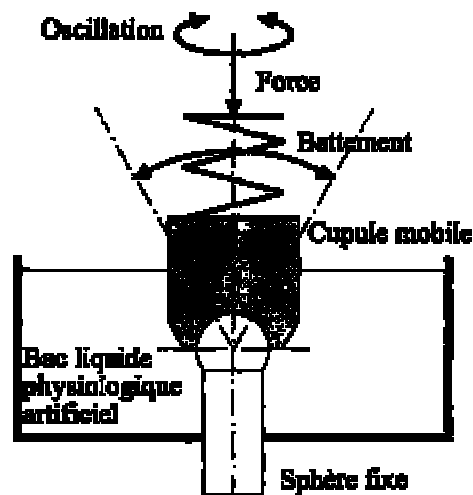


Figure 2.22. : Principe de fonctionnement de Tribocup[®]

Les mouvements de battements du banc d'essai peuvent avoir une amplitude réglable de 30, 40, 50 ou 60°, à définir avant l'essai. Les vitesses relatives entre les surfaces des pièces testées sont donc proches des vitesses de frottement des prothèses réelles.

Dans l'articulation de la hanche, un mouvement de rotation interne ou externe fait tourner, en position de rectitude, la pointe du pied vers l'intérieur ou l'extérieur. L'amplitude totale de ce mouvement est de 60°. Sur la machine Tribocup[®], ce mouvement est appelé « oscillation » et constitue le deuxième mouvement possible. L'amplitude des oscillations est variable de 10 à 180°, par pas de 10°. Sa fréquence est variable de 0 à 1 Hz.

Le liquide physiologique artificiel utilisé est une solution de Ringer dont la composition pour un litre d'eau est la suivante :

Soluté	NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃
Masse (g)	8,5	0,25	0,22	0,15

Tableau 2.5. : Composition chimique d'une solution de Ringer

La solution obtenue a un pH de 7,8. De plus, elle est maintenue en circulation permanente et est renouvelée entre chaque essai. Les essais sont réalisés à température ambiante, environ 25°C sous aération naturelle. L'humidité et la température sont maintenues constantes grâce à un capot en Plexiglas qui recouvre l'ensemble du Tribocup[®].

L'articulation de la hanche permet aussi des mouvements de latéralité, appelés abduction et adduction, d'amplitudes respectives de 45 à 80 ou 90° et 30°. Ces mouvements permettent typiquement d'écarter latéralement les jambes (éventuellement jusqu'au grand écart) ou de les croiser, que le corps soit en position de rectitude ou non. Ils ne sont pas pris en compte sur ce banc d'essai car ils sont peu activés lors de la marche normale.

Conclusion

Ce chapitre est consacré à la description détaillée des différents dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail. Nous avons développé le procédé de dépôt par ablation laser femtoseconde ainsi que toutes les techniques de caractérisation qui ont été utiles pour la détermination des propriétés des revêtements de DLC. Nous allons, maintenant, exposer les résultats obtenus à l'issue de ces caractérisations.

Références bibliographiques :

- [1] R. Le Harzic, « Etude des procédés laser femtoseconde pour le micro-usinage à effets thermiques limités », Thèse, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2003), 229 pages.
- [2] « Systèmes femtosecondes ». SAINT-ETIENNE : Collection Intégration, Publications de l'Université de Saint-Etienne, P. Laporte et F. Salin Ed., 2001. 420 pages. ISBN 2-86272-210-3.
- [3] M.M. Morshed, B.P. McNamara, D.C. Cameron and M.S.J. Hashmi, « Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L Stainless steel », *Surf. Coat. Technol.* **163-164** (2003), p 541-545.
- [4] R. Bertoncello, A. Casagrande, M. Casarin, A. Glisenti, E. Lanzoni, L. Mirengghi and E. Tondello, « TiN, TiC and Ti(C,N) film characterization and its relationship to tribological behaviour ». *Surf. Interface Anal.* **18** (1992), p 525-531.
- [5] L. Vandenbulcke, D. Rats, M.I. De Barros, R. Benoît, R. Erre and P. Andreazza, « Two-step process for improved diamond deposition on titanium alloys at moderate temperature ». *Appl. Phys. Lett.* **72** (4) (1998), p 501-503.
- [6] L. Demuynck, J.C. Arnault, R. Polini and F. Le Normand, « CVD diamond nucleation and growth on scratched and virgin Si (100) surfaces investigated by in-situ electron spectroscopy ». *Surf. Sci.* **377-379** (1997), p 871-875.
- [7] M.M. Waite and S.I. Shah, « X-ray photoelectron spectroscopy of initial stages of nucleation and growth of diamond thin films during plasma assisted chemical vapor deposition ». *Appl. Phys. Lett.* **60** (19) (1992), p 2344-2346.
- [8] R.I. Kvon, S.V. Koscheev and A.I. Boronin, « XPS study of carbon species at the surface of platinum single crystal planes », *J. Molec.Catalysis A* **158** (2000), p 297-300.
- [9] Y. Mizokawa, T. Miyasato, S. Nakamura, K.M. Geib and C.W. Wilmsen, « The C *KLL* first-derivative x-ray photoelectron spectroscopy spectra as a fingerprint of the carbon state and the characterization of diamondlike carbon films ». *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (5) (1987), p 2809-2813.
- [10] D. Rats, L. Vandenbulcke, R.Herbin, R. Benoît, R. Erre, V. Serin and J. Sevely, « Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys ». *Thin Solid Films* **270** (1995), p 177-183.
- [11] P.-Y. Jouan, M.-C. Peignon, Ch. Cardinaud and G. Lempérière, « Characterisation of TiN coatings and of the TiN / Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy ». *Appl. Surf. Sci.* **68** (1993), p 595-603.

- [12] J.I.B. Wilson, J.S. Walton and G. Beamson, « Analysis of chemical vapour deposited diamond films by X-ray photoelectron spectroscopy ». *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **121** (2001), p 183-201.
- [13] S. Rey, F. Antoni, B. Prevot, E. Fogarrassy, J.C. Arnault, J. Hommet, F. Le Normand and P. Boher, « Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation ». *Appl. Phys. A* **71** (2000), p 433-439.
- [14] C. Grossiord, « Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite – cas des additifs au molybdène. », Thèse, Ecole Centrale de Lyon, (1999), 146 pages.
- [15] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu and R.W. Collins, « Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films », *J. Appl. Phys* **71** (11) (1992), p 5675-5684.
- [16] K.J. Koivusaari, J. Levoska and S. Leppävuori, « Pulsed-laser deposition of diamond-like carbon : Relations between laser fluence, velocity of carbon ions, and bonding in the films ». *J. Appl. Phys.* **85** (5) (1999), p 2915-2920.
- [17] F.L. Coffman, R. Cao, P.A. Pianetta, S. Kapoor, M. Kelly and L.J. Terminello, « Near-edge x-ray absorption of carbon materials for determining bond hybridization in mixed sp^2/sp^3 bonded materials ». *Appl. Phys. Lett.* **69** (4) (1996), p 568-570.
- [18] T.W. Capehart, T.A. Perry, C.B. Beetz, D.N. Belton, G.B. Fisher, C.E. Beall, B.N. Yates and J.W. Taylor, « X-ray absorption fine structure of diamond films grown by chemical vapor deposition ». *Appl. Phys. Lett.* **55** (10) (1989), p 957-959.
- [19] S. Bhattacharyya, M. Lübke, P.R. Bressler, D.R.T. Zahn and F. Richter, « Structure of nitrogenated amorphous carbon films from NEXAFS ». *Diamond Relat. Mater.* **11** (2002), p 8-15.
- [20] R. Gago, I. Jiménez, J.M. Albella, A. Climent-Font, D. Cáceres, I. Vergara, J.C. Banks, B.L. Doyle and L.J. Terminello, « Bonding and hardness in nonhydrogenated carbon films with moderate sp^3 content ». *J. Appl. Phys.* **87** (11) (2000), p 8174-8180.
- [21] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky and R.E. Shroder, « Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike films ». *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (3) (1988), p 1783-1787.
- [22] K.W. Gilkes, S. Prawer, K.W. Nugent, J. Robertson, H.S. Sands, Y. Lifshitz and X. Shi, « Direct quantitative detection of the sp^3 bonding in diamond-like carbon films using ultraviolet and visible Raman spectroscopy ». *J. Appl. Phys.* **87** (10) (2000), p 7283-7289.
- [23] A.C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W.I. Milne, V. Stolojan, L.M. Brown, A. LiBassi and B.K. Tanner, « Determination of bonding in amorphous carbons

by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-ray reflectivity ». J. Non Crystalline Solids **266-269** (2000), p 765-768.

[24] G. Adamopoulos, K.W.R. Gilkes, J. Robertson, N.M.J. Conway, B.Y. Kleinsorge, A. Buckley and D.N. Batchelder, « Ultraviolet Raman characterisation of diamond-like carbon ». Diamond Relat. Mater. **8** (1999), p 541-544.

[25] M.P. Siegal, P.N. Provencio, D.R. Tallant, R.L. Simpson, B. Kleinsorge and W.I. Milne, « Bonding topologies in diamondlike amorphous-carbon films », Appl. Phys. Lett. **76** (15) (2000), p 2047-2049.

[26] R. Kalish, Y. Lifshitz, K. Nugent and S. Prawer, « Thermal stability and relaxation in diamond-like-carbon. A Raman study of films with different sp^3 fractions (ta-C to a-C) », Appl. Phys. Lett. **74** (20) (1999), p 2936-2938.

[27] Norme française AFNOR NF S 94-072, Novembre 1998, Matériaux pour implants chirurgicaux « Détermination de l'adhérence en traction des revêtements phosphocalciques pour applications biomédicales ». ISSN 0335-3931.

[28] Norme internationale ISO 7206-2:1996(F), « Implants chirurgicaux—Prothèses partielles et totales de l'articulation de la hanche— Partie 2 : Surfaces articulaires constituées de matériaux métalliques, céramiques et plastiques ».

[29] F. Platon, P. Fournier and S. Rouxel, « Tribological behaviour of DLC coatings compared to different materials used in hip joint prostheses », Wear **250** (2001), p 227-236.

CHAPITRE 3

Propriétés des couches minces de DLC élaborées par ablation laser femtoseconde

CHAPITRE 3 :

Propriétés des couches minces de DLC élaborées par ablation laser femtoseconde

Introduction

Nous venons de décrire, dans le chapitre précédent, le dispositif de dépôt comprenant un laser d'impulsions femtosecondes et l'enceinte ultra-vide équipée d'un sas d'introduction des échantillons ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette étude. Ce chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation des couches minces obtenues tant du point de vue structural que de l'application visée. Dans un premier temps, nous développons la réalisation des films de carbone amorphe ou DLC et l'optimisation des paramètres de dépôt ainsi que la caractérisation structurale des couches minces obtenues. Dans un second temps, nous présentons les caractérisations tant au niveau nanomécanique qu'au niveau tribologique ou encore de la force d'adhésion, en vue de l'application visée c'est-à-dire pour le revêtement des têtes sphériques de prothèse de hanche.

I. Paramètres expérimentaux

Le dispositif expérimental mis en place a été présenté en détails dans le chapitre 2. Après les réglages des différentes optiques et l'optimisation de la source laser, la gamme de fluences laser utilisable a été déterminée. Pour cela, une mesure de l'énergie en sortie du laser et de la surface des différents impacts obtenus en fonction de la focalisation du faisceau sur la cible a été effectuée. L'influence des paramètres expérimentaux principaux a ensuite été étudiée en gardant à l'esprit qu'à terme un transfert industriel de cette technique de dépôt pour le revêtement des prothèses de hanche est envisagé. Il est à noter que les premiers essais ont été réalisés avec un laser de prêt ne délivrant que des impulsions avec une énergie maximale de 0,7 mJ comme mentionné au chapitre 2 paragraphe I.1..

I.1. Substrats : nature et préparation

Parmi les matériaux utilisés pour la fabrication des prothèses de hanche, on peut citer l'acier inoxydable, les alliages en cobalt-chrome ou les alliages de titane. Ils sont particulièrement intéressants pour les prothèses sans ciment en raison de leur élasticité plus élevée que celle des autres alliages utilisés et plus proche de l'élasticité de l'os. Les céramiques (telles que l'alumine (Al_2O_3), la zircone (ZrO_2) et l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)) ou encore le polyéthylène à très haut poids moléculaire (UHMWPE, *Ultra-high molecular weight polyethylene*) sont principalement présents au niveau du cotyle des prothèses. Le chapitre 4 sera consacré spécifiquement à l'application prothèse et traitera de manière beaucoup plus précise des matériaux utilisés et des différentes structures constituant ces implants. Dans cette étude, nos choix se sont portés sur l'acier inoxydable austénitique AISI 316L et le polyéthylène à très haut poids moléculaire d'intérêt biomédical. En effet, le biomatériau le plus utilisé est sans doute l'acier inoxydable, encore largement utilisé en chirurgie orthopédique. L'intérêt de l'acier inoxydable dans ce domaine réside dans ses propriétés mécaniques. Le substrat plastique a été choisi, quant à lui, pour montrer l'intérêt de l'ablation laser concernant le dépôt à température ambiante, sur substrat en matériau bioimplantable.

En outre, d'un point de vue pratique, le silicium a été choisi comme substrat standard pour les dépôts de DLC dont la structure (épaisseur, nature, ...) a été caractérisée par la suite.

I.1.1. Silicium (100)

Pour cette étude, plusieurs types de substrats ont été utilisés. Les dépôts, qui ont été utiles aux différentes caractérisations (épaisseur, structure, ...), ont été élaborés sur des substrats monocristallins de silicium orienté (100), dopé par des éléments de bore (type p), de dimensions $15 \times 15 \text{ mm}^2$. Les substrats sont issus d'un barreau élaboré par la méthode de Czochralski qui permet d'obtenir un fort taux de dopage. Ce barreau de diamètre 10 cm est débité sous forme de wafer d'épaisseur $525 \pm 25 \text{ }\mu\text{m}$. Une des faces de chaque wafer est polie miroir, la rugosité R_z étant inférieure à $0,005 \text{ }\mu\text{m}$. Le substrat silicium étant très largement choisi par les équipes réalisant des dépôts carbonés [1-16], les résultats sont directement comparables avec ceux de la littérature. De plus, ces substrats ont la particularité de posséder une structure cristalline identique à celle du diamant avec une distance interatomique, d , de $2,35 \text{ }\text{\AA}$ ($d_{\text{diamant}} = 1,54 \text{ }\text{\AA}$). La liaison entre les atomes les plus proches est de caractère covalent de type sp^3 . Le silicium est donc capable de former des liaisons covalentes avec le carbone. L'énergie de liaison de C-Si et C-C est respectivement de 328 et 346 kJ.mol^{-1} . La phase de croissance des films de DLC sur substrat silicium débute donc par une couche intermédiaire de Si-C qui joue le rôle de couche d'« accrochage » pour les revêtements carbonés. Le silicium possède une dureté de 7 à 12 GPa et un module d'élasticité de 130 GPa.

Par la suite, des substrats silicium de plus grandes dimensions ont été utilisés (diamètre 25 mm).

I.1.2. Acier AISI 316L

L'austénite ou fer γ constituant de l'acier n'existe de manière stable qu'à haute température. Ce constituant ne peut être obtenu à température ambiante que par une trempe après avoir été amené à la température d'austénisation. L'austénite est composée de fer cristallisé sous la forme cubique à faces centrées. Ces aciers ont donc une structure cubique à faces centrées à température ambiante. Ils possèdent une excellente résistance à la corrosion et aux agents chimiques (acides forts) grâce à la présence, notamment, du molybdène. Ce sont

des aciers amagnétiques et très ductiles. La composition de base des aciers austénitiques est 18% de chrome et 8% de nickel en masse.

L'acier AISI 316L est composé majoritairement de l'élément Fer et des éléments suivants :

Elément chimique	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Autre : N
Pourcentage massique	63 à 68	0,03	1	2	0,045	0,03	16,5 à 18,5	10 à 13	2 à 2,5	0,11

Tableau 3.1. : Composition chimique de l'acier AISI 316L

L'acier inoxydable utilisé dans cette étude est poli miroir c'est-à-dire que sa rugosité de surface R_a est de l'ordre de $0,02 \mu\text{m}$ (cf chapitre 2, paragraphe III.3.1.2.2. pour le polissage des substrats). En effet, comme stipulé dans la norme **ISO 7206-2 :1996** [17], présentée dans l'*annexe 2*, concernant les éléments fémoraux des prothèses totales de hanche, les matériaux métalliques bioimplantables sphériques doivent présenter une rugosité de surface inférieure ou égale à $0,05 \mu\text{m}$.

I.1.3. Polyéthylène haute densité

Le polyéthylène à très haut poids moléculaire encore appelé polyéthylène haute densité (PEHD), est un matériau thermoplastique de formule brute $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$. Ses principales propriétés sont la rigidité, la résistance aux chocs, l'inertie chimique et la résistance à la stérilisation.

Ces substrats ainsi que ceux en acier AISI 316L se présentent sous la forme de disques de diamètre 15 mm et d'épaisseur 5 mm et nous sont fournis par le département Mécanique Physique et Interfaces (MPI) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. La géométrie de ces deux types de substrats a été définie par l'équipe Biomatériaux (département MPI) pour permettre les tests de traction permettant de caractériser l'adhérence des dépôts (cf chapitre 2, paragraphe III.3.1.2.). Les disques de polyéthylène nous sont fournis bruts d'usinage. De profondes stries circulaires sont visibles à la surface de ceux-ci mais étant

donné qu'ils sont implantés en l'état dans le corps humain, les dépôts de carbone ont donc été élaborés sans préparation préalable du substrat excepté un nettoyage de surface.

I.1.4. Préparation des substrats

Tous les substrats subissent un nettoyage ultrasonique préalable au dépôt, comme décrit dans le paragraphe I.3. du chapitre 2. Seuls les substrats AISI 316L peuvent subir un décapage ionique *in situ* sous atmosphère d'argon.

I.2. Cible

Les cibles fournies par la société Sodemi (Saint-Ouen l'Aumône, 95) sont des cibles de graphite de qualité EK926 (R5340P) de haute pureté (99,997 %). Le diamètre est de 25 mm et l'épaisseur 3 mm. Leur densité est de $1,72 \text{ g.cm}^{-3}$ et la taille moyenne des grains est de 15 μm . Les cibles sont synthétisées par pression isostatique, c'est-à-dire à force constante dans toutes les directions au moyen d'un liquide (généralement de l'huile).

Pendant les dépôts, la cible est animée d'un mouvement de rotation continue. La rotation nécessaire au renouvellement de la surface « vue » par le faisceau laser a été estimée à 32 tours par minute. Chaque cible est utilisée, sur les deux faces, pour la réalisation de 4 à 6 films en moyenne. En effet, pour une durée de dépôt de 15 minutes, le faisceau laser décrit trois cercles concentriques. Le principe consiste à avancer la cible de 1 mm horizontalement afin de créer un nouveau cercle concentrique de diamètre inférieur et d'ajuster en conséquence à la fois la distance cible-substrat (1 mm) et la distance cible-lentille de focalisation afin de conserver la même focalisation du faisceau au niveau de la cible. Ainsi, chaque cercle n'est utilisé que durant 5 minutes. La profondeur maximale d'un cercle a été estimée au profilomètre mécanique Dektak 3, de l'IUT de Saint-Etienne, à 50 μm environ comme reporté sur la figure 3.1.. La distance cible-lentille est ainsi augmentée et induit une certaine défocalisation que l'on peut estimer. La surface de l'impact subit une augmentation de $2,5.10^{-6} \text{ cm}^2$ ce qui produit une variation (diminution) de fluence laser (définie au paragraphe suivant) pour une énergie de sortie du laser de 1,5 mJ de l'ordre de 0,2 à 1 %.

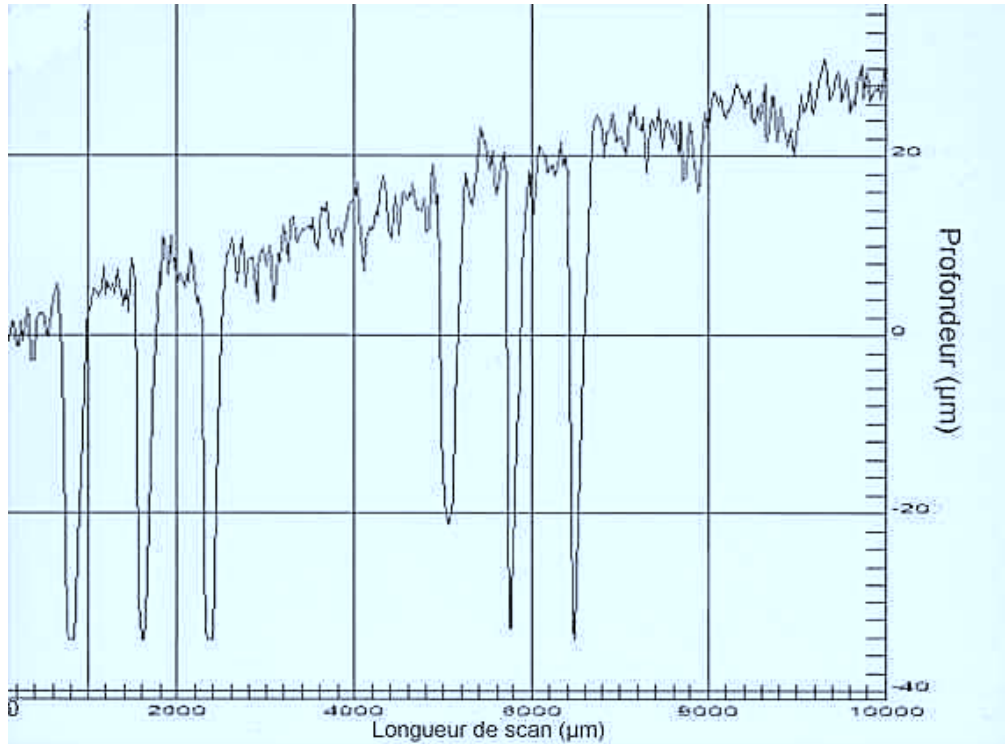


Figure 3.1. : Diagnostic profilométrique de la cible après dépôt : les cercles concentriques résultent du passage du faisceau laser durant 5 minutes sur la cible en mouvement.

Profondeur moyenne de chaque rainure : 50 µm.

I.3. Fluence laser

Le paramètre principal de ce procédé de dépôt est la fluence laser. Elle est définie par :

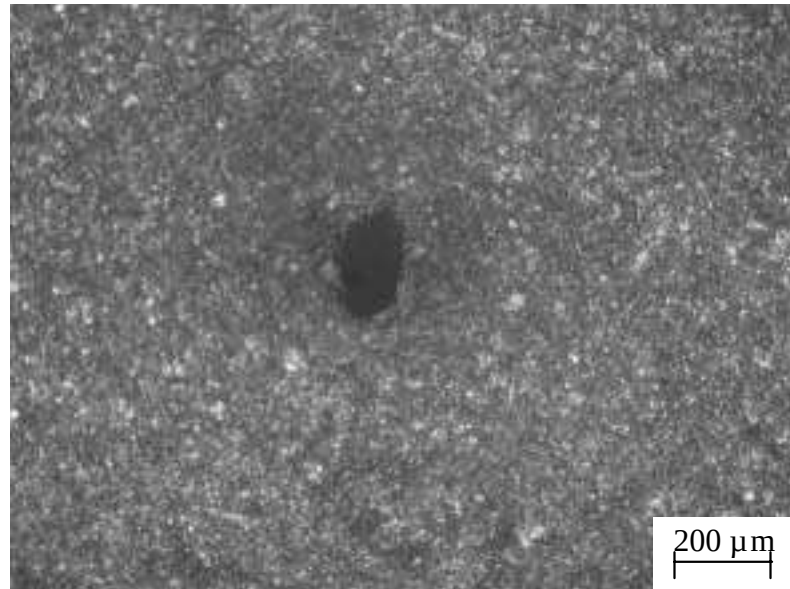
$$F = \frac{E}{S} \quad (3.1)$$

où E est l'énergie du faisceau laser, exprimée en Joule, pour une impulsion et S la surface d'impact du faisceau laser sur la cible de graphite, exprimée en cm².

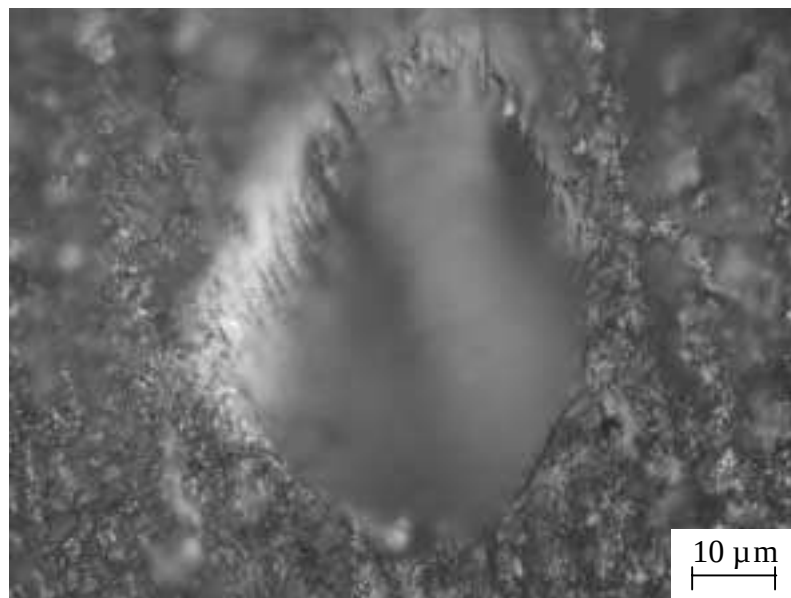
L'énergie laser moyenne est mesurée à l'aide d'un puissance-mètre Gentec PS-310 au niveau du dernier miroir sur le trajet optique. Cette énergie est ensuite calculée pour une impulsion unique. Pour obtenir la valeur de l'énergie au niveau de la cible, il faut prendre en compte les pertes au niveau de la lentille et du hublot d'entrée dans l'enceinte ultra-vide.

La surface d'impact S du faisceau laser sur la cible de graphite est mesurée en fonction du degré de focalisation du faisceau laser à l'aide d'un microscope optique Olympus

(figure 3.2.). Les impacts sont réalisés en irradiant la surface de la cible durant 3 secondes et ont une forme ellipsoïdale. La mesure de l'aire de cette surface est très délicate [18] et son estimation conduit à une grande incertitude sur le résultat final. Pour plus de précision et de cohérence, nous avons opté pour des mesures de surface d'impact directement sur la cible de graphite (figure 3.2.). En effet, les valeurs de fluence ainsi déterminées tiennent compte de l'interaction laser-matière dans le cas du graphite et représentent donc la fluence laser réelle.



a)



b)

Figure 3.2. : Observation au microscope optique d'un impact obtenu à la surface d'une cible de graphite pour une fluence laser mesurée à $6,4 \text{ J.cm}^{-2}$

a) grossissement $\times 10$, b) grossissement $\times 50$

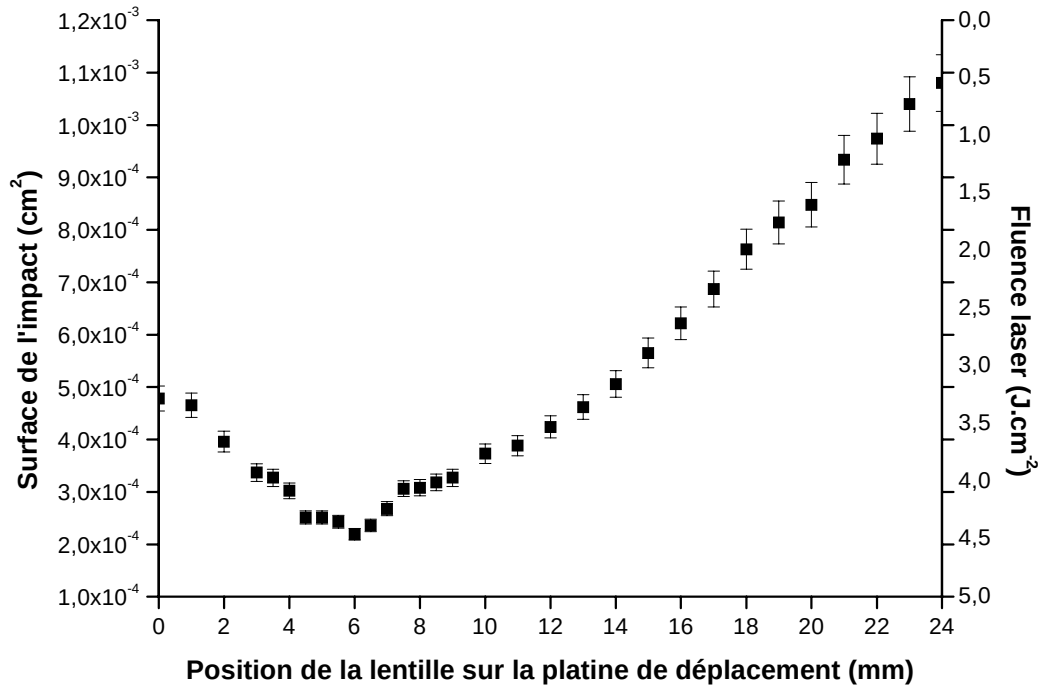


Figure 3.3. : Exemple de mesure de surface d'impacts en fonction de la distance cible-lentille

Nous avons étudié l'influence de la fluence laser sur la qualité des dépôts réalisés. Comme reporté dans le tableau 3.2., l'épaisseur des couches augmente lorsque la fluence laser diminue, tout en restant à une valeur supérieure du seuil d'ablation du carbone. Les épaisseurs maximales observées varient de 100 nm pour une fluence de 1,6 J.cm⁻² à 50 nm pour une fluence de 4,2 J.cm⁻². Nous reviendrons sur l'influence du paramètre fluence laser concernant l'épaisseur des films de DLC élaborés dans le paragraphe II.1.. L'observation, au microscope optique, de la surface du film montre également une dépendance avec la fluence laser. Des particules de taille micrométrique sont observées. Le diamètre de ces particules varie peu en fonction de la fluence laser et se situe toujours autour de 1 à 2 μm. L'application visée nécessitant une faible rugosité des dépôts, il sera probablement nécessaire de s'affranchir de la présence de ces particules. Nous y reviendrons en détails dans le paragraphe II.2.1..

La puissance délivrée par le laser Concerto et l'alignement du trajet optique nous permettent de travailler avec une gamme de fluence laser allant de 1 à 5 J.cm⁻². Afin d'avoir une image représentative de l'évolution des différentes propriétés étudiées par la suite en fonction de la fluence laser, nous avons décidé de travailler avec trois fluences différentes

réparties sur la gamme disponible : 1,4 ; 2,8 et 5,2 J.cm⁻². Ces trois valeurs seront également nommées faible, moyenne et forte fluence respectivement, pour des raisons de commodités.

Dépôt	CF3	CF6	CF5
Fluence laser (J.cm ⁻²)	1,6	2,2	4,2
Substrat	silicium	silicium	silicium
Pression dans l'enceinte (pendant les dépôts) (Pa)	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
Distance cible-substrat (cm)	4,9	4,9	4,9
Durée du dépôt (min)	15	15	15
Epaisseur moyenne (nm)	100	~ 80	~ 50

Tableau 3.2. : Conditions expérimentales pour la réalisation de couches minces à différentes valeurs de fluence laser. Les épaisseurs données dans ce tableau sont des valeurs moyennes.

I.4. Pression résiduelle

En se plaçant toujours dans des conditions de vide secondaire, l'influence de la pression résiduelle, dans l'enceinte de dépôt, sur la qualité des films obtenus a été étudiée. Le temps de pompage entre deux dépôts est un des paramètres essentiels pour le transfert industriel envisagé à terme. Nous avons donc cherché à limiter ce temps de pompage.

Deux dépôts ont été effectués dans les conditions expérimentales suivantes :

Dépôt	CF3	CF9
Fluence laser (J.cm^{-2})	1,6	1,6
Substrat	silicium	silicium
Pression dans l'enceinte (pendant les dépôts) (Pa)	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Distance cible-substrat (cm)	4,9	4,9
Durée du dépôt (min)	15	15

Tableau 3.3. : Conditions expérimentales des couches minces réalisées pour deux pressions résiduelles différentes.

Chaque dépôt est dans un premier temps observé systématiquement au microscope optique afin d'obtenir une première caractérisation qualitative (visuelle). Dans le cas présent, nous n'observons aucune différence au niveau de l'aspect des films déposés : ils sont brillants et de même couleur. Il est à noter que la couleur est essentiellement due à la fluence laser choisie et à l'épaisseur du revêtement.

Ces deux dépôts sont ensuite caractérisés au profilomètre mécanique Dektak 3. Les épaisseurs obtenues sont semblables et de l'ordre de 70 à 100 nm selon l'endroit de la mesure sur le substrat. Les conditions de pression résiduelle dans l'enceinte de dépôt ne semblent pas affecter le matériau. Pour confirmer ce résultat, des caractérisations structurales par X.P.S. ont été effectuées. Le film déposé à une fluence laser de $1,6 \text{ J.cm}^{-2}$ durant 15 minutes et sous une pression résiduelle de $2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ a été analysé et présente les mêmes énergies de liaison et les mêmes proportions atomiques pour chacun des pics X.P.S. que celles du film déposé sous une pression résiduelle de $6 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$. La pression résiduelle dans l'enceinte n'est donc pas un facteur influençant la structure du matériau dans la gamme de pression $10^{-5} - 10^{-3} \text{ Pa}$. Dans la suite de l'étude, nous travaillerons essentiellement avec une pression résiduelle comprise entre 10^{-5} à 10^{-4} Pa .

I.5. Distance cible-substrat

De nombreux essais ont été réalisés afin de déterminer les coordonnées précises (centrage) du porte-substrat afin d'élaborer des films les plus reproductibles possibles en termes d'épaisseur et de structure. Nous avons étudié l'effet de la distance cible-substrat (notée d par la suite) sur l'épaisseur des films obtenus. Des films élaborés dans différentes conditions de distance d , à une valeur de fluence laser de $4,2 \text{ J.cm}^{-2}$ dans les mêmes conditions de pression et de temps (2.10^{-6} Pa et 15 minutes), présentent des épaisseurs différentes. Pour $d = 4,9 \text{ cm}$, l'épaisseur de la couche est de l'ordre de 50 nm tandis que pour $d = 6,0 \text{ cm}$, l'épaisseur n'est pas mesurable. La distance cible-substrat joue un rôle évident sur la quantité de matière récupérée sur le substrat. Nous avons donc choisi de placer le substrat à une distance de 3,6 cm par rapport à la cible afin de collecter une grande quantité de matière et de conserver un flux important de particules sur la couche en croissance.

I.6. Durée du dépôt

Toujours dans l'optique d'un éventuel transfert industriel mais surtout de l'optimisation des films élaborés, nous avons fait varier, en conservant la valeur de la fluence laser, la durée du dépôt pour étudier les effets d'une plus grande épaisseur de film. En effet, une épaisseur importante peut induire une détérioration de l'adhérence ou un décollement de la couche en raison des contraintes internes du matériau qui deviennent alors élevées. Par exemple, la durée de dépôt a été modifiée de 15 à 30 minutes pour une fluence laser de $1,6 \text{ J.cm}^{-2}$. L'épaisseur de la couche varie de 140 nm pour une durée de dépôt de 15 minutes, à 270 nm pour une durée de 30 minutes soit d'un facteur 2.

De plus, l'adhérence se détériore fortement lorsque l'épaisseur augmente. Le décollement observé pour le dépôt le plus épais résulte de contraintes internes excessives. Un exemple de décollement spontané de dépôt est reporté sur la figure 3.4.. Typiquement, les décollements adhésifs spontanés observés sur les couches de carbone sont en forme de « tire-bouchon » ou tortillons comme le montre la photographie. Ce type de décollement met en évidence des dépôts contraints en compression [19].

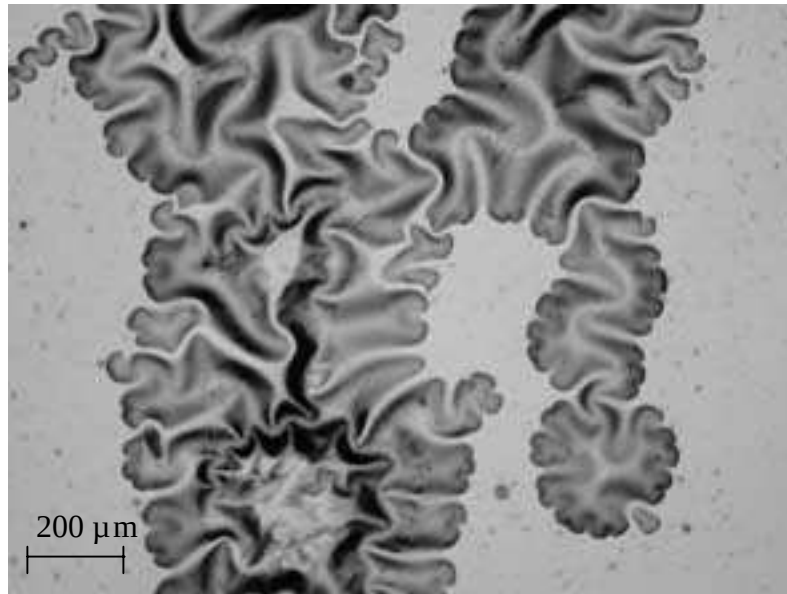


Figure 3.4. : Photographie optique du décollement spontané d'un film de carbone déposé sur substrat silicium (grossissement $\times 10$).

I.7. Récapitulatif

Le tableau 3.4. résume les conditions d'expériences typiques utilisées dans la suite de l'étude :

Type de substrats	Si, AISI 316 L, PEHD
Type de cible	graphite (99,997 %)
Nettoyage préalable des substrats	bains à ultrasons dans l'acétone puis dans l'éthanol
Durée du dépôt	5, 10, 15 ou 30 min
Pression résiduelle dans l'enceinte	entre chaque dépôt : 10^{-6} à 10^{-5} Pa
	pendant les dépôts : 10^{-5} à 10^{-4} Pa
Fluence laser	1 à 6 J.cm ⁻²
Distance cible-substrat	36 mm
Vitesse de rotation de la cible	32 tours / minute
Fréquence du laser	1 kHz
Energie de sortie moyenne du laser	1,25 mJ

Tableau 3.4. : Récapitulatif des conditions expérimentales typiques lors des dépôts de couches minces

Après avoir examiné en détail les paramètres expérimentaux, nous allons maintenant présenter les différentes caractérisations effectuées sur ces revêtements.

II. Caractérisations des films de DLC

Les films de DLC élaborés dans le cadre de ce travail ont été caractérisés afin de vérifier leur aptitude à répondre aux exigences du domaine biomédical. Dans un premier temps, l'épaisseur et l'état de surface des échantillons revêtus ont été contrôlés. Ensuite, des tests d'adhérence ont été conduits sur des substrats standards et d'intérêt biomédical. La structure du matériau a également été déterminée par différentes techniques spectroscopiques (X.P.S., spectroscopie Raman et X.A.N.E.S). Enfin, les propriétés nanomécaniques (dureté et module d'Young) et les propriétés tribologiques (coefficients de frottement et d'usure) ont été étudiées en fonction de la fluence laser, paramètre principal du procédé de dépôt.

II.1. Epaisseur et répartition en épaisseur des revêtements

Ce paragraphe est consacré à l'épaisseur des dépôts réalisés et à sa répartition. Nous exposerons dans une première partie les résultats concernant l'épaisseur en fonction de la fluence laser. Le panache plasma créé par ablation laser sera étudié, dans une seconde partie, en fonction de la fluence laser en vue de corrélérer les résultats obtenus avec la répartition en épaisseur détaillée dans une dernière partie.

II.1.1. Epaisseur

Nous avons étudié l'effet de la fluence laser sur l'épaisseur des revêtements. Pour cela, des dépôts ont été réalisés sur deux types de substrats : le silicium et l'acier austénitique inoxydable. Le troisième type de substrat (polyéthylène haute densité) n'a pu entrer dans le cadre de cette étude en raison de l'état de surface inhérent à cette famille (présence de profondes stries d'usinage). La figure 3.5. représente l'évolution de l'épaisseur des dépôts sur ces deux types de substrats en fonction de la fluence laser pour une distance cible-substrat de 3,6 cm.

Les épaisseurs obtenues pour une fluence laser donnée présentent peu de variations en fonction du type de substrat. Il faut noter que nous n'avons pu reporter toutes les épaisseurs

des dépôts réalisés sur les substrats AISI 316L en raison de la présence de décollement spontané du revêtement. L'épaisseur maximale est observée à une fluence laser de $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$.

Nous avons ainsi déterminé une fluence seuil de $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$ au-dessous de laquelle le seuil d'ablation du carbone n'est pas atteint et l'éjection des particules n'est donc pas optimale [20]. Au delà de cette valeur, une modification de la dynamique du plasma parallèlement à une éventuelle densification du film ou repulvérisation du film en croissance conduisent à une diminution de l'épaisseur des couches lorsque la fluence laser augmente.

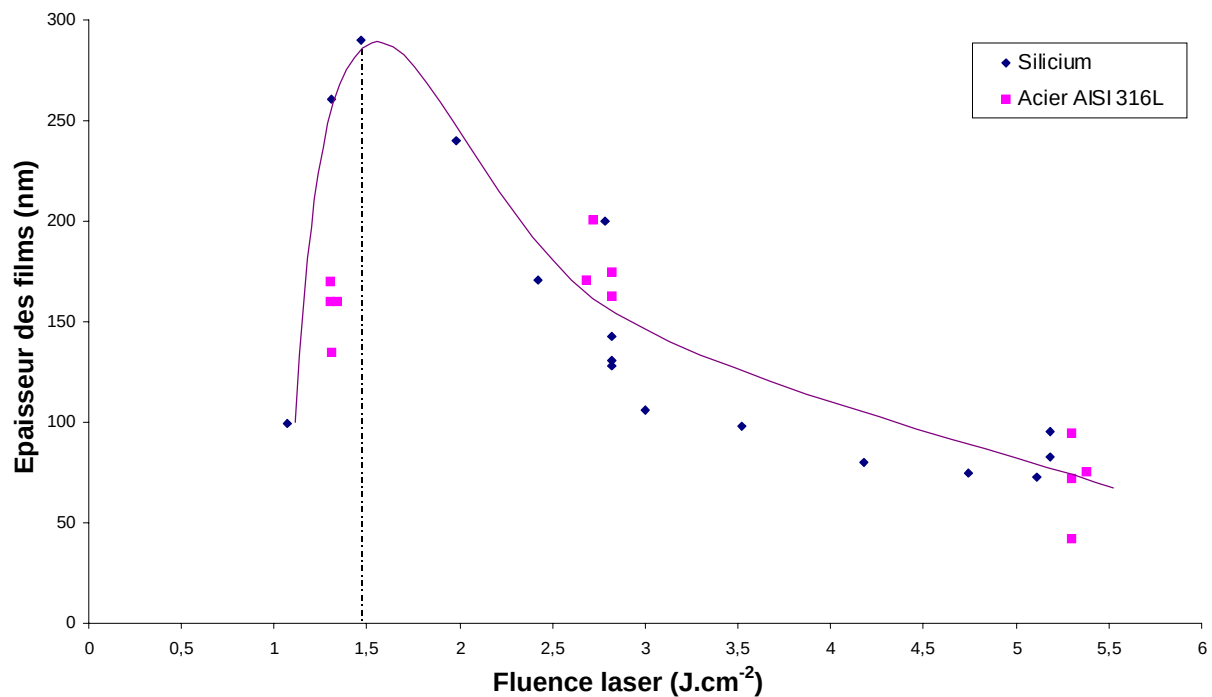


Figure 3.5. : Evolution de l'épaisseur des films en fonction de la fluence laser pour les substrats silicium et les substrats acier AISI 316L
(distance cible-substrat : 3,6 cm, durée de dépôt : 5 min)

En raison de l'augmentation avec la fluence laser de l'énergie cinétique des ions éjectés, nous pouvons faire l'hypothèse d'une repulvérisation du dépôt en cours de croissance. En effet, les phénomènes d'interaction plasma-surface du substrat provoquent des déplacements atomiques susceptibles d'amorcer des collisions en chaîne et donc des phénomènes d'émission atomique par pulvérisation [18]. Afin d'expliquer la répartition en épaisseur des revêtements élaborés, nous avons étudié la forme globale du panache plasma en fonction de la fluence laser.

II.1.2. Etude du panache d'interaction en fonction de la fluence laser

Le comportement spatio-temporel du panache plasma créé par ablation laser femtoseconde de la cible de carbone est examiné en utilisant une caméra CCD intensifiée à ouverture rapide calibrée (Hamamatsu). L'imagerie résolue en temps et spatialement a été effectuée avec deux objectifs distincts, l'un transmettant uniquement dans le domaine visible (largeur spectrale : 400-800 nm), l'autre transmettant en plus dans le domaine ultraviolet (U.V., largeur spectrale : 200-800 nm) mais avec une transmission moindre dans le visible.

La figure 3.6. représente des images du panache plasma à un délai de 400 ns après le début de l'impulsion laser, avec un temps d'intégration du signal de 35 ns. Chaque image correspond à une impulsion laser, la taille de chaque image est de $5,6 \times 4,2 \text{ cm}^2$. Deux fluences laser ont été examinées : $2,8 \text{ J/cm}^2$ (figure 3.6. (a) et 3.6. (b)) et $5,2 \text{ J/cm}^2$ (figure 3.6. (c) et 3.6. (d)), dans deux domaines spectraux différents.

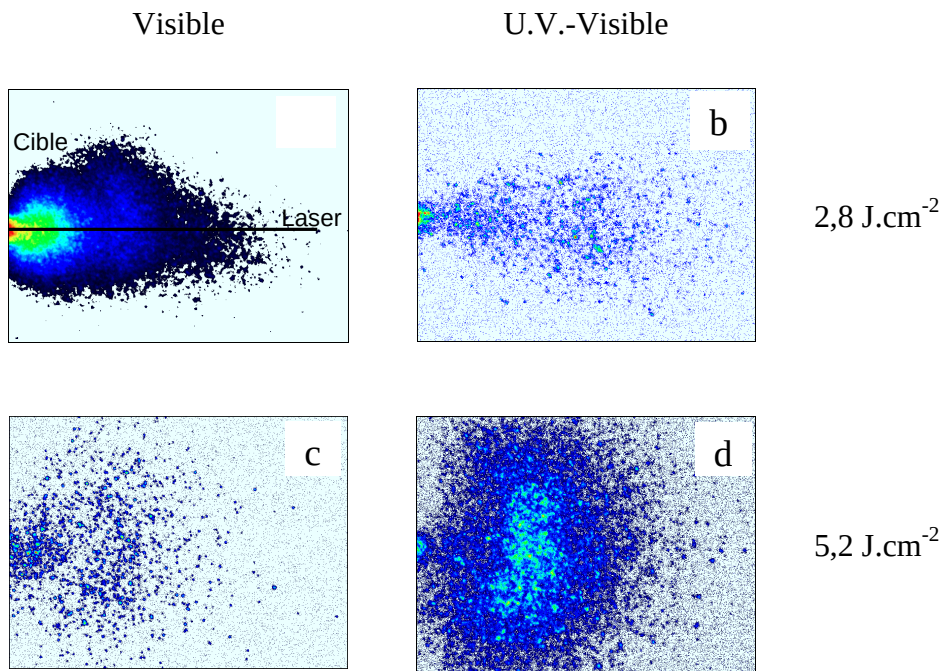


Figure 3.6. : Images du panache plasma créé par ablation laser femtoseconde d'une cible de graphite, à un délai de 400 ns après le début de l'impulsion laser (temps d'intégration de chaque image de 35 ns), pour une fluence laser de $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ ((a), (b)), et $5,2 \text{ J.cm}^{-2}$ ((c), (d)), à partir de l'émission dans le domaine visible ((a), (c)) et U.V.-Visible ((b), (d))

Plusieurs observations peuvent être effectuées. Tout d'abord, nous pouvons noter une structure différente du panache plasma en fonction de la fluence laser. En effet, les intensités lumineuses détectées sont très différentes, par exemple, dans le domaine spectral visible (figure 3.6. (a) et 3.6. (c)) en fonction de la fluence laser. La forme du panache de matière tend à devenir tridimensionnelle avec une augmentation de la fluence laser. Ceci implique que le taux de dépôt de particules éjectées par unité de surface diminue avec une augmentation de la fluence laser. Cette observation sera détaillée dans le paragraphe suivant (II.1.3.) et sera corrélée avec la répartition en épaisseur.

Il apparaît aussi qu'à forte fluence laser ($5,2 \text{ J.cm}^{-2}$), l'émission lumineuse du plasma se produit préférentiellement dans l'U.V. (par comparaison des figures 3.6. (c) et 3.6. (d)). Compte tenu de la quasi-totale absence de raies spectrales d'émission de C^* dans l'U.V. [21], le taux d'ionisation dans le plasma à ce délai après l'impulsion laser semble plus élevé à une fluence laser de $5,2 \text{ J.cm}^{-2}$ qu'à une fluence laser de $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$. A forte fluence laser, la composante la plus rapide du plasma émettant principalement dans l'U.V., nous pouvons en déduire qu'elle est constituée majoritairement par les ions du plasma.

L'évolution temporelle des dimensions du panache de matière éjectée permet de déterminer les vitesses des particules émettrices en front du panache. En reportant la position du front du panache en fonction du délai par rapport au début de l'impulsion laser, il est possible d'estimer la vitesse d'expansion des particules émettrices les plus rapides. Seules les espèces atomiques sont prises en compte dans le calcul de l'énergie cinétique E_c .

A partir du tracé de l'intensité lumineuse en fonction de la position par rapport à la surface de la cible (figure 3.7.), nous observons clairement deux composantes de vitesse différentes comme ont pu les observer précédemment Qian et al. [1] et Banks et al. [2], mais uniquement sur les ions.

Nous obtenons des espèces éjectées ayant une énergie cinétique élevée de l'ordre de 150 eV et semblant optimale pour le dépôt de DLC possédant une forte proportion d'atomes de carbone hybridés sp^3 [7].

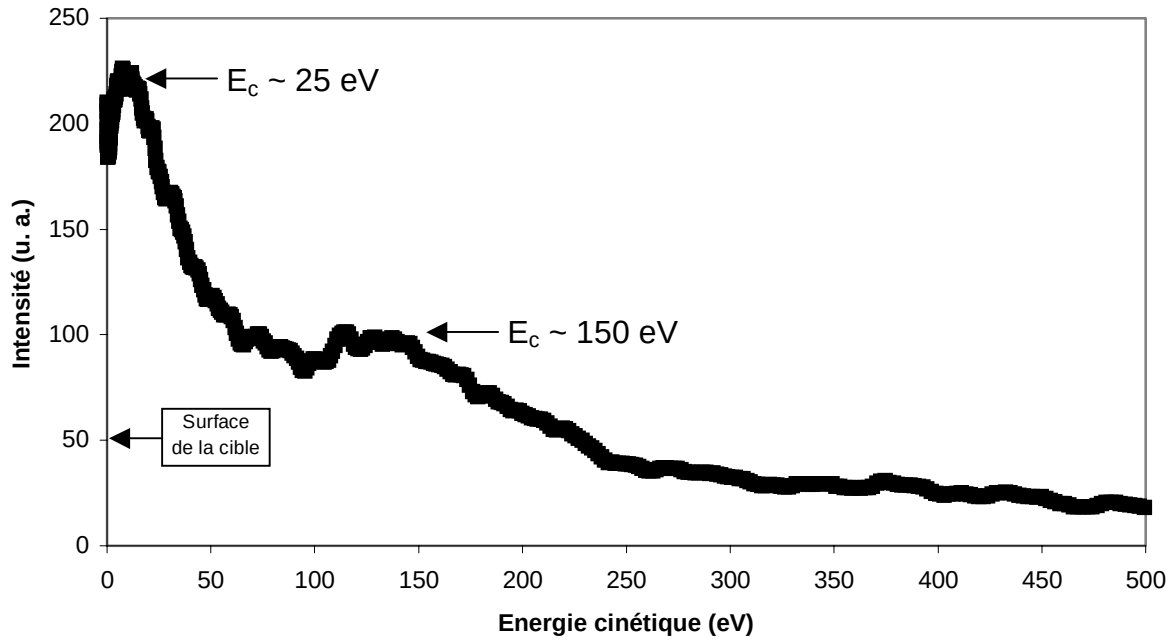


Figure 3.7. : Evolution de l'intensité lumineuse détectée en fonction de la distance par rapport à la surface de la cible dans le cas de l'objectif visible à une valeur de fluence laser de $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ (correspondant à la figure 3.6. (a))

Une troisième composante, constituée de particules de taille micronique ou sub-micronique (escarbilles), apparaît pour des délais de l'ordre de plusieurs dizaines de microsecondes. Ces escarbilles sont éjectées à des délais de l'ordre de $75 \mu\text{s}$ après le tir laser comme reporté sur la figure 3.8..

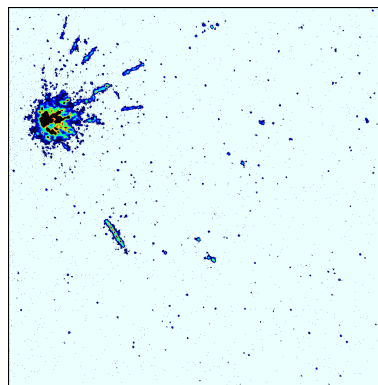


Figure 3.8. : Image du panache plasma créé par ablation laser femtoseconde d'une cible de graphite, à un délai de $75 \mu\text{s}$ après le début de l'impulsion laser (temps d'intégration de l'image de $20 \mu\text{s}$), pour une fluence laser de $5,2 \text{ J.cm}^{-2}$, à partir de l'émission dans le domaine visible

Nous avons ensuite examiné la répartition en épaisseur des films déposés pour trois fluences laser différentes avec pour objectif de les corréler avec les résultats obtenus ci-dessus. Cette étude est également nécessaire en vue de réaliser des dépôts sur des substrats de plus grandes dimensions afin d'obtenir une répartition en épaisseur homogène, nécessaire à l'application visée.

II.1.3. Répartition en épaisseur

Nous avons réalisé des dépôts à travers un masque en forme de grille accolé à un substrat silicium pour les trois valeurs caractéristiques de fluence laser :

- $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$
- $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$
- $4,7 \text{ J.cm}^{-2}$

Le durée du dépôt est de 5 minutes.

Les épaisseurs ont été mesurées par profilométrie mécanique. Chaque pas de la grille a fait l'objet d'une mesure comme reporté à la figure 3.9..

Nous observons la même tendance que décrite aux deux paragraphes précédents à savoir une diminution de l'épaisseur avec une augmentation de la fluence laser. Le film déposé à une fluence laser de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$ présente une variation de l'épaisseur de 150 à 240 nm avec une moyenne de 196 nm. Celui déposé à une fluence laser de $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ présente pour sa part une épaisseur variant de 57 à 83 nm avec une moyenne de 67 nm alors que le dépôt réalisé à une fluence laser de $4,7 \text{ J.cm}^{-2}$ a une épaisseur comprise entre 42 et 77 nm avec une moyenne de 57 nm.

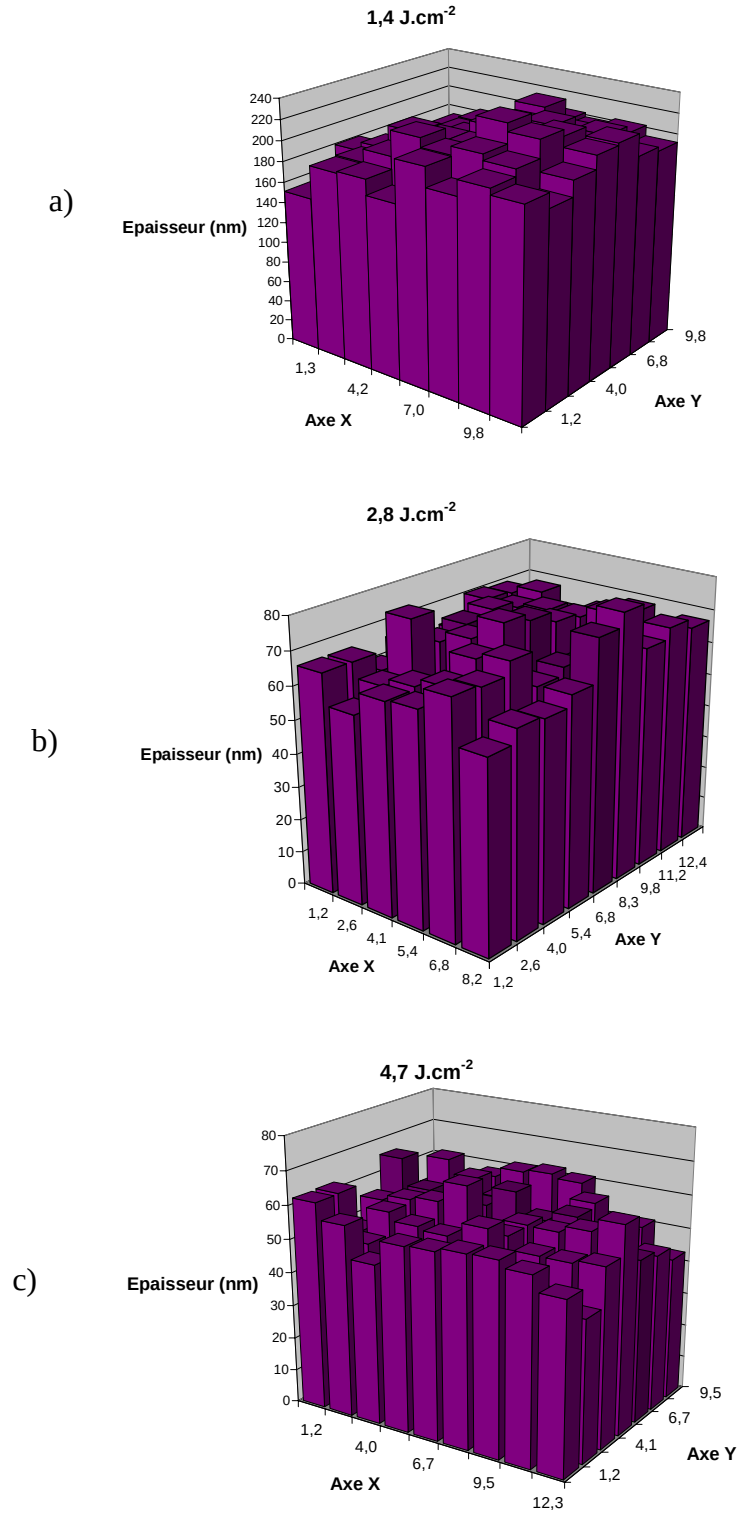


Figure 3.9. : Répartition en épaisseur pour trois dépôts réalisés à des valeurs de fluence laser de a) $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$, b) $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ et c) $4,7 \text{ J.cm}^{-2}$ respectivement.

L'unité des axes X et Y est le millimètre.

L'aspect qualitatif du panache peut être corrélé avec la répartition en épaisseur des couches minces déposées. Le tableau 3.5. met clairement en évidence l'influence de la fluence laser sur l'épaisseur des films élaborés.

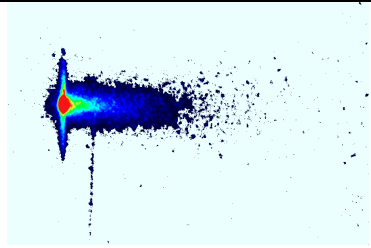
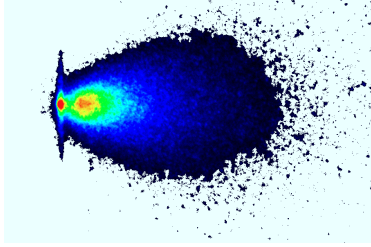
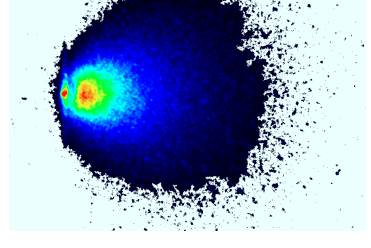
Fluence laser ($J.cm^{-2}$)	Durée du dépôt (min)	Epaisseur (nm)	Images du plasma ¹
1,4	5	300	
2,8	5	150	
5,2	5	100	

Tableau 3.5. : Mise en évidence des effets de la fluence laser sur la répartition en épaisseur des films élaborés.

¹ Images du panache plasma d'une cible de carbone, à un délai de 60 ns après le début de l'impulsion laser (temps d'intégration de chaque image de 1 μs), pour une fluence laser de 1,4 $J.cm^{-2}$, 2,8 $J.cm^{-2}$, et 5,2 $J.cm^{-2}$, à partir de l'émission dans le domaine U.V.-Visible

Le panache plasma montre une distribution spatiale qui s'élargit avec la fluence laser. Une augmentation de cette fluence laser (diminution de la surface d'impact du faisceau laser sur la cible) induit un équilibre des gradients dans les deux directions de l'expansion du panache de matière éjectée ce qui conduit à un élargissement de la distribution en épaisseur (expansion tridimensionnelle).

Si on interpose un substrat au niveau de ce panache, plus la fluence laser est importante, plus la matière éjectée est répartie sur une grande surface ce qui explique la répartition et la diminution de l'épaisseur avec la fluence laser. Parallèlement à ce phénomène, le volume de matière éjectée est plus faible dans le cas de la forte fluence laser d'où une vitesse de dépôt plus faible.

La vitesse de dépôt peut être calculée et estimée au maximum à 2 $\mu\text{m/h}$ pour la fluence laser de 1,4 J.cm^{-2} . Cette valeur est inférieure à celle obtenue par d'autres techniques de dépôts classiques (plusieurs dizaines de microns/h). Cependant, cette vitesse moyenne est calculée dans le cas d'un laser impulsionnel. En considérant le caractère impulsionnel du procédé, la vitesse de croissance « efficace » est de l'ordre de 10^{13} atomes. cm^{-2} soit 1/100^e de monocouche par impulsion laser. Ceci montre bien que cette technique qui présente une faible vitesse de dépôt a une très grande vitesse instantanée par comparaison aux autres techniques.

Les différentes répartitions en épaisseur, déterminées ici, seront utilisées pour la réalisation de films sur des substrats de plus grandes dimensions. Ce point sera l'objet du paragraphe III.1. dans la partie B du chapitre 4.

Comme il a été observé dans le cas de l'ablation laser nanoseconde de films de DLC [18], le rapport
$$\frac{(\text{Epaisseur maximale} - \text{Epaisseur minimale})}{\text{Epaisseur maximale}} \quad (3.2)$$

est quasiment constant ($\sim 0,3 - 0,4$) quelle que soit la fluence laser. Ce rapport est probablement fixé par les autres paramètres de dépôts (distance cible-substrat, configuration de l'enceinte, ...).

II.2. Etat de surface des échantillons et des dépôts – Rugosité

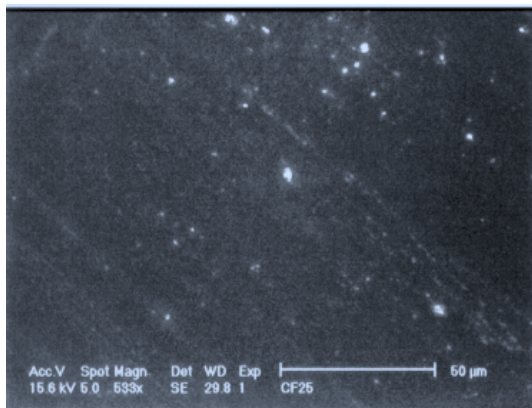
Une des caractéristiques importantes pour les revêtements est l'état de surface que présente le matériau déposé. En effet, pour l'application biomédicale visée, l'état de surface que doivent présenter les parties constituant la prothèse de hanche (tête sphérique et cupule) doit satisfaire une norme internationale [17]. La rugosité des dépôts réalisés sur acier inoxydable austénitique doit donc répondre à cette norme, à savoir être inférieure à 0,05 μm . Nous avons donc étudié l'état de surface des échantillons avant et après dépôt sur plusieurs types de substrat.

II.2.1. Echantillons silicium

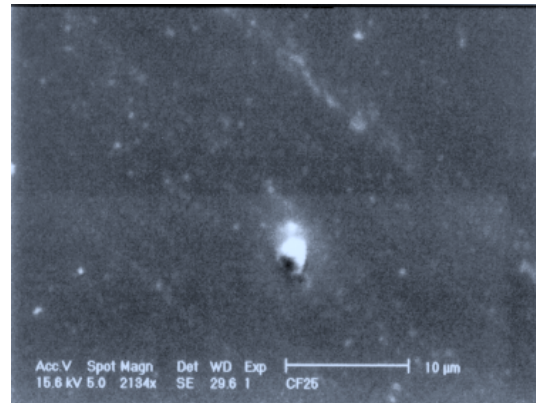
La surface des dépôts réalisés pour les trois valeurs de référence de fluence laser sur substrat standard (Si) a été observée par microscopie électronique à balayage (IUT de Saint-Etienne et HEF) et par microscopie à force atomique (Laboratoire TSI).

Les substrats silicium vierges utilisés sont polis miroir, leur rugosité R_z (hauteur moyenne entre les pics maxima et les pics minima) est inférieure à 0,005 μm .

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de mettre en évidence la présence d'escarbilles à la surface des films déposés (figure 3.10.). Ce sont des agrégats de carbone provenant de la cible lors de l'interaction laser-matière comme nous les avons observé par imagerie du panache plasma. On retrouve ce phénomène dans la littérature [1, 2, 5, 22, 23] que ce soit en PLD nanoseconde ou en PLD femtoseconde, mais il n'est pas encore totalement élucidé. On peut, notamment, citer Banks et al. [2] qui n'observent pas ces particules pour des épaisseurs de revêtements, réalisés par ablation laser femtoseconde, inférieures à 250 nm. Cependant, il est possible d'affirmer qu'en PLD femtoseconde, ces particules sont moins nombreuses et de plus petite taille que celles obtenues par ablation laser nanoseconde [23]. Dans cette présente étude, le diamètre moyen des « escarbilles » est de l'ordre du micromètre et la quantité de ces défauts augmente faiblement avec la densité d'énergie laser employée. On peut estimer le nombre de ces particules déposées en surface à environ 100 / mm^2 pour une fluence laser de 4,2 J.cm^{-2} .



a)



b)

Figure 3.10. : Images obtenues par microscopie électronique à balayage

a) observation de la surface d'un revêtement déposé à 2,4 J.cm^{-2}

b) observation d'une escarbille en surface d'un dépôt réalisé à 2,4 J.cm^{-2} . Le diamètre de celle-ci est de l'ordre du micromètre.

Concernant la rugosité des films déposés, elle a été déterminée par microscopie à force atomique (AFM) au laboratoire TSI. La figure 3.11. montre une rugosité moyenne R_a de l'ordre du nanomètre et met également en évidence des escarbilles peu nombreuses et de petite taille. D'autres analyses AFM ont été menées systématiquement afin d'observer l'effet du paramètre fluence laser. Nous n'avons observé aucune dépendance de l'état de surface avec la fluence laser.

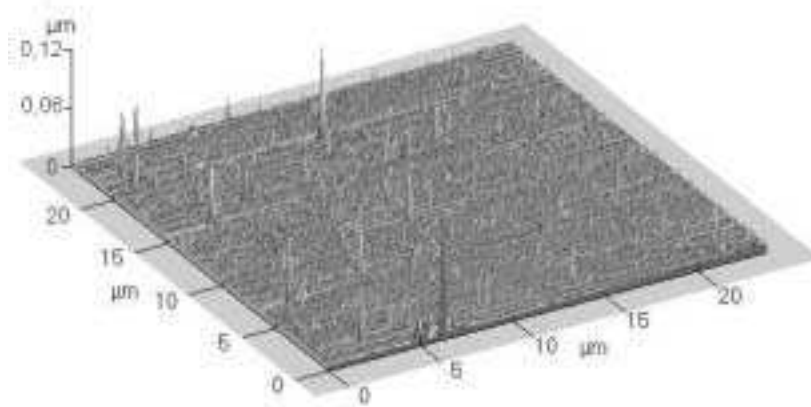


Figure 3.11. : Image par microscopie à force atomique (AFM) en mode non contact d'un film DLC déposé à une fluence de $2,4 \text{ J.cm}^{-2}$. La rugosité moyenne est de l'ordre du nanomètre.

II.2.2. Echantillons AISI 316L

Les substrats en acier inoxydable austénitique 316L sont des substrats d'intérêt biomédical. Ils doivent donc respecter des normes imposées par le domaine du biomédical notamment au niveau de l'état de surface du matériau déposé sur les surfaces articulaires des prothèses de hanche.

Les substrats utilisés, de diamètre 15 mm, ont été usinés à l'atelier de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne puis ils ont été polis (cf chapitre 2, III.3.1.2.2.) afin de répondre aux normes considérées [17, 24]. La rugosité moyenne de surface de ces échantillons a été analysée au moyen du profilomètre confocal optique et estimée à $R_a = 0,03 \text{ μm}$ (figure 3.12.). Dans ce cas, on parle de R_a et non plus de R_z comme stipulé dans la norme **ISO 7206-2 :1996** [17].

Ces substrats sont ensuite revêtus d'un film de carbone et la surface du revêtement est alors étudiée par profilométrie mécanique. On obtient ainsi une valeur de R_a de $0,03 \text{ μm}$ qui reste inchangée par rapport à la valeur obtenue sur substrat vierge.

La rugosité obtenue, ici, respecte les normes du biomédical à savoir une rugosité pour les parties métalliques inférieure à $0,05\ \mu\text{m}$. Les dépôts de DLC élaborés par ablation laser femtoseconde apparaissent d'ores et déjà comme de bons candidats pour les applications articulaires biomédicales.

Les escarbilles observées précédemment ont un diamètre moyen de $1\ \mu\text{m}$. Le corps humain, par l'intermédiaire des globules blancs, est capable de phagocyter des corps étrangers de diamètre $\leq 0,1\ \mu\text{m}$. Mais il a été observé par AFM en mode contact une tendance des particules à « s'étaler » sur la surface des dépôts sous le passage du cantilever. Par conséquent, la présence de ces particules ne semble pas altérer le potentiel des films de DLC à répondre aux exigences du domaine biomédical.

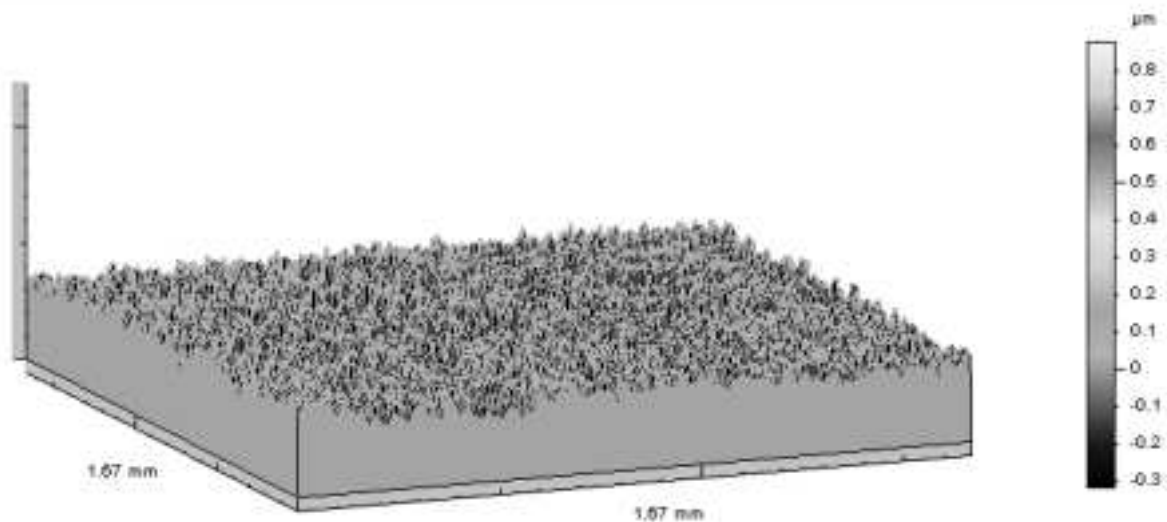


Figure 3.12. : Profil 3D de la rugosité d'un substrat AISI 316L vierge après polissage. La rugosité moyenne obtenue est de $0,03\ \mu\text{m}$.

II.3. Adhérence et contraintes du matériau déposé

II.3.1. Tests d'adhérence

L'adhérence des différentes couches élaborées sur substrats silicium ou acier AISI 316L a été estimée par l'essai de scratch-test encore appelé essai de rayure sur chacun des films ne se décollant pas spontanément. Les tests sont effectués chez notre partenaire industriel HEF.

Les tests sont réalisés dans les conditions suivantes :

- une gamme de charge de 0 à 30 N
- une vitesse de mise en charge de 100 N/min
- une vitesse de déplacement de la table supportant l'échantillon ou vitesse de rayage de 10 mm/min

Les deux dernières conditions entraînent une vitesse de charge en fonction du déplacement de 10 N/mm.

II.3.1.1. Dépôts élaborés sur substrats silicium

Des essais ont été réalisés sur des revêtements élaborés à différentes valeurs de fluence laser (petite, moyenne et grande fluence) durant 5 minutes. Les autres paramètres restent fixés et ont été résumés au paragraphe I.7. de ce chapitre.

Les résultats sont les suivants :

Dépôt	CF23	CF36	CF43
Fluence laser(J.cm^{-2})	1,4	2,8	5,1
Epaisseur (nm)	100	120	73
Charge critique (N)	22	15,2	18,5

Tableau 3.6. : Charges critiques mesurées pour des couches minces de DLC déposées sur silicium dans trois conditions de dépôt différentes

Nous présentons sur la figure 3.13. un exemple de dépôt dont le test de la rayure montre une force d'adhésion inférieure à celle du substrat silicium. Sur la montée en charge de 0 à 30 N, nous observons un écaillage cohésif du dépôt à partir de la valeur 14 N, valeur pour laquelle le dépôt se décolle. La force d'adhésion est donc pour ce dépôt de 14 N.

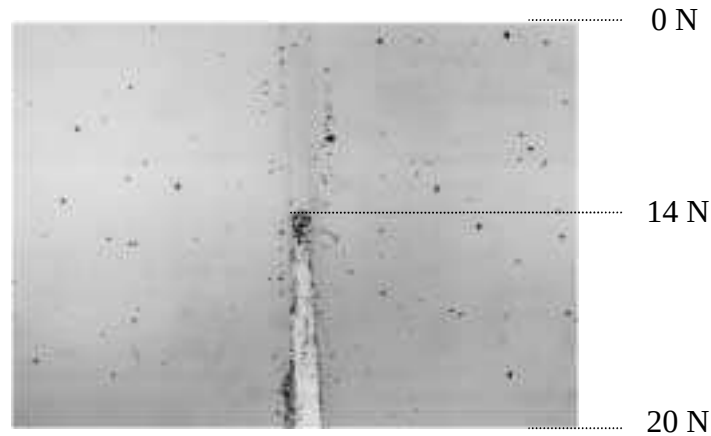


Figure 3.13. : Exemple de caractérisation au Scratch-Test d'un dépôt réalisé à une fluence de $1,6 \text{ J.cm}^{-2}$ et d'une épaisseur de 140 nm (durée de dépôt : 15 minutes)

La charge critique d'un substrat silicium vierge est de l'ordre de 15 à 16 N. Il s'agit du seuil à partir duquel on observe un éclatement de la surface du silicium. Pour chaque dépôt, on atteint les limites du silicium c'est-à-dire que la rupture du substrat a lieu avant celle du matériau.

La figure 3.14. montre les différentes étapes d'un test de rayure au niveau d'un film qui présente une charge critique de 21 N. Ce film est élaboré dans des conditions de dépôt différentes du cas précédent.

Les fissurations en forme d'anneau peuvent mettre en évidence les premières fissurations du substrat.

Les trois dépôts présentés dans le tableau 3.5. montrent des décollements autour de l'éclatement du silicium ce qui signifie que ces résultats peuvent encore être améliorés. Cependant la charge critique du silicium est dans ce cas une limitation majeure pour le test. De plus, l'appareil REVETEST utilisé est préconisé pour des films ayant une épaisseur supérieure au μm . Néanmoins, nous désirons caractériser de manière qualitative nos échantillons et cette méthode nous a donc permis d'éliminer rapidement certaines conditions d'élaboration. Cette étude s'intéresse, en effet, surtout aux substrats d'intérêt biomédical qui autorisent des tests quantitatifs beaucoup plus sévères contrairement au silicium qui présente une résistance mécanique faible.

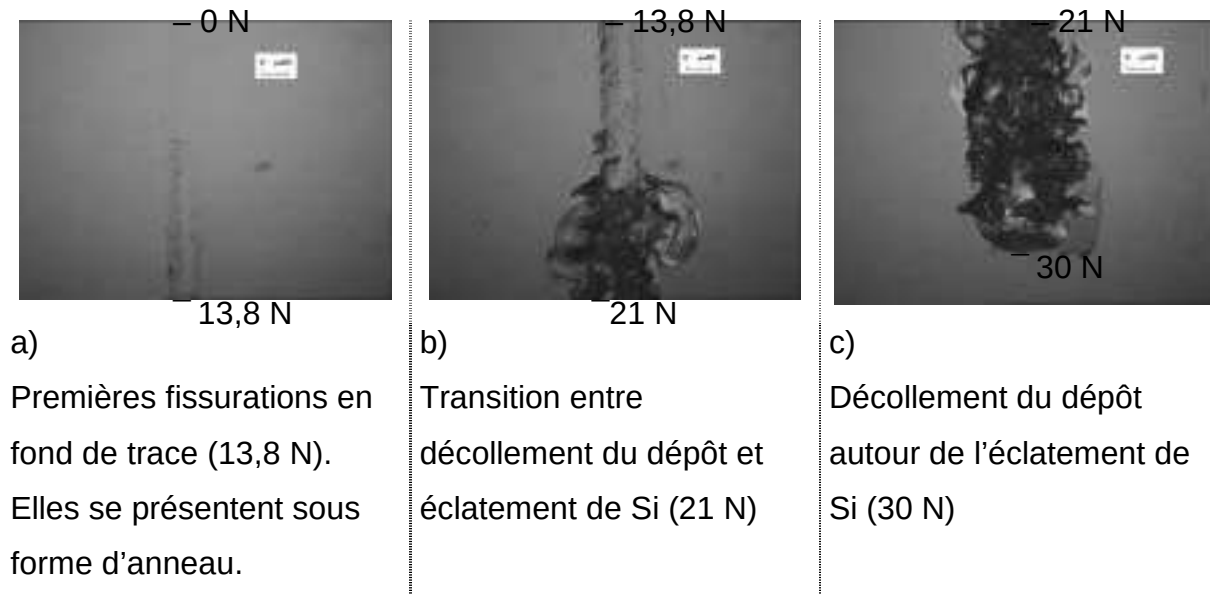


Figure 3.14. : Description des différentes étapes lors d'un test de rayure sous une charge de 0 à 30 N sur un substrat silicium recouvert d'une couche mince de carbone à une fluence de $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$

II.3.1.2. Dépôts élaborés sur substrats Acier AISI 316L

Les résultats sont présentés dans le tableau 3.6.. Les tests ont été conduits sur des dépôts élaborés pour les trois valeurs de référence de fluence laser, les autres paramètres restant par ailleurs fixés. La durée du dépôt est de 5 minutes.

Dépôt	L26	L20	L24
Fluence laser (J.cm^{-2})	1,3	2,8	4,2
Epaisseur (nm)	—	110	90
Charge critique (N)	—	0,5	8

Tableau 3.7. : Charges critiques observées pour des couches minces réalisées sur acier AISI 316L dans trois conditions de dépôt différentes

D'une part, il faut noter que les substrats en acier inoxydable, plus ductiles, se déforment beaucoup plus que les substrats en silicium. En effet, les pièces en acier AISI 316L implantées dans le corps humain ont une dureté de l'ordre du GPa alors que le silicium a une

dureté de 7-12 GPa. On constate donc une charge critique plus élevée pour les films déposés sur silicium en raison de la nature du substrat. D'autre part, le dépôt réalisé à une fluence laser de $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$ est complètement décollé à sa sortie de la chambre d'expérience. Pour des raisons évidentes, l'adhérence du matériau n'a donc pas pu être estimée. On peut d'ores et déjà conclure que les films réalisés à cette fluence présentent une faiblesse au niveau de l'adhérence sur substrats en acier inoxydable austénitique, ceci en raison probablement de la couche de passivation présente à la surface des échantillons.

En ce qui concerne les deux autres films, on constate clairement une augmentation de la force d'adhésion vis-à-vis de l'acier inoxydable pour le film déposé à forte fluence. Ces valeurs sont cependant trop faibles et largement insuffisantes pour toute application.

II.3.1.3. Discussion

Les mesures d'adhérence effectuées sur nos dépôts de DLC obtenus par PLD femtoseconde méritent d'être comparées avec celles, d'une part, de la littérature, et d'autre part, de notre partenaire industriel. Peu de travaux présentent des résultats quantitatifs d'adhérence sur substrat silicium. Les valeurs présentées sont cependant relativement faibles. Par exemple, les films de ta-C déposés sur des substrats en silicium par FCVA montrent des charges critiques faibles de 1,4 à 1,6 N sous une charge de 0 à 5 N [25]. Chua et al. [26] obtiennent également des charges critiques de 1,6 à 2,1 N en fonction des conditions d'élaboration (champ magnétique). Pour comparaison, les DLC (déjà commercialisés par notre partenaire HEF) réalisés par PECVD sans ou avec sous-couche d'accrochage sur substrat silicium et d'épaisseur $1 \mu\text{m}$, ont une charge critique supérieure à 30 N. On atteint alors la limite de clivage du silicium.

Des dépôts de a-C avec ou sans sous-couches d'accrochage sur des substrats en acier, élaborés par différents procédés (PACVD, pulvérisation, arc cathodique), montrent des charges critiques, relatives aux premières fissurations des films, de l'ordre de 10-15 N [27]. Par comparaison, les charges critiques obtenues pour les DLC commercialisés par HEF sur acier 316L avec une sous-couche d'accrochage SiC varient de 10 à 20 N. Par la suite, nous serons donc amenés à améliorer les propriétés d'adhérence de nos films par rapport aux substrats biomédicaux tels que l'acier inoxydable austénitique. Cela fera l'objet du paragraphe II.1. de la partie B du chapitre 4.

II.3.2. Contraintes intrinsèques au dépôt

Des mesures de contraintes résiduelles ont été menées afin de comprendre et d'améliorer l'adhérence des couches obtenues. La majorité des matériaux en couches (DLC ou autres) présentent des contraintes résiduelles, compte tenu de la nature du dépôt, de son épaisseur limitée et de la méthode d'élaboration. Un excès de contraintes entraîne souvent une délamination du dépôt, sous faible charge voire de manière spontanée (sans appliquer de charge). Dans un contact dynamique, le niveau de contraintes peut fortement réduire la durée de vie de la couche.

Il est admis qu'il existe deux origines de contraintes, l'une dite thermique, l'autre dite intrinsèque : $\sigma = \sigma_{th} + \sigma_i$ [28].

- La contrainte thermique σ_{th} est liée à la différence de coefficients de dilatation de la couche α_c et du substrat α_s , et à la température de réalisation du dépôt T_d . D'après Liu et al. [28] :

$$\sigma_{th} = \frac{(\alpha_s - \alpha_c)(T_d - T_{ambiante})}{1 - \nu_c} E_c \quad (3.3)$$

où E_c et ν_c représentent respectivement le module de Poisson et le coefficient de Poisson de la couche. Il faut bien reconnaître que ces grandeurs (surtout la seconde) sont très délicates à obtenir avec précision pour des couches minces. De plus, il est difficile de connaître la température exacte de la surface lors du dépôt. Très souvent, cette contribution thermique est négligée.

- La contrainte intrinsèque σ_i est liée à la nature et à la structure du dépôt.

Dans le cas des matériaux cristallins, la mesure des contraintes s'effectue généralement directement par le repérage du décalage des raies de diffraction X. Dans le cas des structures amorphes comme les DLC, cette méthode est inopérante. Une technique parmi les plus simples à mettre en œuvre pour quantifier cette contrainte, consiste à mesurer la courbure de la surface avant et après dépôt, à l'aide d'un profilomètre. Il s'agit de la **méthode de la flèche**.

Les contraintes sont alors calculées selon la formule de STONEY [28-30]. Si E représente le module d'élasticité et ν le coefficient de Poisson du substrat, la valeur des contraintes est donnée à partir de la mesure des rayons de courbure R_1 et R_2 respectivement

avant et après dépôt avec e_s et e_c les épaisseurs respectivement du substrat seul et de la couche seule. Si L représente la longueur de la mesure profilométrique en surface de l'échantillon, f_1 et f_2 sont respectivement les flèches avant et après dépôt, il vient alors :

$$\sigma = \frac{E}{6(1-\nu)} \frac{e_s^2}{e_c} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.4)$$

soit encore :

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{E}{(1-\nu)} \frac{e_s^2}{L^2 e_c} (f_1 - f_2) \quad (3.5)$$

Une valeur négative représente des contraintes compressives alors qu'une valeur positive met en évidence des contraintes extensives. Cette méthode suppose un état de contrainte radiale uniforme ($\sigma_x = \sigma_y$) et un état de contrainte axiale nul ($\sigma_z = 0$), hypothèses souvent admises. Avec la méthode de la flèche, nous mesurons les contraintes totales. La contribution thermique est rarement évaluée, car elle nécessite de connaître trop de grandeurs caractéristiques de la couche, difficiles à mesurer. Si, par contre, cette contrainte peut être estimée, sa valeur pourra alors être soustraite des contraintes totales évaluées par la méthode de la flèche, pour avoir connaissance de la contrainte intrinsèque du matériau. Cela présente un intérêt lorsqu'on s'intéresse à des couches élaborées dans des conditions thermiques très différentes.

Si l'on ne distingue pas la contribution thermique de la contribution intrinsèque, la méthode de la flèche est simple pour évaluer les contraintes résiduelles globales. Les grandeurs caractéristiques des substrats utilisés sont :

- ✓ substrat Si, module d'Young 195 GPa, coefficient de Poisson 0,28
- ✓ les substrats doivent être assez minces (500 à 2000 μm)
- ✓ longueur de palpement profilométrique L : de 2 à 5 cm

La géométrie de l'éprouvette est idéalement un rectangle, voire quelconque (disque par exemple). Dans tous les cas, il faut éviter d'intégrer, dans la mesure profilométrique, les bords.

Dans notre cas, nous avons effectué la moyenne des mesures réalisées sur des substrats silicium de forme carré et de côté 15 mm. Les dimensions de palpement sont ici faibles car l'épaisseur des dépôts doit être homogène sur la totalité de la surface étudiée. Nous avons

effectué 4 mesures comme représenté sur la figure 3.15.. Pour les films étudiés, les contraintes résiduelles calculées sont des contraintes en compression c'est-à-dire que le rayon de courbure mesuré au profilomètre mécanique Dektak 3 du substrat avant dépôt est inférieur au rayon de courbure du substrat après dépôt comme le montre la figure 3.16..

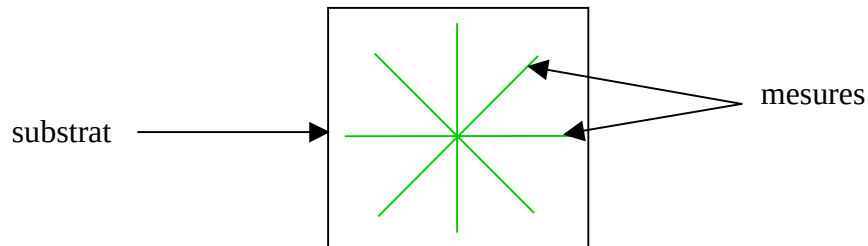


Figure 3.15. : Schéma des mesures réalisées dans le cadre de la détermination des contraintes résiduelles du matériau déposé

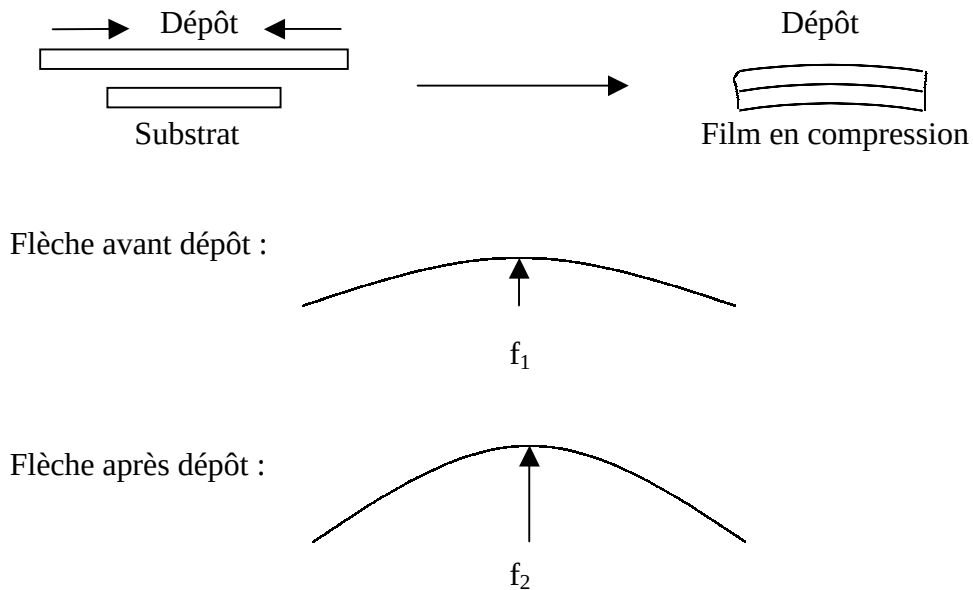


Figure 3.16. : Représentation schématique d'un film en compression

La couche est « comprimée » sur elle-même dans le plan radial et cherche donc à « augmenter » sa surface de contact pour se « détendre », en augmentant la courbure du substrat.

Les valeurs de contraintes obtenues sont présentées dans le tableau 3.7. :

Fluence laser (J.cm^{-2})	1,4	2,8	5,2
Epaisseur (nm)	300	150	95
Contraintes (GPa)	-0,81	-1,85	-2,83

Tableau 3.8. : Valeurs de contraintes résiduelles intrinsèques pour différents films

Ces valeurs sont relativement faibles et font l'objet des premiers résultats obtenus en ablation laser femtoseconde. Habituellement, les espèces de carbone très énergétiques arrivant à la surface du substrat contribuent à la présence de contraintes internes élevées et si ces valeurs résiduelles dépassent un seuil critique, elles aboutissent alors à la délamination du matériau déposé. Les DLC, déposés par différents procédés, peuvent avoir des contraintes compressives de l'ordre de -10 GPa [12, 31]. En ablation laser nanoseconde, Sharma et al. déterminent, à l'aide de la spectroscopie Raman, des contraintes résiduelles en compression de l'ordre de -3 GPa [32].

Les films de ta-C possèdent en général des contraintes résiduelles intrinsèques élevées qui résultent du bombardement ionique, utilisé lors des dépôts par PVD pour former les liaisons sp^3 métastables [33]. En ablation laser femtoseconde, l'énergie des particules éjectées est plus élevée mais le flux de particules est plus faible qu'en ablation laser nanoseconde. Ce flux moins important expliquerait les valeurs relativement faibles des contraintes mesurées, ce qui constitue un résultat particulièrement significatif pour l'étude et un net avantage par comparaison avec le même procédé utilisant des lasers nanosecondes.

II.4. Caractérisations structurales des films de DLC

Afin de déterminer la structure du matériau déposé, plusieurs types de caractérisation ont été menées. Dans un premier temps, des analyses X.P.S. *ex situ* ont été effectuées pour déterminer les éléments constituant le matériau. Ensuite, la spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence la structure « DLC » de nos matériaux et enfin, la spectroscopie

X.A.N.E.S., technique de pointe, a été utilisée pour déterminer les proportions des différentes hybridations du carbone.

Nous détaillerons dans un premier temps la spectroscopie de photoélectrons X (X.P.S.) puis nous présenterons successivement les résultats de spectroscopie Raman et X.A.N.E.S..

II.4.1. X.P.S.

C'est une technique qui permet de déterminer la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une épaisseur de 10 nm environ et la proportion relative de chacun des constituants. Il est cependant primordial d'avoir à l'esprit que la spectroscopie de photoélectrons X ne permet pas de détecter l'hydrogène. En outre, d'une manière générale, les films de DLC présentent une surface dont le caractère est plus graphitique (sp^2) que celui du « volume ».

Des films élaborés durant 30 minutes à deux fluences différentes ont été irradiés par des photons X *ex situ* comme détaillé dans le chapitre 2 au paragraphe III.2.1.. Nous présentons ici un spectre général pour le dépôt de DLC élaboré à une fluence laser de $3,6 \text{ J.cm}^{-2}$ (figure 3.17.). Les films étudiés présentent des spectres X.P.S. semblables.

Les spectres mettent en évidence, dans ces conditions, que les films déposés par ablation laser femtoseconde sont constitués de deux éléments : le carbone et l'oxygène.

L'analyse de ces spectres permet de déterminer la proportion des différents éléments constituant les films.

Les deux revêtements analysés présentent les caractéristiques suivantes :

Dépôts		CF10	CF7
Fluence (J.cm^{-2})		1,5	3,6
Pourcentage atomique (%)	C1s (284,5 eV)	77,1	76,6
	C1s (286,5 eV)	10,7	11,5
	C1s (288,7 eV)	3,7	4,5
	O1s (532,4 eV)	8,5	7,4

Tableau 3.9. : Pourcentages atomiques des éléments présents à la surface des deux échantillons (durée de dépôt : 30 min)

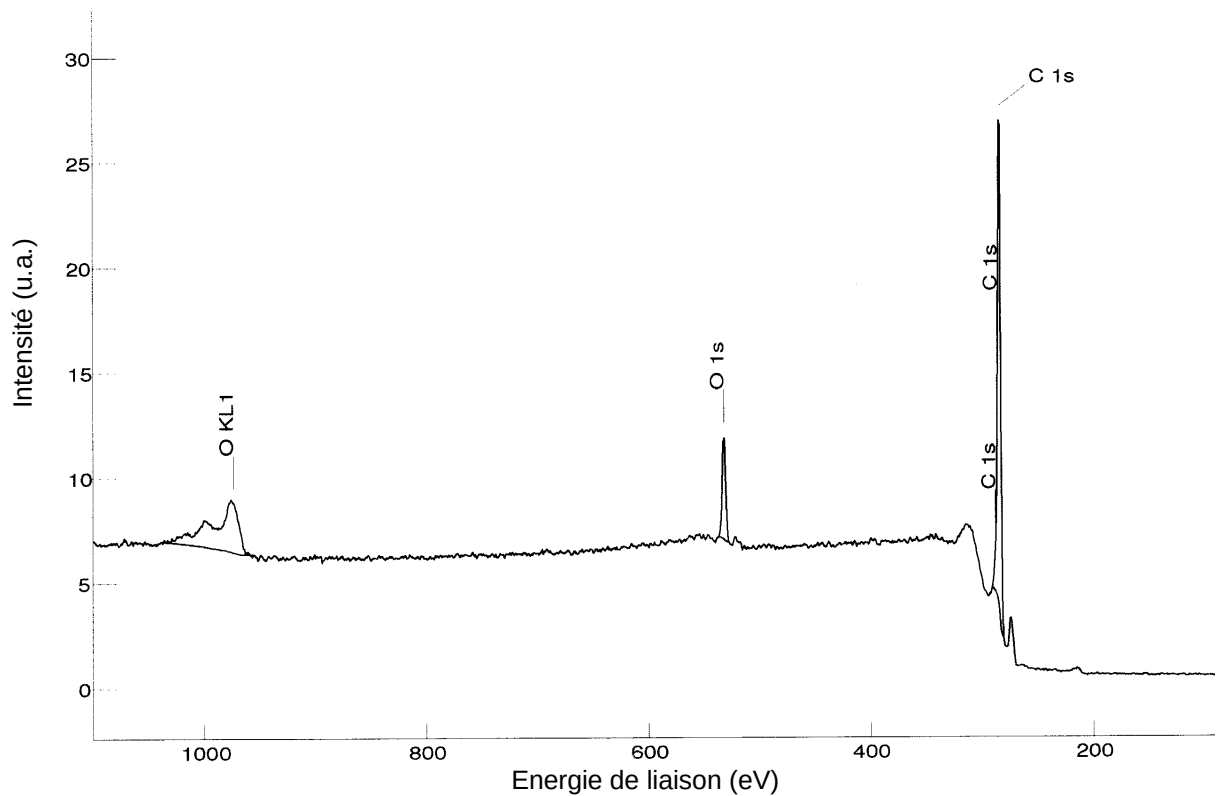


Figure 3.17. : Exemple de spectre général X.P.S. d'un dépôt de DLC élaboré par PLD femtoseconde à une fluence laser de $3,6 \text{ J.cm}^{-2}$

Les couches déposées étant constituées uniquement de carbone et d'oxygène, nous pouvons donc simplement conclure, après analyse de ces spectres, que **les échantillons étudiés présentent en surface environ 92 % d'atomes de carbone et 8 % d'atomes d'oxygène.**

L'interprétation des spectres X.P.S. du carbone est très complexe en raison notamment de la proximité des énergies de liaison de cet élément dans ses différentes hybridations. Un spectre centré sur le pic C1s du carbone est présenté sur la figure 3.18..

De nombreux auteurs attribuent l'existence du pic à 284,5 eV à du carbone graphitique [34, 35] et d'autres à du carbone diamant [34, 36]. Demuynck et al. [37] font remarquer que l'élément carbone donne une raie à 284,6 eV quelle que soit sa structure (graphitique, amorphe, diamant, ...).

Dans le cadre de ce travail et compte-tenu de la précision de la méthode, nous attribuons le pic localisé à 284,5 eV à un pic élémentaire du carbone. Nous ne pouvons dans un premier temps différencier les différentes hybridations du carbone.

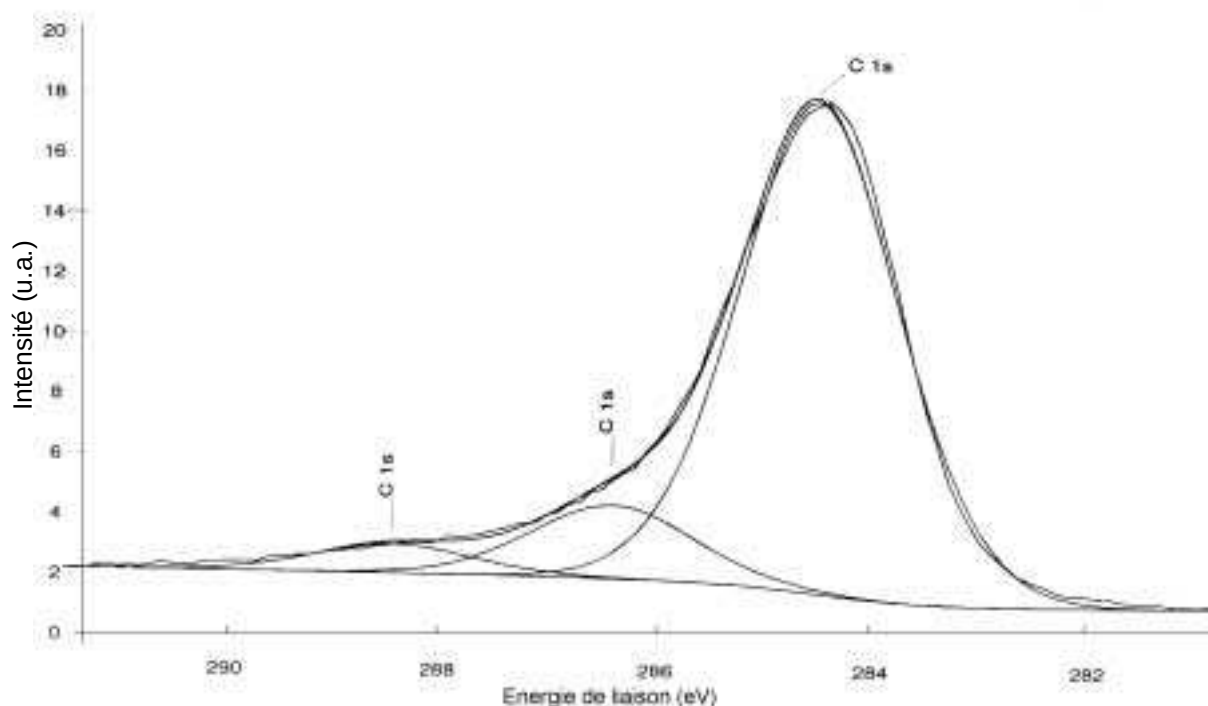


Figure 3.18. : Exemple de spectre X.P.S. centré sur les pics C1s d'un dépôt de DLC élaboré par PLD femtoseconde à une fluence laser de $3,6 \text{ J.cm}^{-2}$

Le pic à 286,5 eV, l'interprétation est là encore difficile. En effet, on l'attribue généralement à un atome de carbone lié une seule fois à un atome d'oxygène -C-O- et / ou -C-O-C- [38-40]. Par ailleurs, le pic à 288,7 eV, étant donné qu'on se déplace vers les hautes énergies, traduit le fait que l'atome de carbone est lié à des éléments de plus en plus électronégatifs. Ce pic représente des atomes de carbone liés doublement à des atomes d'oxygène -C=O [6, 39]. Cependant, si on attribue le pic à 286,5 eV à des liaisons -C-O-C- et si on compare la somme de ces deux pourcentages atomiques avec celui correspondant à l'oxygène (pic à une énergie de 532,4 eV), on constate que les valeurs sont légèrement différentes alors qu'elles devraient être proches puisqu'elles reflètent toutes deux la même proportion d'oxygène dans les échantillons analysés. Nous n'avons pas d'explication à cette apparente différence.

Les deux échantillons, présentés dans le tableau 3.10., ont par la suite subi un décapage ionique sous flux d'argon afin d'éliminer la couche de contamination et d'analyser des couches plus profondes dans le matériau. Deux durées d'abrasion ont été choisies : 60 secondes et 120 secondes. Seuls les résultats les plus significatifs sont présentés. Les proportions atomiques obtenues dans le cas de l'abrasion de 60 secondes ne présentent pas

suffisamment d'intérêt si ce n'est que le taux d'oxygène diminue comme on pouvait s'y attendre.

Les résultats après abrasion de 120 secondes sont les suivants :

Dépôts		CF10	CF7
Fluence (J.cm^{-2})		1,5 (30', 10^{-5} Pa)	3,6 (30', 10^{-5} Pa)
Pourcentage atomique (%)	C1s (284,5 eV)	84,5	86,5
	C1s (286,5 eV)	9,9	8,9
	C1s (288,7 eV)	4,0	3,3
	O1s (532,4 eV)	1,6	1,3

Tableau 3.10. : Pourcentages atomiques des éléments présents à la surface des échantillons, élaborés dans deux conditions de fluence laser, après abrasion ionique de 120 secondes

Nous ne remarquons pas de différences majeures au niveau de la composition chimique entre les deux couches analysées. Cependant, il est clair que les films réalisés se polluent notablement d'une couche d'oxyde en surface dès leur remise à pression atmosphérique. La proportion d'atomes d'oxygène varie de 8 à 1,3 % selon que l'on se trouve en surface ou plus en profondeur du matériau. Ce type de contamination a déjà été observé par ailleurs pour ce type de films déposés par d'autres techniques, la quantité d'oxygène pouvant varier de 2 à 10 %.

D'autres analyses X.P.S. ont été conduites au Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces de Nantes par B. Angleraud. Ces études ont porté sur un film réalisé durant 5 minutes à une fluence intermédiaire de $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$. Le pourcentage d'oxygène obtenu varie de 4 à 6 %. Ce film a également subi une abrasion ionique de 2 minutes. A la suite de cette abrasion, l'oxygène n'est plus détecté ce qui confirme notre hypothèse de contamination des dépôts par l'oxygène au contact de l'air ambiant.

Afin de tester la stabilité des films déposés, l'échantillon a reçu un bombardement ionique d'énergie 4 keV durant 4 heures. La structure du matériau est resté inchangée : la forme et la position en énergie du pic C1s sont demeurées les mêmes. Ce type de comportement est différent de celui généralement observé : une graphitisation ou une amorphisation du film, qui se traduit par une forme différente et une largeur de pic supérieure [6]. En conclusion, la structure du film étudié est stable sous l'effet d'un bombardement

énergétique et les liaisons chimiques entre les différents types de carbone sont suffisamment fortes pour éviter un changement structural au sein du matériau.

II.4.2. Spectroscopie Raman

Afin de déterminer plus précisément la structure des couches déposées, une caractérisation par spectroscopie Raman a été mise en oeuvre.

Les films analysés ont été élaborés dans les conditions suivantes :

Dépôts	CP2	CP1
Fluence (J.cm ⁻²)	1,9	2,8
Durée du dépôt (minutes)	5	5
Distance cible-substrat (cm)	3,6	3,6

Tableau 3.11. : Conditions expérimentales de dépôt des films analysés par spectroscopie Raman

Les expériences de diffusion Raman ont été conduites à deux longueurs d'onde d'excitation différentes d'un laser à argon : 488 et 514,5 nm.

Les différents spectres obtenus pour la source excitatrice à 488 nm sont représentés sur la figure 3.19.. De manière à limiter les effets thermiques de populations sur les intensités des différents modes de vibration Raman, nous avons calculé les intensités Raman réduites à l'aide de l'équation suivante [41, 42] :

$$I_R(\omega) = \frac{I(\omega).\omega}{1 + \left(e^{\left(\frac{h\omega}{2\pi kT} \right)} - 1 \right)^{-1}} \quad (3.6)$$

où ω représente la fréquence du rayonnement Raman, $I(\omega)$ son intensité à la fréquence ω , et la forme exponentielle traduit la distribution de Bose-Einstein.

Nous avons reporté un spectre réduit d'un film élaboré à une fluence de 2,8 J.cm⁻² (figure 3.20.).

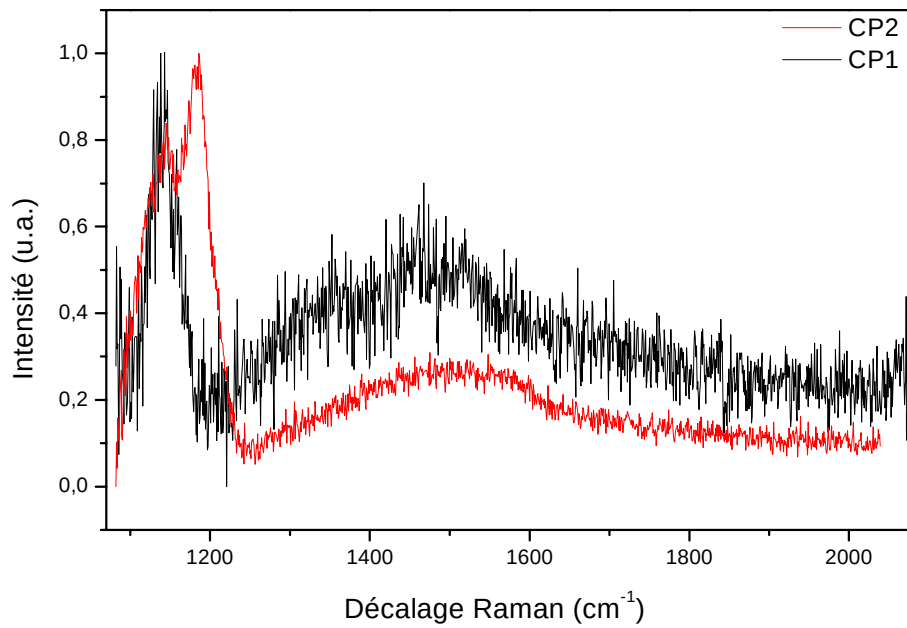


Figure 3.19. : Spectres Raman (488 nm) des films réalisés à différentes fluences laser : $1,9 \text{ J.cm}^{-2}$ (CP2) et $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ (CP1)

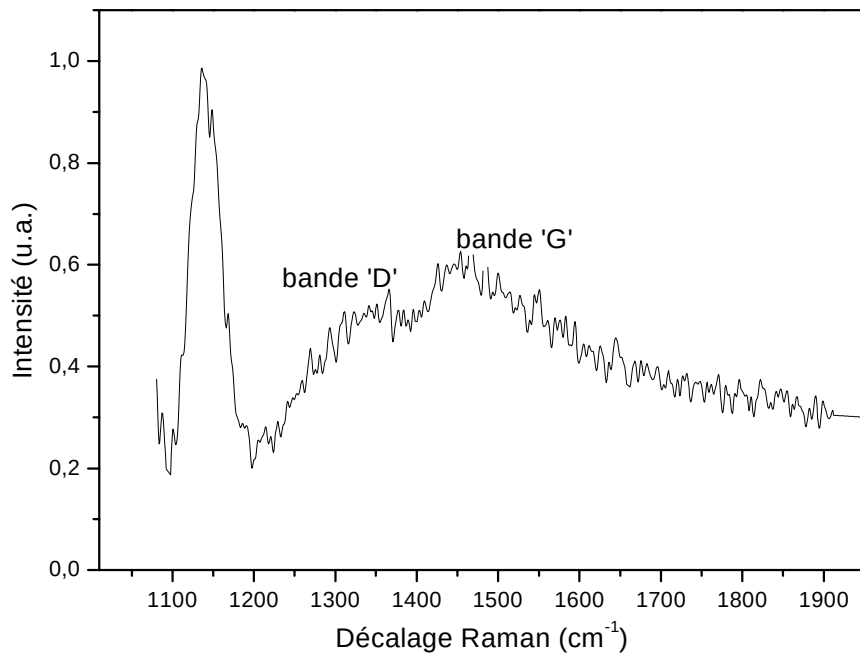


Figure 3.20. : Spectre réduit du film déposé à $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ (CP1)

Deux larges bandes sont observées à environ 1340 et 1500 cm^{-1} ainsi qu'un pic étroit localisé à 1140 cm^{-1} . Tous les paramètres sont plus ou moins parasités par du bruit de fond qui

provient de la faible densité de puissance utilisée dans les expériences afin d'éviter un changement structural des échantillons (graphitisation à forte puissance incidente du laser).

Les deux pics obtenus à 1340 et 1500 cm^{-1} sont caractéristiques d'une structure graphitique (sp^2) désordonnée [43] et sont plus connus sous le nom de bande D (*Disordered*) et de bande G (*Graphitic*) respectivement. De nombreux travaux concernant le dépôt de couches minces par ablation laser nanoseconde relatent des résultats similaires [11-13, 32, 44].

Nous observons, pour toutes les couches analysées, la présence d'un pic fin centré à 1140 cm^{-1} , dont l'interprétation est très discutée dans la littérature. La forme, la largeur à mi-hauteur et la position spectrale des bandes Raman à 1140 cm^{-1} sont différentes selon les études et rendent complexe la comparaison directe de ces pics. Plusieurs auteurs attribuent ce pic à des nanocristaux de diamant [45, 46] ou à des cristallites de diamant dispersés dans le réseau de carbone amorphe [47]. Ferrari et al. [48] repoussent cette dernière hypothèse car le décalage Raman qu'ils observent dépend de la longueur d'onde du laser d'excitation et ils attribuent plutôt ce pic à un effet de résonance dû à des segments de polymère acétylénique. Dans notre cas, cette dernière interprétation ne paraît pas acceptable. D'une part, les DLC obtenus sont exempts d'hydrogène. Il aurait été cependant judicieux de quantifier les atomes d'hydrogène présents dans les films à l'aide de cette même spectroscopie Raman. D'autre part, nous avons mené une expérience similaire à la précédente mais à une longueur d'onde d'excitation différente (514,5 nm). Le spectre obtenu dans ce cas révèle exactement la même structure que celui obtenu à la longueur d'onde de 488 nm, mettant ainsi en évidence que le pic à 1140 cm^{-1} est dû à un mode de vibration Raman. De plus, les pics présentés par Ferrari et al. [48] sont plus larges que ceux observés dans le cadre de cette étude ce qui est plutôt caractéristique d'une raie de fluorescence que d'un mode de vibration Raman. L'interprétation de ce pic n'est pas élucidée à ce jour. Des analyses par microscopie électronique à transmission haute résolution sont en cours afin de mettre en évidence la présence éventuelle de nanocristaux de diamant.

La quantification du taux d'hybridation sp^3 n'est pas précise en spectrométrie Raman dans le visible, dans la mesure où la section efficace de la contribution sp^3 est environ 50 fois plus faible que la section efficace de la contribution sp^2 . Il aurait été utile de pouvoir conduire une expérience de Raman U.V. dans la mesure où elle permet de quantifier ce taux d'hybridation sp^3 par le pic dénommé T à 1100 cm^{-1} pour les films de ta-C [41, 49, 50]. Cependant, nous avons eu plus facilement accès à une expérience de X.A.N.E.S..

II.4.3. X.A.N.E.S.

La nature du DLC, en terme de proportions sp^2 et sp^3 est un facteur important, reliant le procédé de dépôt aux propriétés. La caractérisation du rapport sp^2 (graphite pur) / sp^3 (diamant pur) est cependant délicate pour les carbones amorphes. Nous avons mis en œuvre la spectroscopie des rayons X près du seuil d'absorption encore appelée X.A.N.E.S. ou N.E.X.A.F.S. (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy ou Near Edge X-ray Absorption Fine Structures) qui est une technique de spectroscopie d'absorption de rayons X : ce choix a été dicté sur la base d'une bibliographie récente concernant des études X.A.N.E.S. sur des films de DLC, CN ou encore BCN [51-54] et sur l'expérience que possède le LTDS dans ce domaine. De plus, Capehart et al. [55] ont démontré le potentiel de cette technique, très peu usitée, pour la détermination de la qualité des films de carbone. Cette méthode n'est sensible à l'ordre au sein du matériau que sur de très courtes distances, contrairement à la spectroscopie Raman par exemple. Elle délivre les mêmes informations que l'E.E.L.S. (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) mais avec une plus grande résolution énergétique et généralement des dégradations, dues au faisceau de rayons X, plus importantes.

Les couches minces analysées ont été élaborées dans les conditions suivantes :

Dépôts	CF37	CF35	CF40
Fluence ($J.cm^{-2}$)	1,3	2,8	5,2
Durée du dépôt (minutes)	5	5	5
Epaisseur (nm)	260	130	100

Tableau 3.12. : Conditions expérimentales de dépôt des films analysés par spectroscopie X.A.N.E.S.

Les spectres obtenus en fonction de la fluence laser sont présentés sur la figure 3.21. Ils représentent les transitions électroniques au sein du niveau K des atomes de carbone. Deux spectres de référence pour le graphite et le diamant déposé par CVD, ont été rapportés afin de comparer les énergies des différents pics. Les spectres sont obtenus à partir des électrons éjectés (Total Electron Yield, T.E.Y. ; cf chapitre 2, paragraphe III.2.2.) et sont normalisés par rapport à une grille de nickel. Une normalisation supplémentaire est réalisée sur du silicium

(100) « nettoyé » à l'acide fluorhydrique (HF) afin d'éliminer l'absorption due aux contaminations des optiques sur le trajet du faisceau de rayons X.

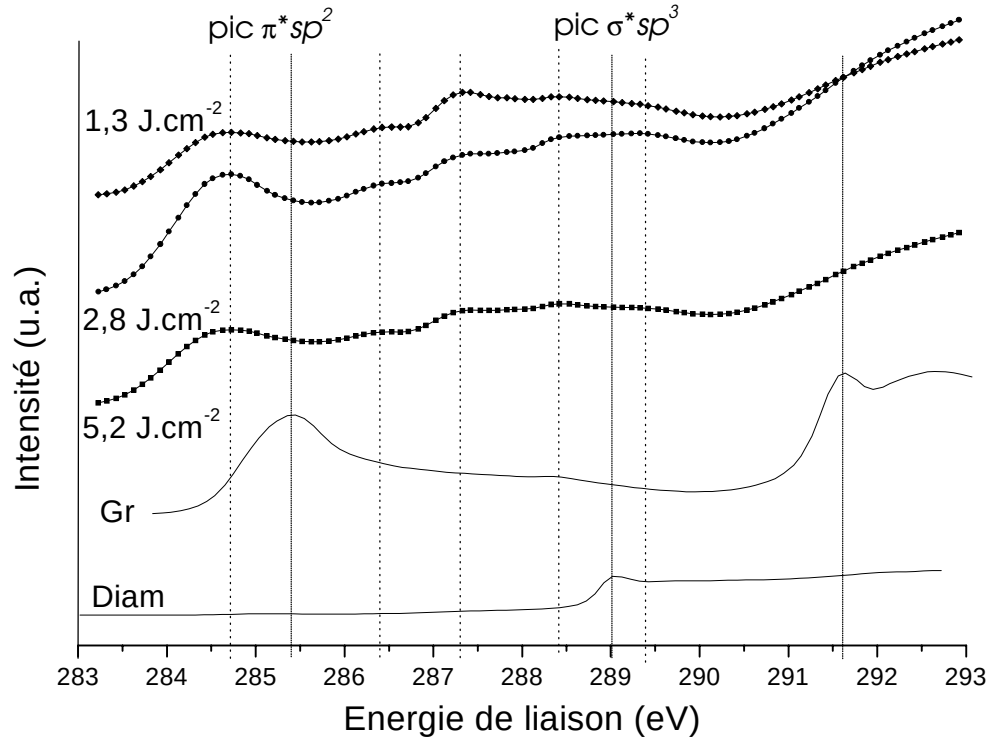


Figure 3.21. : Spectre XANES du seuil K du Carbone 1s des films déposés à une fluence laser de 1,4 ; 2,8 et 5,2 J.cm⁻² et spectres de référence du graphite (Gr) et du diamant déposé par CVD (Diam)

Nous remarquons un premier pic à 285,4 eV caractéristique des liaisons π^* du carbone graphitique ainsi qu'un second pic situé à 289,0 eV caractéristique des liaisons σ^* du carbone diamant. Par ailleurs, nous observons un décalage vers les basses énergies (284,7 eV), comme observé en général sur les films de DLC [51, 52], du pic $\pi^* sp^2$ du carbone pour les films réalisés.

Selon Pappas et al. [14], à partir de ces spectres, il est possible de remonter au taux d'atomes de carbone hybridés sp^3 en intégrant les énergies sur les fenêtres des pics $\pi^* sp^2$ et $\sigma^* sp^3$ du graphite et du diamant respectivement [14, 51] :

$$F_N = \frac{sp^3}{sp^2 + sp^3} \quad (3.7)$$

$$F_N = \frac{1 - \left[(I_{\pi}/I_{\sigma})_{\text{exp}} / (I_{\pi}/I_{\sigma})_{\text{réf}} \right]}{1 + \left[(I_{\pi}/I_{\sigma})_{\text{exp}} / 3(I_{\pi}/I_{\sigma})_{\text{réf}} \right]}$$

F_N étant le pourcentage d'atomes de carbones hybridés sp^3 et les indices exp et réf se rapportant respectivement aux spectres expérimentaux de nos couches et aux spectres de référence du graphite et du diamant.

Les intégrations ont été faites en tenant compte du décalage observé du pic π^* du graphite.

Les fenêtres d'intégration pour chacun des pics sont les suivantes :

- 283 – 286,5 eV pour la contribution du pic $\pi^* sp^2$ du graphite de référence
- 283 – 285,5 eV pour la contribution du pic $\pi^* sp^2$ des revêtements
- 288,5 – 290 eV pour la contribution du pic $\sigma^* sp^3$ de chacun des spectres.

Dans le cas de films de ta-C, Pappas et al. [14] ont effectué leurs intégrations en utilisant les fenêtres 284 – 289 eV pour le pic $C1s \rightarrow \pi^*$ et 290 – 305 eV pour le pic $C1s \rightarrow \sigma^*$. De la même manière, pour des films de a-C, Gago et al. [52] ont déterminé le taux d'atomes de carbone hybridés sp^3 en intégrant respectivement sur les fenêtres 282 – 287 eV et 294 – 301 eV pour le pic π^* et le pic σ^* .

Les résultats, présentés dans le tableau 3.13., montrent un pourcentage de carbones hybridés sp^3 de l'ordre de 70% pour les trois valeurs de fluence laser choisies (1,3 J.cm⁻², 2,8 J.cm⁻² et 5,2 J.cm⁻²).

Dépôts	CF37	CF35	CF40
Fluence laser (J.cm ⁻²)	1,3	2,8	5,2
Pourcentage d'atomes de carbone hybridés sp^3	71 %	73 %	70 %

Tableau 3.13. : Proportion d'atomes de carbone hybridés sp^3 (diamant) au sein des films déposés

La fine structure des spectres montre en fait une multitude de raies différentes. Quelle que soit la fluence laser, il y a cinq contributions distinctes : 284,7 ; 286,4 ; 287,3 ; 288,4 et

289,4 eV. Comme nous l'avons déjà vu, le pic à 284,7 eV est légèrement décalé et peut être attribué à la transition $1s \rightarrow \pi^*$. Ce décalage a déjà été constaté pour les films de DLC [51, 52, 54]. Les deux pics suivants sont attribués à la même transition que précédemment et décrits comme des résonances excitoniques dans les films contenant de l'hydrogène [51] ou d'autres éléments tels que le bore ou l'azote [52, 56]. Cependant, ces éléments ne devraient pas être présents dans ces films et ce point reste encore à élucider. Par ailleurs, cette structure spectrale très complexe peut aussi être attribuée à un mélange de différentes structures moléculaires (C_{60} par exemple) qui pourraient être présentes au sein des films déposés par ablation laser femtoseconde. A l'heure actuelle, aucune autre information ne nous permet d'infirmer ou au contraire de confirmer cette hypothèse. Les deux derniers pics sont très proches ($< 0,4$ eV) du pic caractéristique de la transition $1s \rightarrow \sigma^*$ du diamant synthétisé.

A partir des différents spectres, il est difficile de dire si la fluence laser modifie la contribution des pics respectifs. La proportion $sp^3 / (sp^2 + sp^3)$ des films analysés est quasi-constante ($\sim 70\%$). La fluence, dans la gamme étudiée, ne semble donc pas affecter la nature du DLC en terme d'hybridation du carbone.

Nos films de DLC peuvent par ailleurs être classés dans la catégorie des ta-C.

II.5. Propriétés nanomécaniques : tests de nanoindentation

La caractérisation par nanoindentation permet de déterminer la dureté et le module d'élasticité d'un matériau. Il est nécessaire de déterminer ces deux caractéristiques pour les différents films réalisés afin de confirmer leur intérêt potentiel au niveau des prothèses de hanche.

II.5.1. Nanodureté

II.5.1.1. Conditions expérimentales

Le descriptif de l'appareil est présenté au chapitre 2, paragraphe III.3.2.. Les propriétés mécaniques (dureté, module d'élasticité) sont déduites des courbes représentant la charge en fonction du déplacement ou encore de l'enfoncement sous charge. Afin d'éliminer

l'effet du substrat sur la mesure de dureté et du module d'élasticité, des essais sont également réalisés sur un substrat vierge. Un exemple de courbes concernant un dépôt de DLC sur substrat silicium est reporté sur la figure 3.22. : cinq indentations sont réalisées pour vérifier la reproductibilité. L'évolution de la charge, pour chaque essai, est exponentielle avec le temps. La dureté est calculée comme étant le rapport de la force appliquée requise pour induire une déformation plastique de l'échantillon sur la surface de contact projetée (entre l'indenteur et l'échantillon).

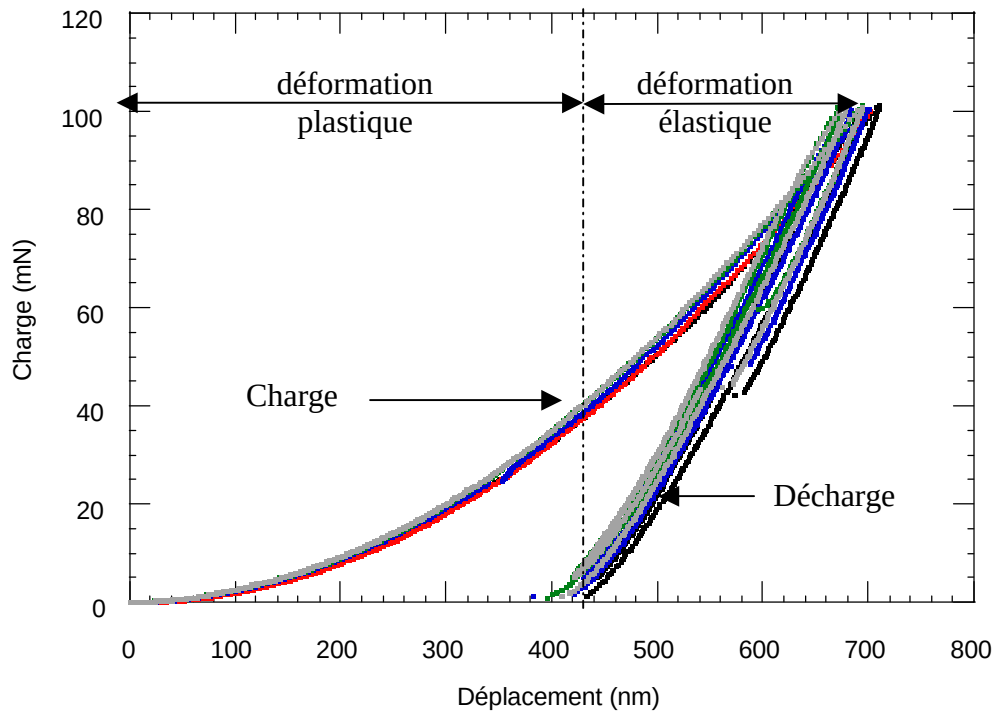


Figure 3.22. : Exemple de courbes de charge en fonction de l'enfoncement obtenues pour un dépôt réalisé sur substrat silicium.

Les revêtements analysés ont été déposés sur substrat silicium dans les conditions expérimentales suivantes :

Dépôts	CF33	CF34	CF40
Fluence laser (J.cm^{-2})	1,4	2,8	5,2
Durée du dépôt (min)	5	5	5
Epaisseur (nm)	300	143	95

Tableau 3.14. : Conditions expérimentales de dépôt des films analysés par nanoindentation

II.5.1.2. Résultats

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Dépôts	CF33	CF34	CF40
Fluence laser (J.cm^{-2})	1,4	2,8	5,2
Nanodureté (GPa)	$20,0 \pm 2,3$	$25,0 \pm 2,5$	$18,0 \pm 1,3$

Tableau 3.15. : Valeurs de dureté des films réalisés dans des conditions de fluences laser différentes. Les écarts-types correspondent à un écart-type expérimental sur cinq mesures différentes.

Le substrat silicium (100) présente une dureté de 9 GPa. Pour une même durée de dépôt, nous constatons une dureté supérieure pour la couche mince déposée à une fluence laser de $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$. La figure 3.23. représente l'évolution de la dureté en fonction du déplacement (enfouissement sous charge) pour la couche mince élaborée à une fluence laser de $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$. Nous constatons une restauration élastique de 40 % de la déformation du matériau lors de la phase de décharge. Cette valeur semble plutôt caractéristique des DLC hydrogénés déposés par ablation nanoseconde, qui ont un caractère plus plastique que les DLC non hydrogénés [31].

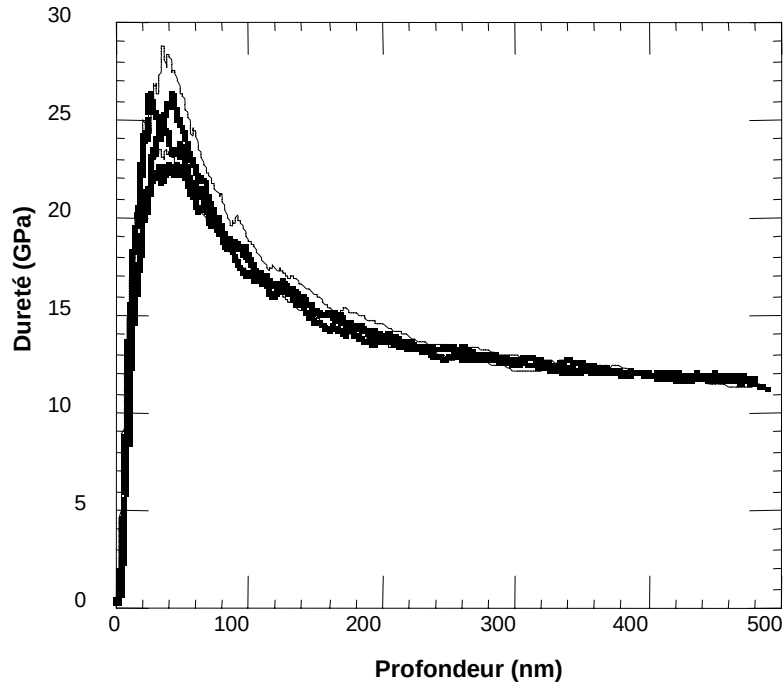


Figure 3.23. : Courbes représentant la dureté du revêtement réalisé à $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ en fonction de la profondeur de pénétration. La dureté moyenne obtenue est de 25 GPa.

Concernant les films élaborés à une fluence laser d'environ $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$, une valeur de dureté supérieure est obtenue pour le revêtement réalisé durant 15 minutes. Il existe deux explications discutables de ce résultat : une augmentation de l'épaisseur (à même intensité laser) a pour effet une augmentation de la dureté ou bien la dureté est simplement sous-estimée dans le cas des faibles épaisseurs.

II.5.2. Module d'élasticité

II.5.2.1. Conditions expérimentales

Nous avons vu dans le paragraphe III.3.2. du chapitre 2 que les courbes d'enfoncement sous charge permettaient de déterminer la dureté et le module d'Young. A partir des essais précédents, nous avons donc pu obtenir le module d'élasticité pour chaque revêtement. Les valeurs sont déduites de la pente de la courbe de décharge (en fonction de l'enfoncement sous charge).

II.5.2.2. Résultats

Les résultats obtenus pour les différentes conditions de fluences laser sont répertoriés dans le tableau suivant :

Dépôts	CF33	CF38	CF34	CF40
Fluence laser (J.cm^{-2})	1,4	1,6	2,8	5,2
Durée de dépôt (min)	5	15	5	5
Module d'Young (GPa)	240 ± 29	330 ± 48	260 ± 10	210 ± 13

Tableau 3.16. : Valeurs du module d'Young des différents films étudiés

Nous pouvons faire les mêmes remarques que précédemment. Pour une durée de dépôt de 5 minutes, le film réalisé à une fluence laser de $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ possède le module d'Young le plus élevé : $260 \pm 10 \text{ GPa}$. Par ailleurs, une augmentation de l'épaisseur induit les mêmes effets sur la dureté et sur le module d'élasticité à savoir une augmentation des valeurs. Vercammen et al. [27] ont remarqué que, pour des films de a-C, la présence de contraintes internes élevées coïncident généralement avec des valeurs de dureté importantes.

II.5.3 Discussion

Nous constatons que les valeurs maximales de dureté et de module d'Young sont obtenues pour les films élaborés dans la gamme intermédiaire de fluence laser qui correspond aux films ayant le taux d'hybridation sp^3 le plus élevé. Nous obtenons des valeurs de dureté et de module d'Young relativement modestes, comparées à celles obtenues par ablation laser nanoseconde [12, 57]. Ces valeurs peuvent atteindre 70 et 550 GPa pour la dureté et le module d'élasticité respectivement. Il a été montré, en ablation laser nanoseconde (laser excimère KrF, 248 nm, 20 Hz, 20 ns), que la dureté et le module d'élasticité augmentaient avec la fluence laser et pouvaient atteindre des valeurs de 55 à 70 et 500 à 650 GPa respectivement pour des fluences laser de l'ordre de 17 J.cm^{-2} [58]. Les résultats présentés dans le cadre de cette thèse semblent indiquer qu'une augmentation de l'intensité laser, due aux impulsions ultra-brèves du laser femtoseconde, ne conduit pas à des propriétés mécaniques supérieures malgré le taux relativement important d'atomes de carbone hybridés sp^3 déduit des spectres X.A.N.E.S..

Cependant, nos résultats semblent conformes à la littérature [33]. Shi et *al.* [59] observent une brusque augmentation de la dureté qui passe de 20 à 60 GPa lorsque le rapport $sp^3 / (sp^2 + sp^3)$ varie de 70 à 90 % comme reporté sur la figure 1.4. au paragraphe I.2.3. du chapitre I.

Néanmoins, les valeurs relativement modestes mais intéressantes de dureté et de module d'élasticité sont corrélées à des valeurs relativement faibles de contraintes internes compressives. Finalement, les films élaborés dans le cadre de cette étude devraient présenter de meilleures propriétés d'adhésion, et ainsi des propriétés remarquables en terme de frottement et d'usure.

II.6. Propriétés tribologiques

Afin d'étudier les propriétés anti-frottement et anti-usure des films déposés par ablation laser femtoseconde, des essais tribologiques ont été réalisés au LTDS de l'Ecole Centrale de Lyon.

II.6.1. Détermination du coefficient de frottement

Les essais réalisés dans le cadre de cette étude sont des essais pion à mouvement alterné à température ambiante et à pression atmosphérique décrits précédemment dans le chapitre 2, paragraphe III.4.2..

II.6.1.1. Conditions expérimentales

La durée d'un essai est ici de 500 cycles et la reproductibilité est vérifiée sur trois essais. Les mesures sont réalisées sous air ambiant à pression atmosphérique. La température et l'hygrométrie mesurées (non régulées) sont respectivement de 20-25°C et 25-30 %. La fréquence du mouvement alternatif est de 0,5 Hz. La force normale appliquée est de 0,5 N ce qui représente une pression maximale de Hertz au centre du contact de 0,5 GPa. Cette pression est dix fois plus élevée que la pression exercée sur le système tête sphérique / cupule

d'une prothèse de hanche implantée dans le corps humain. Le diamètre de la bille antagoniste étant de 6 mm, le diamètre du contact de Hertz correspondant est alors, dans ce cas, de 42 μm .

Les couches minces analysées ont été élaborées dans les conditions suivantes :

Dépôts	CF33	CF34	CF41
Fluence (J.cm^{-2})	1,3	2,8	5,2
Durée du dépôt (minutes)	5	5	5

Tableau 3.17. : Conditions expérimentales de dépôt des échantillons analysés en tribométrie

II.6.1.2. Résultats

Quelle que soit la fluence laser, les coefficients de frottement moyens obtenus (μ) sont de l'ordre de 0,1 sans variation significative sur l'ensemble des cycles. De nombreux autres essais ont également été menés afin d'étudier la reproductibilité des dépôts, l'influence de la durée de dépôt (soit l'épaisseur), la distance cible-substrat ou encore la pression de contact. Chaque essai a mis en évidence un coefficient de frottement variant de 0,1 à 0,2 sans évolution notable en fonction du paramètre pris en compte. La pression de contact, dans la gamme 0,5-1,3 GPa, durant l'expérience n'influe pas sur le coefficient de frottement, il reste du même ordre de grandeur. Lorsque le film présente de faibles valeurs de frottement, la valeur de μ est peu sensible à une modification des paramètres de dépôts. Par contre, si la couche mince n'a pas de bonnes propriétés anti-frottement, l'essai de tribologie conduira à une destruction (ou décohésion) partielle voire totale du revêtement.

Par ailleurs, nous pouvons vérifier sur la trace de frottement le diamètre du contact de Hertz comme le montre la figure 3.24.. La largeur de la trace est d'environ 90 μm ce qui est tout à fait en accord avec le diamètre théorique dans le cas d'un contact sous une pression de Hertz de 1,3 GPa.

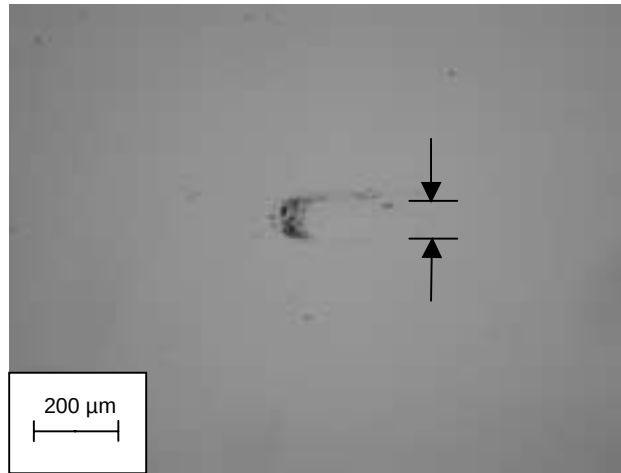


Figure 3.24. : Photographie au microscope optique (grossissement $\times 10$) d'une trace d'usure sur un revêtement déposé à $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ après 1000 cycles sous air ambiant

II.6.2. Détermination du coefficient d'usure

II.6.2.1. Conditions expérimentales

Afin de déterminer le coefficient d'usure, les essais précédents ont été prolongés sur 50 000 cycles afin d'obtenir des mesures plus fiables de volumes « usés » mais également afin d'éprouver le revêtement au maximum.

II.6.2.2. Résultats

Le coefficient d'usure K peut être estimé grâce à la mesure du volume « usé ». Pour cela, il faut connaître les trois dimensions de la trace. Sa longueur correspond à la distance parcourue par la bille sur un demi-cycle (un aller) soit 3 mm. Pour la mesure de la largeur, on considère la largeur théorique du contact de Hertz soit 42 µm pour une pression de Hertz de 0,5 GPa. Enfin, la profondeur de la trace d'usure est estimée à l'aide d'un profilomètre optique. Avec ce dernier, il est également possible d'évaluer directement le volume usé. Une fois ce volume connu, il est aisé de rapporter cette valeur à la distance parcourue (300 m) et à la charge appliquée (0,5 N).

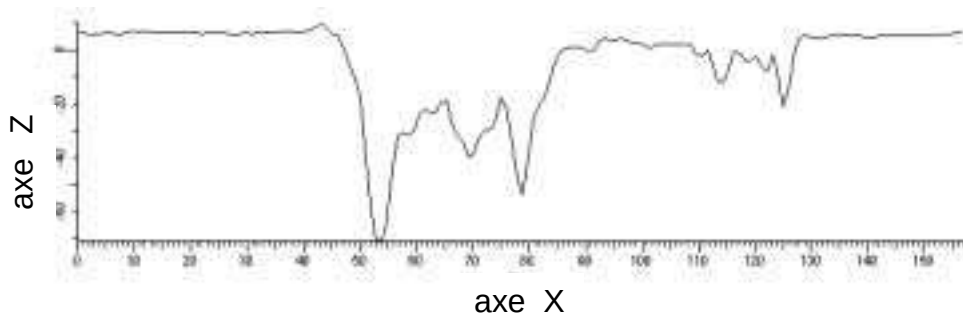
Le tableau 3.18. présente les valeurs de K obtenues en fonction de la fluence laser.

Dépôts	CF33	CF34	CF41
Fluence (J.cm^{-2})	1,4	2,8	5,2
Coefficient d'usure K ($\text{mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$)	$2,2.10^{-8}$	$1,6.10^{-8}$	$1,2.10^{-8}$

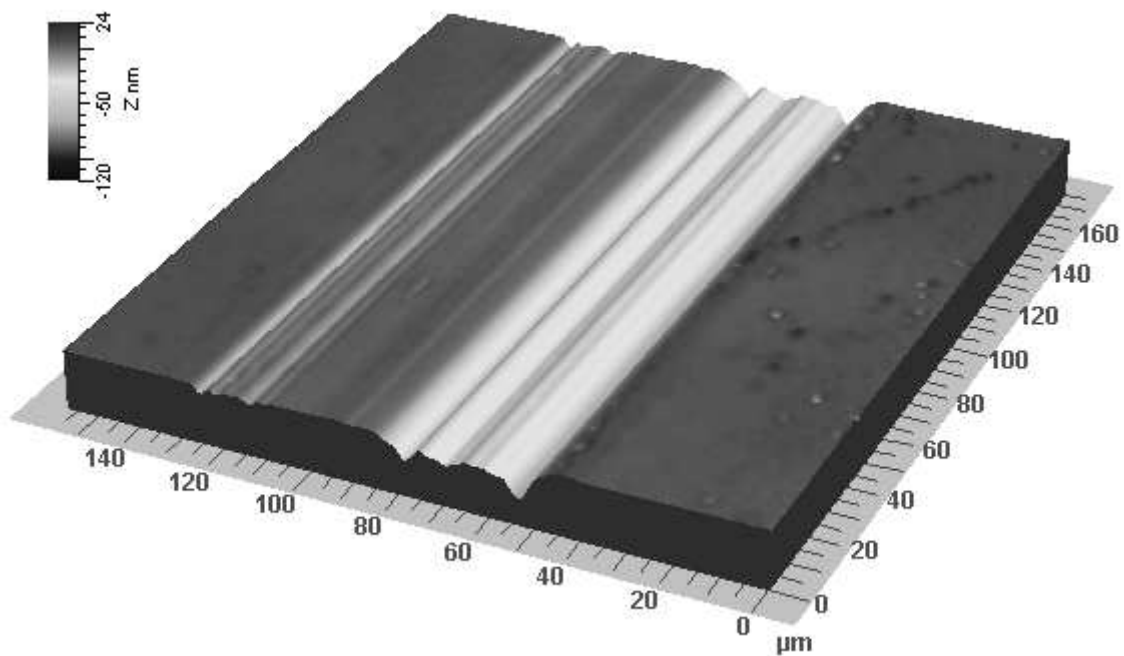
Tableau 3.18. : Coefficients d'usure, calculés sous une pression appliquée de 0,5 GPa, des DLC déposés par PLD femtoseconde dans différentes conditions de fluence laser

Pour les trois films analysés, les coefficients d'usure se situent dans la gamme $10^{-8} \text{ mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$ (pour une pression de 0,5 GPa). La fluence laser n'affecte donc pas le coefficient d'usure du matériau déposé. Le volume d'usure est extrêmement faible. Pour donner un ordre de grandeur de l'usure associée, une telle usure correspond à 0,5 nm pour 1000 cycles (soit 25 nm pour 50 000 cycles).

Par ailleurs, un essai sous une force appliquée de 2 N (pression de 1,3 GPa) a également été mené, durant 50 000 cycles, sur le film déposé à une valeur de fluence laser de $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$. Comme le montre la figure 3.25. a) et b), le maximum d'usure en profondeur est, dans ce cas, de 75 nm pour 50 000 cycles.



a)



b)

Figure 3.25. : a) Profil de la surface de l'échantillon déposé à une valeur de fluence laser de $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ au niveau de la trace de frottement après 50 000 cycles établi par AFM en mode sans contact. La largeur de trace est du même ordre de grandeur que le diamètre de contact de Hertz (88 µm).

b) Représentation en trois dimensions d'une trace d'usure après 50 000 cycles sous une pression de contact de $1,3 \text{ GPa}$

II.6.3. Discussion

Un revêtement est considéré comme **un bon lubrifiant solide** pour un coefficient de frottement $\mu < 0,3$ et un coefficient d'usure $K < 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Nous pouvons donc classer nos couches parmi les matériaux à haute résistance à l'usure ce qui constitue d'ores et déjà un résultat significatif concernant l'application prothèse de hanche, finalité de ce travail.

Il faut savoir que la pression exercée par le corps humain sur une prothèse de hanche (système tête sphérique / cupule) est estimée à 50 MPa soit une pression dix fois moins élevée que celle appliquée lors des tests tribologiques (0,5 GPa). Les conditions de test sur les DLC déposés étant donc dix fois plus sévères que dans les conditions naturelles (mis à part le milieu environnant qui est ici l'air ambiant à la place du liquide physiologique), les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants.

Les différentes caractérisations détaillées dans ce chapitre mettent en évidence des propriétés tout à fait compatibles (rugosité, dureté, coefficient d'usure faible, ...) avec l'objectif de cette thèse à savoir le dépôt de couches minces de carbone pour l'application biomédicale visée : les surfaces articulaires des prothèses de hanche. Cependant, les dépôts réalisés jusqu'alors sur des substrats d'intérêt biomédical (acier inoxydable) montrent des faiblesses au niveau de l'adhérence et ne permettent que le revêtements de pièces à dimensions limitées ($1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$). Ces deux points cruciaux de l'étude font l'objet du chapitre suivant.

Conclusion

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'élaboration et des résultats de caractérisations des couches. Les différents paramètres expérimentaux du procédé de dépôt ont été exposés. Des dépôts de DLC ont été élaborés dans des conditions expérimentales différentes avec trois valeurs de fluence laser de référence afin de couvrir toute la gamme offerte par la source laser femtoseconde. Ces revêtements ont ensuite été caractérisés avec pour objectif de déterminer les propriétés nécessaires à l'application biomédicale. Des caractérisations structurales, nanomécaniques ou encore tribologiques ont été conduites sur les films obtenus. L'état de surface des revêtements répond à la norme concernant la rugosité des surfaces articulaires des prothèses orthopédiques. Les couches minces de carbone déposées par ablation laser femtoseconde sont des films de ta-C dont le taux d'atomes de carbone hybridés sp^3 ne dépend pas de la fluence laser dans la gamme étudiée. Les contraintes intrinsèques au dépôt sont faibles par rapport à celles engendrée par d'autres techniques de dépôt. En outre, ces revêtements possèdent une dureté et un module d'Young relativement modestes et des coefficients de frottement et d'usure faibles, de l'ordre de 0,1 et $10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ respectivement.

Les films de ta-C élaborés par ablation laser femtoseconde apparaissent donc d'ores et déjà comme de bons candidats pour l'application prothèse de hanche.

Références bibliographiques :

- [1] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta and P.P. Pronko, « High intensity femtosecond laser deposition of diamond-like carbon thin films », *J. Appl. Phys* **86** (4) (1999), p 2281-2280.
- [2] P.S. Banks, L. Dinh, B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Komashko, A.M. Rubenchik, M.D. Perry and W. McLean, « Short-pulse laser deposition of diamond-like carbon thin films », *Appl. Phys. A* **69** [Suppl.] (1999), S347-S353.
- [3] M. Okoshi, S. Higuchi, M. Hanabusa, « Femtosecond laser ablation of frozen acetone for deposition of diamond-like carbon films », *J. Appl. Phys* **86** (3) (1999), p 1768-1770.
- [4] D.-S. Yao, J.-R. Liu, L.-G. Wang, C.-X. Yu and R.-J. Zhan, « Deposition of diamond-like carbon films with femtosecond KrF laser pulses », *Chin. Phys. Lett.* **17** (7) (2000), p 540-541.
- [5] A.V. Rode, B. Luther-Davies, E.G. Gamaly, « Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part II : Experiments on laser deposition of amorphous carbon films », *J. Appl. Phys* **85** (8) (1999), p 4222-4230.
- [6] S. Rey, F. Antoni, B. Prevot, E. Fogarassy, J.C. Arnault, J. Hommet, F. Le Normand, P. Boher, « Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation », *Appl. Phys. A* **71** (2000), p 433-439.
- [7] V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, G.E. Jellison, Jr. A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, « Structure and optical properties of amorphous diamond films prepared by ArF laser ablation as a function of carbon ion kinetic energy », *Appl. Phys. Lett.* **73** (18) (1998), p 2591-2593.
- [8] F. Davanloo, E.M. Juengerman, D.R. Jander, T.J. Lee and C.B. Collins, « Amorphous diamond films produced by a laser plasma source », *J. Appl. Phys* **67** (4) (1990), p 2081-2087.
- [9] C.B. Collins, F. Davanloo, D.R. Jander, T.J. Lee, H. Park and J.H. You, « Microstructure of amorphous diamond films », *J. Appl. Phys* **69** (11) (1991), p 7862-7870.
- [10] M. Tabbal, P. Merel, M. Chaker, M.A. El Khakani, E.G. Herbert, B. N. Lucas, M.E. O'Hern, « Effect of laser intensity on the microstructural and mechanical properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon thin films », *J. Appl. Phys* **85** (7) (1999), p 3860-3865.
- [11] N. Matsuyama, K. Yukimura, T. Maruyama, « Amorphous diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition with application of pulsed negative bias voltage », *J. Appl. Phys* **89** (3) (2001), p 1938-1941.

- [12] M. Bonelli, A.P. Fioravanti, A. Miotello and P.M. Ossi, « Structural and mechanical properties of ta-C films grown by pulsed laser deposition », *Europhys. Lett.* **50** (4) (2000), p 501-506.
- [13] K.-S. Shim, S.-M. Kim, S. Hyunck Bae, S. Yeol Lee, H.-S. Jung and H.-H. Park, « Fabrication and characterization of diamond-like carbon thin films by pulsed laser deposition », *Appl. Surf. Sci.* **154-155** (2000), p 482-484.
- [14] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J.Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu and R.W. Collins, « Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films », *J. Appl. Phys* **71** (11) (1992), p 5675-5684.
- [15] Y. Lifshitz, « Hydrogen-free amorphous carbon films : correlation between growth conditions and properties », *Diamond Relat. Mater.* **5** (1996), p 388-400.
- [16] J. Robertson, « Properties of diamond-like carbon », *Surf. Coat. Technol.* **50** (1992), p 185-203.
- [17] Norme internationale ISO 7206-2:1996(F), « Implants chirurgicaux–Prothèses partielles et totales de l’articulation de la hanche– Partie 2 : Surfaces articulaires constituées de matériaux métalliques, céramiques et plastiques ».
- [18] C. Germain, « Etude du panache créé lors de l’interaction entre le faisceau d’un laser U.V. et une cible de carbone. Application à la réalisation de couches minces. », Thèse, Université de Limoges, (1993), 237 pages.
- [19] Q.R. Hou and J. Gao, « Enhanced adhesion of diamond-like carbon films with a composition-graded intermediate layer ». *Appl. Phys. A* **68** (1999), p 343-347.
- [20] M.D. Shirk and P.A. Molian, « Ultra-short pulsed laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite », *Carbon* **39** (2001), p 1183-1193.
- [21] A.R. Striganov and N.S. Sventitskii. « Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms ».IFI / Plenum, 1968.
- [22] E.G. Gamaly, A.V. Rode and B. Luther-Davies, « Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part I : Theoretical considerations ». *J. Appl. Phys* **85** (8) (1999), p 4213-4221.
- [23] B. Angleraud, F. Garrelie, F. Tetard and A. Catherinot, « Study of particules ejected after pulsed laser ablation of a graphite target ». *Appl. Surf. Sci.* **138-139** (1999), p 507-511.
- [24] Norme française AFNOR NF S 94-072, Novembre 1998, Matériaux pour implants chirurgicaux « Détermination de l’adhérence en traction des revêtements phosphocalciques pour applications biomédicales ». ISSN 0335-3931.

- [25] D. Sheeja, B.K. Tay, S.P. Lau and X. Shi, « Tribological properties and adhesive strength of DLC coatings prepared under different substrate bias voltages ». *Wear* **249** (2001), p 433-439.
- [26] D.H.C. Chua, K.B.K Teo, T.H. Tsai, W.I. Milne, D. Sheeja, B.K. Tay and D. Schneider, « Correlation of surface, mechanical and microproperties of tetrahedral amorphous carbon films deposited under different magnetic confinement conditions », *Appl. Surf. Sci.* **221** (2004), p 455-466.
- [27] K. Vercammen, H. Haefke, Y. Gerbig, A. Van Hulsel, E. Pflüger and J. Meneve, « A comparative study of state-of-the-art diamond-like carbon films ». *Surf. Coat. Technol.* **133-134** (2000), p 466-472.
- [28] H.C. Liu and S.P. Murarka, « Elastic and viscoelastic analysis of stress in thin films ». *J. Appl. Phys* **72** (8) (1992), p 3458-3463.
- [29] D.R. McKenzie, D. Muller and B.A. Pailthorpe, « Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon ». *Phys. Rev. Lett.* **67** (6) (1991), p 773-776.
- [30] V. Stambouli, O. Burat, D. Bouchier and G. Gaucherin, « Ion energy effects on the intrinsic stress in B_xN_y layers deposited by ion-beam-assisted evaporation ». *Surf. Coat. Technol.* **43-44** (1990), p 137-144.
- [31] A.A. Voevodin, M.S. Donley and J.S. Zabinski, « Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings : a review ». *Surf. Coat. Technol.* **92** (1997), p 42-49.
- [32] A.K. Sharma, R.J. Narayan, J. Narayan and K. Jagannadham, « Structural and tribological characteristics of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation », *Mater. Sci. Eng. B* **77** (2000), p 139-143.
- [33] J. Robertson, « Diamond-like amorphous carbon », *Mater. Sci. Eng. R* **37** (4-6) (2002), p 129-281.
- [34] Base de données XPBASE : http://www.lasurface.com/Data_base/w_Text_princ_databas.htm
- [35] R. Bertoncello, A. Casagrande, M. Casarin, A. Glisenti, E. Lanzoni, L. Mirengi and E. Tondello, « TiN, TiC and Ti(C,N) film characterization and its relationship to tribological behaviour ». *Surf. Interface Anal.* **18** (1992), p 525-531.
- [36] L. Vandenbulcke, D. Rats, M.I. De Barros, R. Benoît, R. Erre and P. Andreazza, « Two-step process for improved diamond deposition on titanium alloys at moderate temperature ». *Appl. Phys. Lett.* **72** (4) (1998), p 501-503.
- [37] L. Demuyne, J.C. Arnault, R. Polini and F. Le Normand, « CVD diamond nucleation and growth on scratched and virgin Si (100) surfaces investigated by in-situ electron spectroscopy ». *Surf. Sci.* **377-379** (1997), p 871-875.

- [38] D. Rats, L. Vandenbulcke, R. Herbin, R. Benoît, R. Erre, V. Serin and J. Sevely, « Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys ». *Thin Solid Films* **270** (1995), p 177-183.
- [39] P.-Y. Jouan, M.-C. Peignon, Ch. Cardinaud and G. Lempérière, « Characterisation of TiN coatings and of the TiN / Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy ». *Appl. Surf. Sci.* **68** (1993), p 595-603.
- [40] J.I.B. Wilson, J.S. Walton and G. Beamson, « Analysis of chemical vapour deposited diamond films by X-ray photoelectron spectroscopy ». *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **121** (2001), p 183-201.
- [41] K.W. Gilkes, S. Prawer, K.W. Nugent, J. Robertson, H.S. Sands, Y. Lifshitz and X. Shi, « Direct quantitative detection of the sp^3 bonding in diamond-like carbon films using ultraviolet and visible Raman spectroscopy ». *J. Appl. Phys.* **87** (10) (2000), p 7283-7289.
- [42] S. Prawer, K.W. Nugent and D.N. Jamieson, « The Raman spectrum of amorphous diamond ». *Diamond Relat. Mater.* **7** (1998), p 106-110.
- [43] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky and R.E. Shroder, « Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike films ». *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (3) (1988), p 1783-1787.
- [44] Q. Wei, J. Sankar and J. Narayan, « Structure and properties of novel functional diamond-like carbon coatings produced by laser ablation ». *Surf. Coat. Technol.* **146-147** (2001), p 250-257.
- [45] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson, R. Salemski and R. Brenn, « Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering dc ion plating ». *J. Appl. Phys.* **79** (3) (1996), p 1416-1422.
- [46] T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, « Growth of nanocrystalline diamond films by biased enhanced microwave plasma chemical vapor deposition ». *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001), p 1592-1596.
- [47] S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, E.K.H. Salje and K.M. Knowles, « Evidence of hexagonal diamond in plasma-deposited carbon films ». *J. Mater. Sci.* **29** (1994), p 4962-4966.
- [48] A.C. Ferrari and J. Robertson, « Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond ». *Phys. Rev. B* **63** (2001), 121405(R).
- [49] A.C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W.I. Milne, V. Stolojan, L.M. Brown, A. LiBassi and B.K. Tanner, « Determination of bonding in amorphous carbons

- by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-ray reflectivity ». *J. Non Crystalline Solids* **266-269** (2000), p 765-768.
- [50] G. Adamopoulos, K.W.R. Gilkes, J. Robertson, N.M.J. Conway, B.Y. Kleinsorge, A. Buckley and D.N. Batchelder, « Ultraviolet Raman characterisation of diamond-like carbon ». *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999), p 541-544.
- [51] K.J. Koivusaari, J. Levoska and S. Leppävuori, « Pulsed-laser deposition of diamond-like carbon : Relations between laser fluence, velocity of carbon ions, and bonding in the films ». *J. Appl. Phys.* **85** (5) (1999), p 2915-2920.
- [52] R. Gago, I. Jiménez, J.M. Albella, A. Climent-Font, D. Cáceres, I. Vergara, J.C. Banks, B.L. Doyle and L.J. Terminello, « Bonding and hardness in nonhydrogenated carbon films with moderate sp^3 content ». *J. Appl. Phys.* **87** (11) (2000), p 8174-8180.
- [53] F.L. Coffman, R. Cao, P.A. Pianetta, S. Kapoor, M. Kelly and L.J. Terminello, « Near-edge x-ray absorption of carbon materials for determining bond hybridization in mixed sp^2/sp^3 bonded materials ». *Appl. Phys. Lett.* **69** (4) (1996), p 568-570.
- [54] S. Bhattacharyya, M. Lübke, P.R. Bressler, D.R.T. Zahn and F. Richter, « Structure of nitrogenated amorphous carbon films from NEXAFS ». *Diamond Relat. Mater.* **11** (2002), p 8-15.
- [55] T.W. Capehart, T.A. Perry, C.B. Beetz, D.N. Belton, G.B. Fisher, C.E. Beall, B.N. Yates and J.W. Taylor, « X-ray absorption fine structure of diamond films grown by chemical vapor deposition ». *Appl. Phys. Lett.* **55** (10) (1989), p 957-959.
- [56] J.C. Sanchez-Lopez, C. Donnet, F. Lefèbvre, C. Fernandez-Ramos and A. Fernandez, « Bonding structure in amorphous carbon nitride : a spectroscopic and nuclear magnetic resonance study ». *J. Appl. Phys.* **90** (2) (2001), p 675-681.
- [57] A.A.Voevodin and M.S. Donley, « Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition : a critical review », *Surf. Coat. Technol.* **82** (1996), p 199-213.
- [58] A.A. Voevodin, S.J.P. Laube, S.D. Wlack, J.S. Solomon, M.S. Donley and J.S. Zabinski, « Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from graphite and polycarbonate targets ». *J. Appl. Phys.* **78** (6) (1995), p 4123-4130.
- [59] Shi Xu, D. Flynn, B.K. Tay, S. Praver, K.W. Nugent, S.R.P. Silva, Y. Lifshitz and W.I. Milne, « Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high sp^3 fraction deposited using a filtered cathodic arc ». *Philo. Mag. B* **76** (3) (1997), p 351-361.

CHAPITRE 4

Application biomédicale : revêtement de la prothèse de hanche

CHAPITRE 4 :

Application biomédicale : revêtement de la prothèse de hanche

Introduction

L'espérance de vie de plus en plus grande, l'exigence d'une meilleure qualité de vie et les progrès de la médecine conduisent un nombre de personnes sans cesse croissant à se faire soigner dès l'apparition de douleurs. Des patients de plus en plus nombreux et jeunes sont amenés à subir une intervention chirurgicale afin d'implanter des prothèses. Il faut noter qu'après dix ans de fonctionnement, 10 % des implants doivent être remplacés. Après 15 ans, 20 % des implants conduisent à un échec impliquant le remplacement de la prothèse. La durée de vie des implants, doit par conséquent, être de plus en plus longue. Il faut donc analyser les causes possibles d'échecs à court ou moyen terme et à long terme. Dans toutes les implantations de prothèses, le succès d'une opération est surtout due à l'état du patient avant l'opération, à la technique chirurgicale et à la rééducation ou l'activité post-opératoire. A plus long terme, des problèmes liés à la qualité de l'implant (conception, dimensionnement, réalisation, ...), au mode de fixation et à la nature des matériaux peuvent survenir. La principale cause d'échec d'une prothèse articulaire est l'émission de débris dus au frottement. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail. En effet, l'objectif ultime de ce travail de thèse est l'élaboration d'un revêtement de prothèse de hanche répondant aux différents critères qu'impose le domaine biomédical (rugosité, adhérence, ...) et permettant d'améliorer la durée de vie des prothèses actuellement implantées par réduction des frottements et de l'usure des surfaces articulaires. Toutes les étapes intermédiaires au revêtement sur la prothèse ont été effectuées et sont présentées dans ce chapitre. L'adhérence des films sur substrat acier AISI 316L a été optimisée et le dépôt sur substrat de dimensions et de géométrie compatibles avec l'objectif a été réalisé. Une tête fémorale de prothèse de hanche a par la suite été revêtue. Malheureusement, les tests de longue durée sur simulateur de marche n'ont pu être effectués.

Partie A : Généralités

I. Description des éléments composant une prothèse de hanche

Une prothèse de hanche est composée de trois parties principales, comme reporté sur la figure 4.1. :

- la tige fémorale fixée à l'intérieur du fémur (dans le canal médullaire), transmet au fémur les efforts dus principalement au poids du patient,
- la tête sphérique fixée à la partie haute de la tige fémorale au moyen, en général, d'un assemblage conique, remplace la tête fémorale et joue le rôle de rotule.
- la cupule cotyloïdienne constituée de deux éléments : le premier, l'anneau cotyloïdien en principe métallique, est fixé par des vis ou clous à l'os iliaque (bassin). Il reçoit le deuxième élément : la cupule en polyéthylène. C'est cette cupule qui frotte contre la tête sphérique lors de la marche.

La tige est de taille adaptée au fût fémoral dans lequel elle est fixée soit avec du ciment, soit par l'intermédiaire d'un revêtement de surface. Elle est aujourd'hui toujours métallique (en acier inoxydable ou en alliage de titane). La partie de la tige qui s'assemble avec la tête s'appelle le col.

La tête prothétique est solidarisée à la tige par un cône de Morse. Il s'agit d'une bille métallique ou céramique de diamètre 22,2, 28 ou 36 mm.

Enfin, le cotyle s'articule avec la tête. Il a la forme d'une cupule de diamètre variable, et est implanté dans l'acetabulum qui est la partie du bassin dans laquelle s'emboîte normalement la tête du fémur. Les moyens d'ancrage sont multiples : press fit (en force), vis, ciment ou encore macrostructures à la surface du cotyle. La partie concave s'articule avec la tête, elle peut être en polyéthylène, en métal ou en céramique.

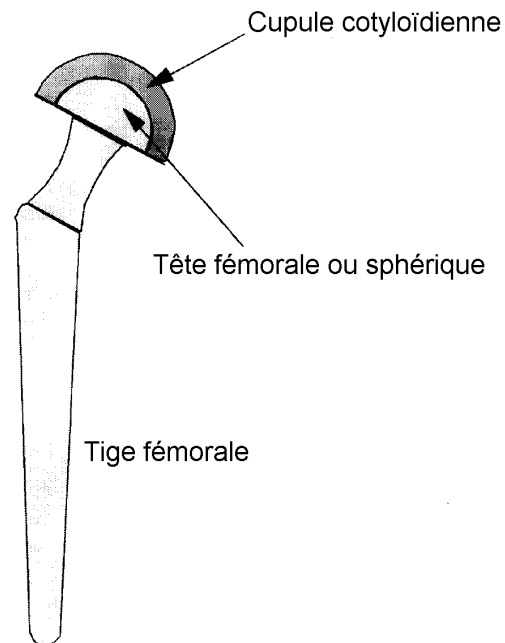


Figure 4.1. : Schéma d'une prothèse de hanche [1]

Les complications les plus fréquentes survenant après la pose d'une prothèse de hanche sont la luxation et le descellement. Ces deux complications surviennent de façon tardive (plusieurs années) et sont pratiquement toujours liées à l'usure des pièces en frottement.

II. Matériaux utilisés en orthopédie

Il s'agit de biomatériaux qui doivent présenter les caractéristiques indispensables suivantes :

- la biocompatibilité
- une bonne résistance à la corrosion
- des propriétés mécaniques adaptées à l'utilisation (résistance aux chocs, à la fatigue, caractéristiques élastiques, résistance aux frottements)
- une bonne mouillabilité
- la possibilité d'être stérilisés sans endommagement.

Les matériaux les plus courants sont, pour les métaux, l'acier inoxydable austénitique AISI 316L, les alliages de cobalt-chrome (CoCr) ou les alliages de Ti-6Al-4V. Les céramiques les plus utilisées sont l'alumine (Al_2O_3) ou la zircone (ZrO_2), et concernant les polymères, ce sont le polyéthylène de haut poids moléculaire UHMWPE et le polyméthylméthacrylate (PMMA).

La cupule cotyloïdienne est le plus souvent constituée de polyéthylène (UHMWPE) [2]. La cupule polymérique joue le rôle d'absorbeur de chocs. L'inconvénient majeur de ce type de matériau est son taux d'usure de l'ordre de 0,10-0,20 mm/an qui augmente après 10 ans d'utilisation [3].

La tête sphérique peut être constituée de métaux ou de céramiques. Les métaux sont connus pour leur haute résistance à la tension et à la fatigue. Ils font donc partie des matériaux de choix pour les prothèses de hanche [3]. Leur principal inconvénient est la production de débris d'usure mécanique et chimique pouvant entraîner des réactions tissulaires. Plus exhaustivement, les métaux utilisés pour les prothèses de hanche sont l'acier AISI 316L, les alliages chrome-cobalt-molybdène (CrCoMo), cobalt-nickel-chrome-molybdène (CoNiCrMo) et les alliages de titane (Ti-6Al-4V, TiAlNb) [3]. Parmi ces quatre matériaux, l'acier austénitique inoxydable AISI 316L est le plus ancien matériau utilisé pour les implants. Il est cependant progressivement remplacé par les autres types de matériau en raison de son coefficient de frottement et de son taux d'usure particulièrement élevés avec les cupules en polyéthylène [3]. En outre, il présente la plus faible résistance à la corrosion parmi les métaux

utilisés pour les prothèses de hanche. Les modules d'élasticité de l'acier et de l'os sont respectivement de 200 GPa et 18 GPa. Pour comparaison, le titane a un module d'Young de 110 GPa ce qui en fait le matériau qui présente les plus faibles contraintes en cisaillement.

Les céramiques sont également proposées en raison de leur faible coefficient de frottement vis à vis des polymères. Cependant, leur module d'Young élevé et leur fragilité par nature réduisent considérablement leur utilisation en tant que surfaces articulaires de prothèse de hanche [3].

C'est dans ce cadre que nous avons choisi de déposer des couches minces de carbone sur l'acier AISI 316L. En outre, comme ce dernier présente un coût moindre vis à vis de ses concurrents, le produit fini devrait non seulement présenter des qualités mécaniques supérieures [4, 5] mais également garder un coût raisonnable.

On définit le couple de frottement comme l'association des matériaux constitutifs de la tête prothétique et de l'intérieur du cotyle. On distingue souvent plusieurs catégories : métal / polyéthylène, céramique / polyéthylène, métal / métal ou céramique / céramique. La figure 1.5. (chapitre 1, paragraphe I.2.5.) rappelle quelques coefficients d'usure expérimentaux pour plusieurs de ces couples. Ces coefficients d'usure varient respectivement de 10^{-4} à $10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ pour le couple métal / polyéthylène (CoCrMo / PE) et le couple céramique / céramique (Al_2O_3 / Al_2O_3) avec des valeurs intermédiaires pour les autres couples [3]. Ces valeurs sont relativement faibles et engendrent sur le long terme des conséquences irréversibles liées à cette usure. Une ré-intervention est souvent nécessaire pour le remplacement des implants « usés ».

III. Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires

Les prothèses de hanche actuellement implantées ont une durée de vie limitée. Le remplacement de ces implants nécessite évidemment une ré-intervention coûteuse pour le patient et pour les collectivités. Les causes de ces ré-interventions sont diverses. Nous exposons dans ce paragraphe le cas de la luxation, du descellement et enfin de l'usure des pièces en contact. Pour ce dernier cas, nous traitons les différents types d'usure survenant au niveau des surfaces articulaires des prothèses de hanche (adhésion, abrasion, délamination et frottement corrosion).

III.1. Luxation

La luxation est le déboîtement de l'articulation prothétique : il y a perte de contact total entre les deux surfaces « articulaires ». Cette complication peut survenir précocement, alors que les muscles ne sont pas encore bien cicatrisés mais aussi plus tardivement, et dans ce cas le phénomène est le plus souvent lié à une usure des pièces qui prennent du jeu progressivement ou à un descellement prothétique (*cf* chapitre 4, Partie A, paragraphe III.2.).

Pour obtenir une articulation plus stable, on dispose de deux possibilités : soit mettre en place une cupule plus profonde, voire rétentive, ce qui entraîne un « emprisonnement » de la tête dans le cotyle au prix d'une réduction importante des amplitudes possibles des mouvements, soit augmenter le diamètre de la tête, ce qui permet au contraire des amplitudes plus grandes et donc limite le risque d'expulsion de la tête entre le col et le rebord du cotyle (il s'agit de l'impingement).

III.2. Descellement

Le descellement est la perte de fixation entre l'os et la prothèse. Comme pour la luxation, c'est l'usure, et en particulier les débris d'usure, qui créent une réaction

inflammatoire puis une ostéolyse (destruction de l'os par nécrose) aboutissant à la mobilisation de l'implant dans l'os.

III.3. Usure

Le problème des arthroplasties est l'usure des pièces en frottement, or une prothèse de hanche est implantée pour être utilisée ... donc usée. La figure 4.2. illustre également les conséquences mécaniques des dégradations aux interfaces sphère / cupule, sphère / tige et tige / ciment. Nous parlerons essentiellement du couple de frottement métal-polyéthylène le plus répandu qui fait l'objet de notre étude. Sous l'action des sollicitations mécaniques et de l'environnement, la dégradation du polyéthylène (par adhésion, par abrasion, par fatigue ou par tribocorrosion) se traduit par des endommagements de type fluage (déformation viscoplastique par écoulement), enlèvement de matière avec production de débris, et de fissurations [2, 3]. Ces mécanismes interagissent souvent simultanément.

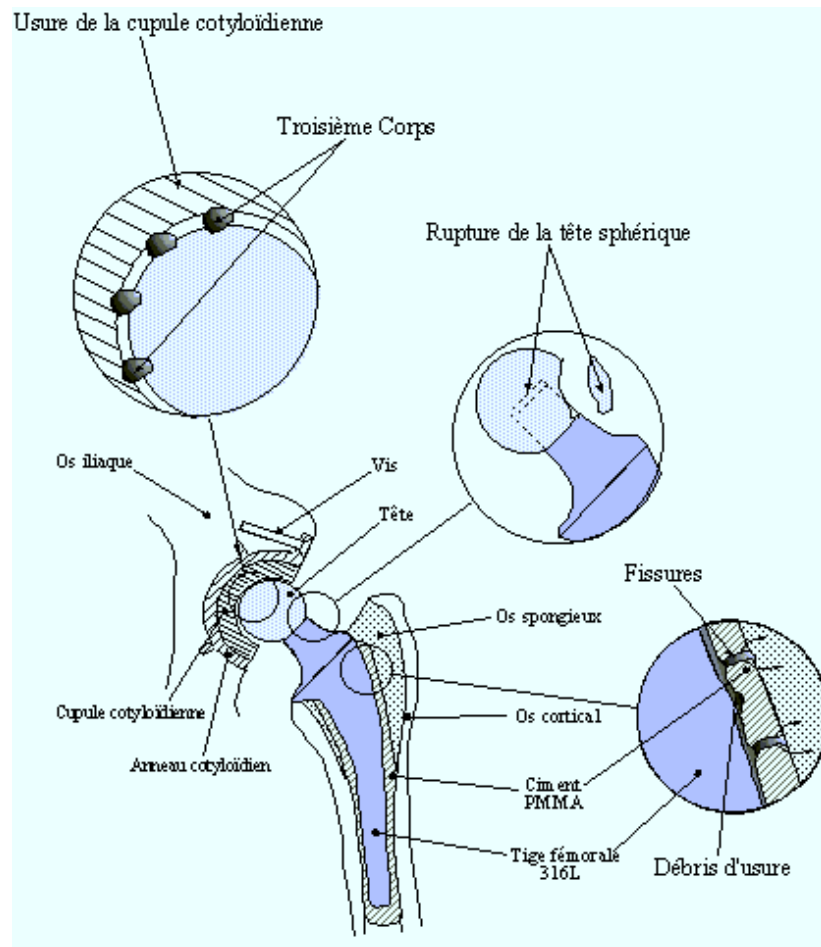


Figure 4.2. : Schéma d'implantation d'une prothèse de hanche scellée

III.3.1. Usure par adhésion

Ce mode d'usure intervient lorsque les aspérités de deux surfaces entrent en contact. Elles adhèrent et forment des jonctions équivalentes à des soudures très résistantes. Les aspérités sont déformées, puis rompues lors du déplacement relatif des antagonistes. Il y a alors transfert du matériau le plus mou vers le plus dur. L'expérience montre que dans la plupart des cas de frottement métal contre polymère, même en milieu lubrifié, les phénomènes d'adhésion ont un rôle prédominant. Les particules d'usure se forment préférentiellement à partir du matériau qui a la plus faible résistance au cisaillement. Un transfert s'opère vers le matériau le plus dur : le métal. Pour un polymère tel que le polyéthylène à haute densité (UHMWPE) frottant contre un métal type AISI 316L, le

coefficient de frottement, qui est élevé en phase de rodage ($\mu = 0,3$ ou $0,4$), diminue très rapidement ($\mu = 0,1$) puis se stabilise. On constate alors que les particules, arrachées au cours de la première phase, forment un film qui recouvre la surface antagoniste et qui diminue les interactions entre les deux premiers corps. On peut cependant parfois observer des fragments de métal mêlés aux débris de polymère *in vitro* et sur les explants (couple acier AISI 316L / UHMWPE) [2]. Dans ce cas, l'endommagement est provoqué par l'usure abrasive.

III.3.2. Usure par abrasion

L'usure abrasive résulte principalement d'une action mécanique, lorsque des particules dures rayent une surface. Ces particules peuvent être présentes dans l'interface ou faire partie intégrante de l'un des deux antagonistes. Deux cas de figure sont identifiées : la rayure est formée soit par déformation plastique (labourage) soit par micro-usinage avec formation de copeaux [6]. Ce mode d'usure doit être pris en compte, même s'il n'est pas prédominant dans le mécanisme de dégradation. En effet, il a été remarqué lors d'une étude comparative de l'usure *in vivo* et *in vitro* de pièces en polyéthylène de prothèses de hanche, que le taux d'usure était toujours inférieur *in vitro*. Plusieurs hypothèses sont mises en avant : lors de la mise en place de la prothèse de hanche, la manipulation des pièces engendre des micro-défauts (rayures, indentations, ...) et le nettoyage fait que des particules peuvent être emprisonnées dans le contact. Ces imperfections se comportent comme des micro-outils et accentuent l'usure.

III.3.3. Usure par délamination

L'usure par délamination résulte de l'application cyclique d'efforts : c'est un phénomène de fatigue. Elle comporte quatre étapes :

1. déformation
2. amorçage des fissures
3. propagation
4. formation de particules d'usure

Les efforts engendrent des déformations en sous-couche qui, en s'accumulant, génèrent des fissures à une profondeur calculable à partir des composantes des contraintes de cisaillement et de compression. L'étape suivante correspond à la propagation des fissures qui peut-être déterminée par la mécanique linéaire de la rupture (en fonction des propriétés du matériau et du coefficient de frottement). Lorsque les fissures atteignent en sous-couche une longueur suffisante, elles deviennent instables et se propagent jusqu'à la surface. Elles créent ainsi des débris d'usure.

Les polymères sont sensibles à ce phénomène de délamination. Des déformations répétées entraînent des accumulations d'échauffements en sous-couche, par perte d'énergie viscoélastique du polymère. La formation d'une particule d'usure est alors possible car le matériau est fragilisé en milieu oxydant par rupture des liaisons chimiques.

III.3.4. Usure par frottement corrosion

L'action simultanée du frottement et de la corrosion est souvent rencontrée dans la pratique, en particulier lorsqu'un des antagonistes au moins est composé d'éléments métalliques. Les métaux sont naturellement recouverts d'un film passif lorsqu'ils sont immergés dans le milieu physiologique. L'action mécanique du frottement va entraîner la destruction de cette couche protectrice et l'activation des phénomènes de corrosion. Les cas sont fréquents dans l'industrie chimique et en biologie. Ce phénomène se produit également lorsque le frottement se fait à température élevée. Ces phénomènes de tribocorrosion interviennent dans le domaine biomédical, en particulier en orthopédie où l'on utilise très fréquemment des matériaux métalliques [6].

Partie B : Résultats expérimentaux

I. Propriétés d'adhérence sur les substrats d'intérêt biomédical

L'adhérence des revêtements déposés sur les prothèses à usage médical est testée à l'aide de tests de traction normalisés. Une adhérence insuffisante donnerait en effet des résultats catastrophiques. Les conditions utilisées lors de ces tests sont basées sur la norme française **AFNOR NF S 94-072, Novembre 98** « Détermination de l'adhérence en traction des revêtements phosphocalciques pour applications biomédicales » [7] présentée dans l'*annexe 1*. Ces conditions sont utilisées sur les couches d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) déposées par projection plasma, matériau synthétique, actuellement implantées dans le corps humain.

Lors des premiers tests, les conditions mises en place ne respectaient pas la norme en vigueur en raison de problèmes de dimensionnement des plots à revêtir. Le diamètre imposé par la norme pour ce type de plot est de 25 mm et un système de dépôt pour un tel diamètre n'était pas facilement adaptable au dispositif expérimental. En effet, les plots doivent respecter des dimensions limites dues à la configuration du sas d'introduction des échantillons. Les dimensions du sas ont limité dans un premier temps le diamètre des pastilles à revêtir à 15 mm. Le mode opératoire utilisé est décrit au chapitre 2, paragraphe III.3.1.2..

I.1. Conditions expérimentales

L'adhérence des dépôts sur les substrats d'intérêt biomédical a été caractérisée en fonction de la fluence laser au centre SMS par des tests de traction. La mise en œuvre du test d'adhérence sur les dépôts est présentée à la figure 2.13. (chapitre 2, paragraphe III.3.1.2.1.). Il s'agit d'un test complémentaire à celui du test de la rayure (*cf* chapitre 3, II.3.1.2.) mais surtout un test qui permet de valider ou non la capacité des films DLC déposés par ablation

laser femtoseconde à satisfaire les normes du biomédical. Pour chaque condition étudiée, il est nécessaire d'effectuer le test sur trois éprouvettes identiques.

I.2. Résultats

Ces premiers essais nous ont permis de confirmer que la porosité des dépôts était très faible : en effet, la colle utilisée ne «s'infiltre» pas au sein des films, les dépôts de carbone ne sont donc pas poreux.

Les résultats d'adhérence sont présentés dans le tableau 4.1.. Pour le polyéthylène (PE), ces résultats sont difficilement exploitables car les substrats, bruts d'usinage (état de surface dans lequel sont implantés les prothèses articulaires), possèdent de profondes stries offrant une meilleure adhésion de la colle (plus grande surface) et par conséquent, les ruptures se font souvent soit à l'interface colle / pion soit de manière cohésive. La rupture cohésive est une rupture ayant lieu au sein d'un même matériau qui peut ici être, soit la colle, soit le revêtement. Ces ruptures ne sont pas représentatives de l'adhérence des dépôts. Cependant, ce sont les premiers résultats d'adhérence de films de DLC déposés sur un substrat de ce type.

Dépôt	Fluence (J.cm ⁻²)	Durée de dépôt (min)	Epaisseur moyenne (nm)	Adhérence (MPa)
Inox 316L	5,3	5	70	> 7,2
Inox 316L	2,8	5	175	7,4
Inox 316L	1,4	5	–	–
PE	5,1	5	≈70	2,9
PE	2,8	5	≈150	2,3
PE	1,4	5	≈200	2,5

Tableau 4.1. : Résultats d'adhérence pour des dépôts réalisés à différentes valeurs de fluence laser sur des substrats en acier AISI 316L et en polyéthylène (PE)

Concernant les films élaborés sur l'acier inoxydable 316L, le film réalisé à faible fluence montre, comme déjà vu précédemment (chapitre 3, paragraphe II.3.1.2.), un décollement spontané. L'épaisseur de ce film ne peut qu'être estimée à 150-200 nm. L'adhérence des dépôts réalisés à moyenne et forte fluence laser sur des substrats en acier 316L est de $7,3 \pm 0,4$ MPa. La rupture observée pour la moyenne fluence est une rupture adhésive entre le dépôt et le substrat. La valeur calculée représente donc l'adhérence du matériau (*cf* chapitre 2, paragraphe III.3.1.2.1.). En revanche, pour la forte fluence laser, la rupture est essentiellement adhésive (dépôt / substrat) mais une partie de la rupture est néanmoins cohésive (au sein de la colle). Si la rupture ne s'effectue pas en totalité à l'interface substrat / dépôt DLC, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'adhérence est supérieure à la mesure effectuée. Pour comparaison, nous pouvons donner la valeur de l'adhérence d'un film d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, os artificiel) déposé par projection thermique sur substrat biomédical qui est de l'ordre de 11 ± 2 MPa. Les dépôts de DLC (épaisseur égale à 1 μm) avec une sous-couche d'accrochage SiC sur des substrats en acier AISI 316L élaborés par notre partenaire industriel HEF présentent une adhérence de l'ordre de 19 ± 4 MPa. Si nous ne considérons que les valeurs d'adhérence des films d'hydroxyapatite (HAP), ces résultats préliminaires obtenus paraissent déjà prometteurs.

Cependant, ces essais sont peu satisfaisants au niveau de la mise en œuvre et des nouvelles géométries de pions ont donc été étudiées en relation avec le centre SMS. Une géométrie plus proche de celle fixée par la norme a été adoptée. Les plots ainsi redessinés ont toujours un diamètre de 15 mm mais leur conformation respecte la norme, comme reporté sur la figure 4.3.. Le diamètre de ces plots n'est pas identique à celui préconisé par la norme mais cette différence n'a pas une importance significative étant donné que la mise en œuvre du test d'adhérence respecte le rapport des géométries imposées par cette norme. Le schéma de la figure 4.2. met en évidence cette nouvelle géométrie.

Nous avons alors reconduit les mêmes essais de traction sur ces nouveaux échantillons.

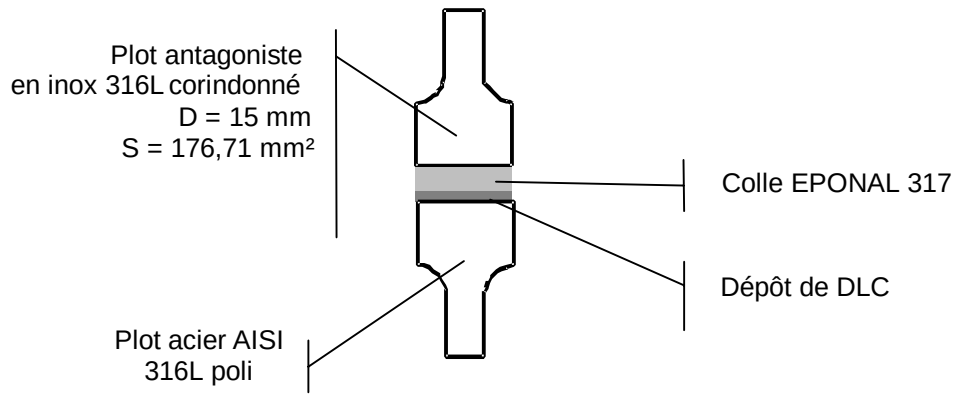


Figure 4.3. : Schéma de la mise en œuvre du test d'adhérence sur les dépôts de carbone : collage des plots acier AISI 316L redessinés

Les résultats présentés dans le tableau 4.2. montrent que la fluence laser est un paramètre essentiel pour l'adhérence du dépôt sur les substrats d'intérêt biomédical de type inox 316L. A faible fluence ($1,3 \text{ J.cm}^{-2}$), le film déposé présente les mêmes signes de décollement instantané, lors de la remise à l'air du dispositif de dépôt, que ceux déjà décrits précédemment. Pour les couches de carbone déposées à moyenne et forte fluence laser (respectivement $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ et $4,2 \text{ J.cm}^{-2}$), la rupture s'effectue entre le film et la surface du substrat ce qui traduit une rupture totalement adhésive dont le principal avantage est de permettre la mesure de l'adhérence propre à chaque dépôt. Les films réalisés à moyenne fluence ont une adhérence supérieure à ceux obtenus à forte fluence.

Fluence (J.cm^{-2})	Epaisseur (nm)	Force (daN)	Adhérence (MPa)	Qualité de la rupture	Moyenne (MPa)	Ecart-type (MPa)
1,3	150	Décollement du revêtement				
2,8	110	527,0	29,8	100% Adhésive - plot/dépôt	29,9	7,4
		645,0	36,5	100% Adhésive - plot/dépôt		
		414,0	23,4	100% Adhésive - plot/dépôt		
4,2	90	327,0	18,5	100% Adhésive - plot/dépôt	18,9	1,8
		312,0	17,6	100% Adhésive - plot/dépôt		
		366,0	20,7	100% Adhésive - plot/dépôt		

Tableau 4.2. : Adhérence des films de DLC déposés pour différentes conditions de fluence laser

II. Optimisation de l'adhérence

Les aciers possèdent généralement, en surface, une couche de passivation ou encore une couche d'oxydes pouvant nuire au « bon accrochage » des revêtements. Il existe plusieurs façons d'améliorer l'adhérence d'un dépôt. Une première méthode consiste à réaliser des couches intermédiaires entre le substrat et le film pour réaliser un gradient de concentration du matériau à déposer afin de relaxer les contraintes internes. Une seconde méthode est l'élimination par pulvérisation de cette couche d'oxydes. On peut enfin citer une dernière méthode qui consiste à « nettoyer » la surface du substrat par ablation laser (Nd : YAG, 1064 nm, 10 Hz, 10 ns) [8].

Afin d'améliorer l'adhérence des couches minces de carbone déposées par ablation laser femtoseconde sur les substrats d'intérêt biomédical en acier austénitique inoxydable 316L, les couches d'oxydes présentes en surface de ces substrats ont été pulvérisées par plasma créé à l'aide d'une alimentation haute tension. Le plus souvent, ce nettoyage de surfaces métalliques se fait par plasma d'argon ou d'hydrogène [9, 10].

II.1. Décapage ionique sous atmosphère d'argon

Nous avons mis en place un dispositif de décapage ionique *in situ* sous atmosphère d'argon des pièces à revêtir. Le schéma du dispositif expérimental est représenté dans le paragraphe I.3.2. du chapitre 2.

II.1.1. Conditions expérimentales

Les conditions de décapage utilisées dans cette étude sont les suivantes :

- Alimentation utilisée en mode régulation de courant : 0,25 A
- Fréquence des pulses générés : 120 kHz
- Durée des impulsions : 2,0 μ s
- Pression d'argon : $P_{\text{argon}} = 1,5$ Pa

- Tension : 657 V
- Puissance délivrée : 165 W
- Durée d'abrasion : 5 minutes

Afin d'obtenir les conditions les plus stables et les plus reproductibles possibles au niveau du plasma, nous avons travaillé à courant fixé.

Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser l'efficacité du « nettoyage » ainsi que le temps de préparation de la surface des substrats par rapport à la durée de dépôt. Par ailleurs, la rugosité induite par ce décapage doit répondre à la norme internationale **ISO 7206-2 :1996** [11] (cf *annexe 2*) relative aux applications biomédicales des surfaces articulaires c'est-à-dire être inférieure à 50 nm pour les matériaux métalliques.

II.1.2. Résultats

L'épaisseur d'oxydes pulvérisés en surface des substrats en acier AISI 316L, immédiatement après leur sortie de la chambre d'élaboration, a été estimée par profilométrie mécanique (Dektak 3). La couche abrasée est de l'ordre de 0,01 μm pour 5 minutes de « nettoyage ». La rugosité induite par ce décapage a été caractérisée par l'AFM (*Microscopie à Force Atomique*) par S. Reynaud au Laboratoire TSI. Nous obtenons une rugosité moyenne de l'ordre de 0,9 nm. Suite à l'élimination de la couche d'oxydes en surface des substrats, le dépôt des films de carbone est ensuite effectué dans les trois conditions de fluence laser (faible, moyenne et forte fluence laser). Pour comparaison, la rugosité R_a , mesurée dans les mêmes conditions, pour les substrats en acier austénitique inoxydable 316L vierges est de 0,6 nm et pour les substrats revêtus après décapage de 1,7 nm. **La pulvérisation de la couche de passivation présente en surface des substrats en acier 316L modifie très peu la rugosité moyenne de surface et est tout à fait compatible avec l'application « prothèse ».**

Une étude plus approfondie des effets de la pulvérisation par les ions Ar^+ du substrat est en cours. Une quantification de la concentration des différents éléments du substrat présents en surface doit être effectuée par X.P.S. à l'Ecole Centrale de Lyon (LTDS).

Après avoir vérifié que les conditions de décapage utilisées n'altéraient pas l'état de surface des substrats, nous avons étudié l'adhérence des différents films élaborés afin de mettre en évidence ou non le bénéfice apporté par ce nettoyage de surface.

II.2. Adhérence des dépôts

L'adhérence des films déposés sur les substrats d'intérêt biomédical, préalablement décapés, a été caractérisée au centre SMS par des tests de traction dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment.

L'amélioration de l'adhérence des dépôts sur substrats inox 316L apparaît clairement dans le tableau 4.3..

Fluence (J.cm ⁻²)	Epaisseur (nm)	Force (daN)	Adhérence (MPa)	Qualité de la rupture	Moyenne (MPa)	Ecart-type (MPa)
1,3	150	787,5	44,6	98% cohésive : colle	44,3	1,3
		757,0	42,8	98% cohésive : colle		
		802,5	45,4	98% cohésive : colle		
2,8	110	877,5	49,6	98% cohésive : colle	47,5	1,9
		810,0	45,8	98% cohésive : colle		
		832,5	47,1	98% cohésive : colle		
4,2	90	832,5	47,1	98% cohésive : colle	48,9	1,9
		862,5	48,8	98% cohésive : colle		
		900,0	50,9	98% cohésive : colle		

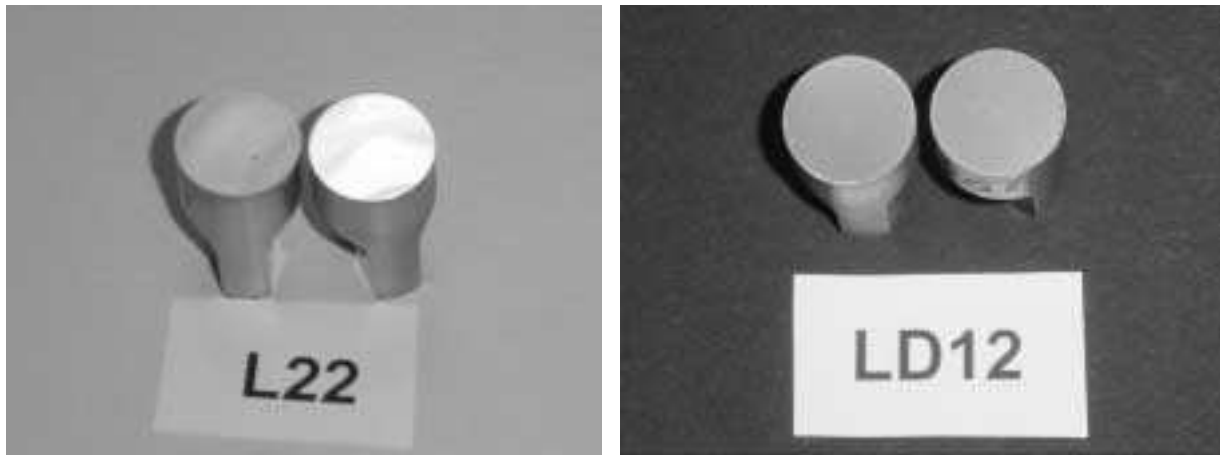
Tableau 4.3. : Adhérence des films de DLC élaborés sur des substrats décapés durant 5 minutes préalablement au dépôt

En ce qui concerne les dépôts réalisés sur des substrats en acier AISI 316L décapés préalablement, la fluence laser utilisée n'est pas un paramètre influant l'adhérence des couches minces de carbone. Nous observons une adhérence de l'ordre de 45 ± 2 MPa pour la fluence minimale et variant peu pour les trois fluences étudiées.

Le décapage ionique (*in situ* sous atmosphère d'argon) des substrats en acier inox 316L apporte donc une amélioration avérée au niveau de l'adhérence des films de carbone déposés par la suite.

Il est important de noter que les différents dépôts ont une adhérence supérieure à celle indiquée car la rupture observée est une rupture cohésive qui se produit au niveau de la colle utilisée pour la mise en œuvre du test d'adhérence. La figure 4.4. représente les photographies

des plots après rupture dans les deux différents types de rupture observés lors de ces tests de traction.



a) plot revêtu sans décapage préalable

b) plot revêtu après décapage ionique *in situ*

Figure 4.4. : Photographies de plots après rupture à l'issue du test d'adhérence

Sur chaque image, le plot antagoniste (à gauche) et le plot revêtu (à droite) sont représentés. Un exemple de rupture adhésive (totale) est illustré sur la figure 4.4. a) : le dépôt, après rupture, se retrouve transféré sur le plot antagoniste. Sur la figure 4.3. b), la rupture s'est produite au sein de la colle et est donc cohésive. Le dépôt a une adhérence supérieure à celle mesurée, l'interface substrat / film a résisté à la force appliquée jusqu'à la rupture.

Pour comparaison, Morshed et al. [10] obtiennent une adhérence maximale de 30 MPa pour des films de DLC déposés par faisceau d'espèces neutres sur des substrats AISI 316L, préalablement décapés, de 25 mm de diamètre. Les substrats sont « nettoyés » durant 10 minutes par pulvérisation sous une pression d'argon de 1,5 Pa. Il faut en plus noter que le test d'adhérence est réalisé avec un plot antagoniste de 3,6 mm de diamètre.

Des mesures de vérification par Scratch-Test chez notre partenaire HEF ont été réalisées sur des pions en acier inoxydable 316L décapés puis revêtus d'une couche mince de DLC. Les essais effectués sous une charge de 0 à 30 N ne montrent pas de décollement du dépôt comme le montre la figure 4.5.. Nous observons ici uniquement une déformation plastique du substrat en acier inox. Le dépôt est arraché au fond de la trace à partir d'une charge critique de 15 N mais il est considéré comme adhérent car aucun décollement n'est observé sur les contours de la trace. Rappelons que la charge critique définie, dans les mêmes conditions, pour des pions revêtus d'un film de carbone sans décapage préalable était de l'ordre de 8 N. Ces mesures de Scratch-Test sont donc en accord avec les résultats obtenus

pour les tests d'adhérence effectués au centre SMS à savoir une amélioration de l'adhérence des dépôts vis à vis des substrats grâce au décapage *in situ* de surface des échantillons.

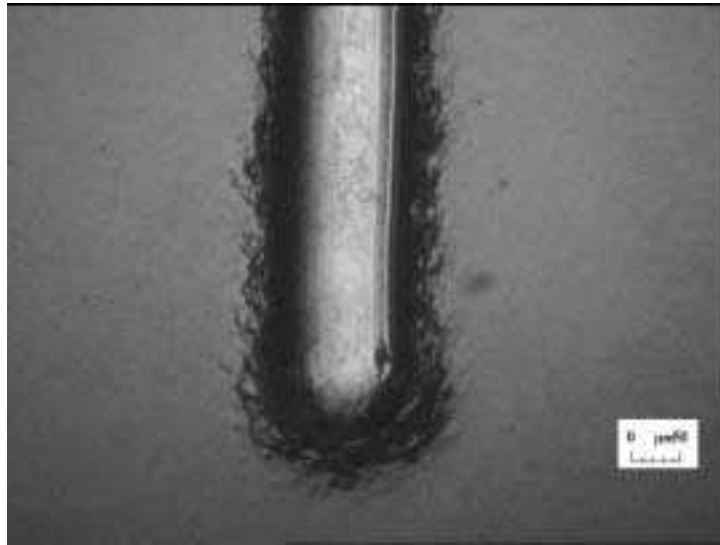


Figure 4.5. : Photographie d'une trace de Scratch-Test vue au microscope optique
(grossissement : $\times 20$)

Après avoir mis en évidence que le décapage ionique *in situ* sous atmosphère d'argon des substrats d'intérêt biomédical (acier AISI 316L) apportait un bénéfice avéré au niveau de l'adhérence des dépôts de DLC réalisés par ablation laser femtoseconde, nous avons conduit des tests tribologiques sur des dépôts semblables afin de déterminer leur coefficient de frottement et d'usure et de vérifier leur capacité à répondre aux exigences de l'application biomédicale.

III. Propriétés tribologiques des dépôts

III.1. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales concernant la détermination des coefficients de frottement et d'usure sont détaillées respectivement aux paragraphes II.6.1.1. et II.6.2.1. du chapitre 3. Les substrats en acier AISI 316L ont été décapés, *in situ*, préalablement au dépôt des différentes couches minces.

Les conditions d'élaboration des couches minces analysées sont reportées dans le tableau 4.4..

Dépôts	LD1	LD2	LD3
Fluence laser (J.cm^{-2})	1,6	2,8	4,2
Durée de dépôt (min)	5	5	5

Tableau 4.4. : Conditions expérimentales de dépôt des échantillons analysés en tribométrie

III.2. Résultats

Les coefficients de frottement μ mesurés pour les dépôts réalisés sur des substrats en acier AISI 316L varient de 0,1 à 0,2. Ces valeurs sont identiques à celles précédemment obtenues pour les dépôts réalisés sur des substrats standards en silicium (*cf* paragraphe II.6.1.2. du chapitre 3). On remarque, cependant, une valeur moyenne relativement plus élevée concernant le dépôt réalisé à la fluence laser intermédiaire ($\mu = 0,2$) qui se confirme par les valeurs des coefficients d'usure.

Le tableau 4.5. présente les coefficients d'usure K obtenus après une usure sur 50 000 cycles.

Dépôts	LD1	LD2	LD3
Fluence laser (J.cm^{-2})	1,6	2,8	4,2
Coefficient d'usure K ($\text{mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$)	$5,4.10^{-9}$	$1,3.10^{-8}$	$1,4.10^{-9}$

Tableau 4.5. : Coefficients d'usure, mesurés sous une pression appliquée de 0,5 GPa, des films de DLC déposés après décapage ionique *in situ* en fonction de la fluence laser

Tous les revêtements présentent des coefficients d'usure faibles. Le film déposé à la fluence laser intermédiaire montre un coefficient d'usure supérieur à ceux obtenus pour les deux autres valeurs de fluence laser et cohérent avec les valeurs de μ obtenus précédemment. Cependant, si l'on compare ces résultats à ceux du tableau 3.16., on constate que les valeurs de K pour la fluence laser intermédiaire sont relativement proches alors que pour les deux autres fluences laser, les coefficients d'usure obtenus après décapage ionique *in situ* sont inférieurs et dans la gamme des $10^{-9} \text{ mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

III.3. Discussion

Les coefficients de frottement sont du même ordre de grandeur (0,1-0,2) et sans variation significative sur l'ensemble des cycles comparés aux dépôts réalisés sans décapage préalable. Le coefficient de friction d'une prothèse de hanche implantée dans le corps humain varie de 0,025 à 0,05 [3]. Il semble alors intéressant de réaliser des tests tribologiques complémentaires. Des tests en milieu physiologique (type solution de Ringer) permettraient d'obtenir des valeurs dans des conditions physiologiques proches de celles *in vivo*.

Le décapage ionique des substrats en acier AISI 316L, préalablement au dépôt, semble affecter très sensiblement le comportement de résistance à l'usure des revêtements. Il apparaît que les coefficients d'usure des films réalisés avec décapage ionique du substrat sont de l'ordre de $10^{-9} \text{ mm}^3.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-1}$ pour la faible et la forte fluence laser.

Le décapage ionique *in situ* sous atmosphère d'argon des substrats en acier AISI 316L semble améliorer les propriétés de résistance à l'usure des dépôts réalisés.

Ces coefficients d'usure ont été obtenus pour des couples film de DLC / bille en acier. La figure 1.5. (*cf* chapitre 1, paragraphe I.2.5.) nous laisse alors envisager des résultats intéressants dans le cas de contact film de DLC / film de DLC. Les valeurs de K sont dans ce cas de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-10} mm³.N⁻¹.m⁻¹ [3]. En outre, le procédé de dépôt par ablation laser permet le revêtement de pièces à température ambiante. Il pourra alors être envisager de déposer des films de DLC sur chacune des deux pièces constituant une prothèse de hanche à savoir la tête sphérique en acier inoxydable et la cupule cotyloïdienne en polyéthylène à très haut poids moléculaire. Les deux pièces pourront ensuite être testées sur simulateur de marche afin de déterminer leur coefficient d'usure dans des conditions proches de celles d'utilisation.

Le décapage ionique *in situ* sous atmosphère d'argon est compatible avec l'application envisagée. Les films déposés sur des substrats d'intérêt biomédical préalablement décapés montrent une adhérence et une résistance à l'usure supérieures à celles obtenues dans le cas de substrats non décapés.

Cependant, il aurait pu être utile d'étudier l'interface surface décapée / film de DLC par spectroscopie X.P.S. afin de déterminer les mécanismes d'accrochage du carbone qui engendrent cette amélioration d'adhérence. En outre, Morshed et al. [12] ont montré que l'adhérence des films de DLC, déposés par un faisceau d'espèces neutres sur des substrats d'intérêt biomédical (acier AISI 316L, CrCo, ...), dépendait de la température du substrat (lors du dépôt). Cette température est engendrée par la durée du décapage ionique *in situ* sous atmosphère d'argon, préalablement au dépôt. Une étude plus approfondie de l'influence de la durée de cette préparation de surface sur la structure et sur la température du substrat mériterait d'être menée afin d'expliquer les mécanismes d'accrochage des dépôts.

IV. Dépôts sur des substrats de « grandes dimensions »

Dans le but de déposer des films de DLC sur la tête sphérique des prothèses de hanche (diamètre = 22,2 mm et géométrie non plane), nous avons réalisé des revêtements sur des substrats plans de « grandes dimensions » au sens de notre étude (comme définis plus loin) et nous avons traité par la suite le dépôt de couches minces sur substrats non plans (de « grandes dimensions »).

IV.1. Dépôts sur des substrats silicium plans de grandes dimensions

Nous nous sommes d'abord intéressés à la réalisation de couches minces de carbone sur des substrats silicium plans de grandes dimensions, comparés à ceux utilisés dans le chapitre 3, pour la caractérisation de nos dépôts. Les substrats utilisés correspondent à des quarts de wafer de silicium de diamètre 100 mm soit à une surface de l'ordre de 20 cm^2 . Afin de réaliser de tels dépôts, nous avons modifié les conditions d'élaboration : le substrat est en rotation lors du dépôt, il est situé hors-axe par rapport à la cible de graphite comme représenté sur la figure 4.5.. La distance cible-substrat est augmentée d'environ 2 cm et la durée du dépôt est ajustée à 30 minutes afin de déposer en moyenne une épaisseur de l'ordre de 150 nm voisine de celle des dépôts réalisés en 5 minutes sur les substrats de petites dimensions ($1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$).

Dans un premier temps, il est indispensable de vérifier la répartition en épaisseur des différents films réalisés en raison des conditions de dépôts employées ici. En effet, la configuration de dépôt (figure 4.6.) peut conduire soit à un recouvrement soit au contraire à une absence de dépôt au centre du substrat en fonction des conditions d'élaboration. L'épaisseur ne serait alors plus homogène sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Les conditions expérimentales de dépôt sur des substrats de grandes dimensions sont reportées dans le tableau 4.6..

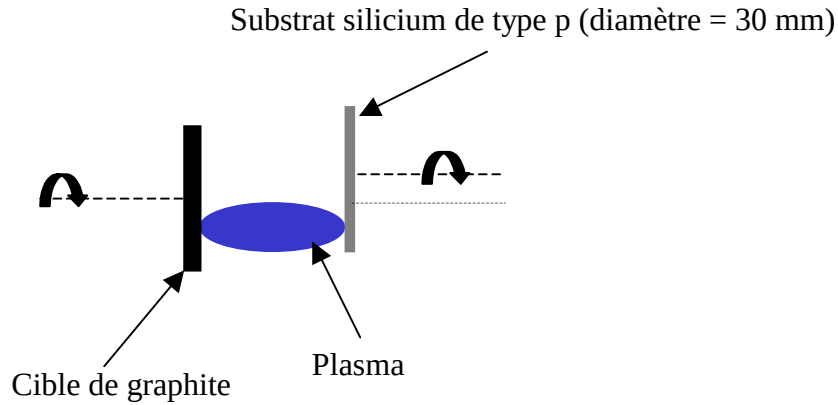


Figure 4.6. : Représentation des conditions d'élaboration des films de carbone sur des substrats silicium de « grandes dimensions ». La distance cible-substrat est augmentée et l'axe de rotation de l'échantillon est décalé par rapport à celui de la cible.

Dépôts	GD11b	GD8b	GD9a
Fluence laser (J.cm^{-2})	1,3	2,8	5,0
Durée du dépôt (min)	30	30	30
Epaisseur moyenne (nm)	≈ 90	≈ 110	≈ 80

Tableau 4.6. : Conditions expérimentales de dépôt des films réalisés sur des substrats en silicium de grandes dimensions

L'épaisseur des couches minces déposées sur l'ensemble de la surface des substrats a été mesurée par profilométrie mécanique (Altisurf 500). Ces épaisseurs ont été déterminées par différence de marche le long de la diagonale de chaque substrat. Nous obtenons une homogénéité de l'épaisseur à $\pm 10\%$ sur l'ensemble des échantillons pour les trois valeurs de fluence laser étudiées ($1,3 \text{ J.cm}^{-2}$, $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ et $5,0 \text{ J.cm}^{-2}$). La figure 4.7. représente la répartition en épaisseur des films réalisés dans ces trois conditions.

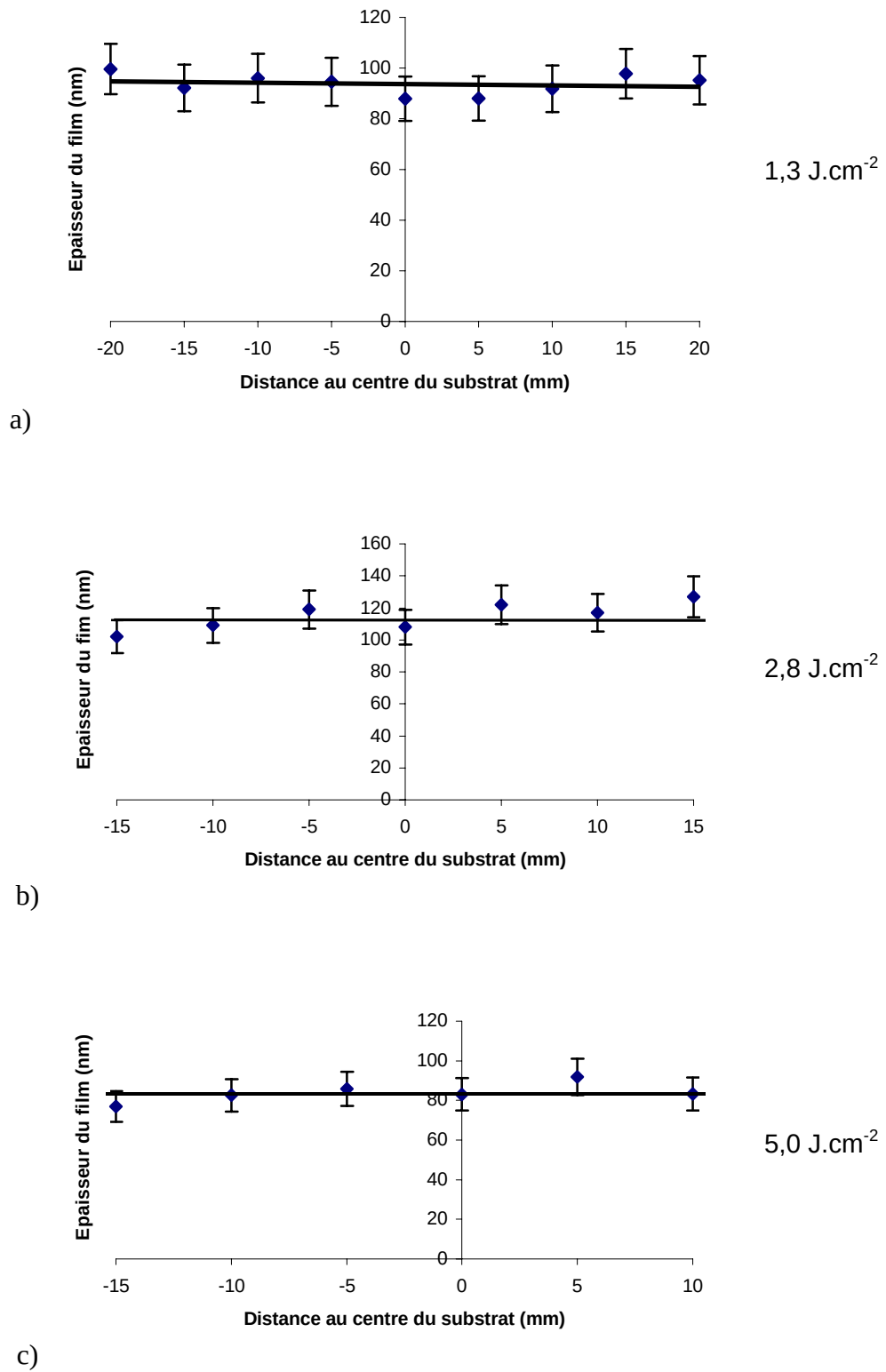


Figure 4.7. : Répartition en épaisseur sur l'ensemble de la surface d'un dépôt de DLC réalisé à une fluence laser de a) $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$, b) $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$ et c) $5,0 \text{ J.cm}^{-2}$

Dans un second temps, nous avons caractérisé l'adhérence de ces dépôts chez notre partenaire HEF à l'aide de mesures de Scratch-Test. Nous obtenons une charge critique moyenne pour l'ensemble des couches minces de l'ordre de 12 N. Il est à noter qu'au centre de chaque échantillon, la valeur de cette charge critique est supérieure et est de l'ordre de 18 N. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues sur les dépôts élaborés sur substrat standard (la charge critique des films atteignait, dans le meilleur des cas, la charge critique du substrat qui est de l'ordre de 20 N). Ceci peut s'expliquer par un effet de moyennage. En effet, les espèces éjectées de la cible se trouvant aux extrémités du cône d'éjection que forme le panache plasma, sont moins énergétiques et se retrouveraient alors sur l'ensemble de la surface. Ces espèces éjectées moins énergétiques seraient la cause d'une détérioration de l'adhérence dans ces conditions d'élaboration sur substrats de grandes dimensions.

Notons cependant que le but est l'optimisation de l'adhérence sur substrats d'intérêt biomédical et que le décapage ionique *in situ* apporte un bénéfice très important d'où l'absence d'optimisation de l'adhérence sur ce type de substrats silicium.

L'application finale requiert l'élaboration d'un film sur une tête sphérique de prothèse de hanche. Le substrat n'est, dans ce cas, plus plan. Pour palier les problèmes de répartition en épaisseur des films, le substrat, en rotation lors du dépôt, doit être positionné avec une inclinaison de 45° par rapport à l'axe de rotation du porte-substrat.

IV.2. Dépôts sur des substrats silicium inclinés à 45°

Des films de DLC sur des substrats plans inclinés à 45° par rapport au plan du porte-substrat ont été élaborés à une fluence laser de 5,0 J.cm⁻² et pendant une durée de dépôt de 15 min. En outre, le porte-substrat est reculé de 1,5 cm par rapport aux conditions précédentes afin de prendre en compte l'inclinaison du substrat. Les films montrent une épaisseur dont l'homogénéité est respectée à $\pm 25\%$ sur toute la surface de l'échantillon (figure 4.8.). Ces échantillons font partie des premiers pas vers l'application « prothèse ».

Cependant, il sera nécessaire de vérifier les propriétés des revêtements déposés sur la tête fémorale des prothèses de hanche dans ces nouvelles conditions (inclinaison à 45°). Celles-ci peuvent induire des changements au niveau de la structure du matériau en raison de la modification de l'angle d'incidence des espèces collectées par rapport au substrat.

Compte-tenu de la forme complexe d'une tête sphérique par rapport à un substrat plan incliné à 45°, l'optimisation de ces conditions de dépôt n'est pas apparue fondamentale. Nous avons alors conçu un système de rotation du substrat qui permet d'utiliser la rotation pré-existante du porte-substrat et d'allier une inclinaison à 45° (cf paragraphe IV du chapitre 2).

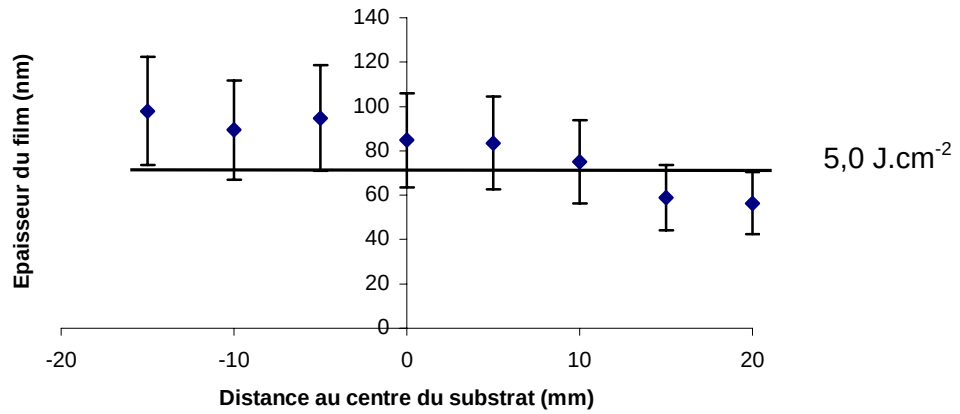


Figure 4.8. : Répartition en épaisseur sur l'ensemble de la surface d'un dépôt DLC réalisé à une fluence laser de $5,0 \text{ J.cm}^{-2}$

V. Application « prothèse de hanche »

Rappelons que ce mémoire anticipe de quelques semaines le terme de l'étude s'achevant par les tests sur simulateur de marche d'un revêtement de DLC sur la surface d'une tête sphérique de prothèse de hanche. Préalablement à la réalisation des premiers dépôts de couches minces de carbone sur des têtes sphériques de prothèse de hanche, un système mécanique pour la rotation des substrats a été conçu, testé puis mis en place dans la chambre de dépôt.

Une pièce prototype a été préparée par décapage ionique *in situ* préalable au dépôt sous atmosphère d'argon comme représentée sur la figure 4.9.. Les conditions de décapage utilisées pour nettoyer la surface des pièces sont les suivantes :

- Alimentation utilisée en mode régulation de courant : 0,25 A
- Fréquence des pulses générés : 120 kHz
- Durée des impulsions : 2,0 μ s
- Pression d'argon : $P_{\text{argon}} = 1,5$ Pa
- Tension : 657 V
- Puissance délivrée : 165 W
- Durée d'abrasion : 10 minutes

Les conditions utilisées sont identiques à celles précédemment mentionnées excepté pour la durée du traitement de surface. La durée du décapage a été multipliée par un facteur 2 par rapport à celle fixée pour le décapage des plots employés pour les tests d'adhérence (cf paragraphe II.1.1. du chapitre 4). La surface des pièces réelles (diamètre = 22,2 mm) à décaper est en effet le double de celle des plots (diamètre = 15 mm). Le plasma étant créé dans les mêmes conditions de puissance et de pression, la durée du décapage a été augmentée de façon à conserver l'énergie disponible pour le décapage par unité de surface.



Figure 4.9. : Photographie optique du plasma d'argon créé lors du décapage ionique in situ d'une tête sphérique de prothèse de hanche

A la suite de cette préparation de surface, la tête sphérique de prothèse de hanche a été revêtue d'un film de DLC durant 30 minutes. La pièce décapée est mise en rotation (32 tours/min) avec un angle de 45° par rapport à la normale du substrat à l'aide du dispositif schématisé sur la figure 2.21. du chapitre 2.

Les conditions de dépôt sont reportées dans le tableau 4.7. :

Dépôt	Prothèse 3
Fluence laser (J.cm^{-2})	2,8
Durée de dépôt (min)	30

Tableau 4.7. : Conditions expérimentales de dépôt d'un film réalisé sur une tête sphérique de prothèse de hanche

Le film obtenu est adhérent à la surface de la pièce réelle comme le montre la figure 4.10.. D'autres dépôts seront réalisés dans des conditions expérimentales différentes et un contrôle de l'homogénéité de la répartition en épaisseur des films élaborés sera également effectué à l'aide du profilomètre optique Altisurf 500.



a) tête sphérique vierge

b) tête sphérique revêtue d'un film de DLC
après un décapage ionique *in situ*

Figure 4.10. : Photographies optiques d'une tête sphérique de prothèse de hanche avant et après dépôt d'un film de DLC

Cette pièce prototype sera enfin testée en milieu physiologique artificiel sur le simulateur de marche détaillé au paragraphe IV du chapitre 2 afin de quantifier l'usure engendrée par un million de cycles ce qui représente une année d'activité d'un être humain. Ce résultat nous permettra de définitivement valider ou non la capacité des films de DLC à répondre aux exigences du biomédical à savoir une augmentation de la durée de vie d'un implant orthopédique de type prothèse de hanche par réduction de l'usure.

Des tests complémentaires pourront être conduits à la suite de ces résultats. Par exemple, la résistance du matériau déposé à la stérilisation par rayons gamma (γ) pourra être étudiée. Ces différents tests ont la particularité d'être longs. Par exemple, pour les tests sur simulateur de marche, il faut environ 4 mois pour réaliser un million de cycles.

La figure 1.5. du chapitre 1 laisse envisager des résultats très prometteurs concernant la faible usure d'un système tête sphérique / cupule revêtu d'une couche mince de DLC [3]. Nous pourrions alors éventuellement revêtir par ablation laser femtoseconde l'intérieur d'une cupule en polyéthylène à très haut poids moléculaire d'un film de DLC. L'usure engendrée par le couple tête sphérique (AISI 316L) revêtue par un film de DLC / cupule (PE) revêtue par un film de DLC d'un système orthopédique (prothèse de hanche) pourra alors être directement quantifiée.

Conclusion

Après avoir décrit la structure d'une prothèse de hanche ainsi que les biomatériaux la constituant, nous avons exposé les différents problèmes engendrés par l'usure mécanique des surfaces articulaires. Ces problèmes mènent inévitablement, sur le long terme, à l'échec de l'implantation de la prothèse. Le travail présenté a pour objectif le revêtement d'une tête sphérique de prothèse de hanche afin de prévenir ces problèmes d'usure et de repousser dans le temps une éventuelle réintervention sur le patient. L'adhérence des films de DLC a été déterminée sur des substrats d'intérêt biomédical. Des résultats d'adhérence sur des substrats en polyéthylène (UHMWPE) ont été présentés, à notre connaissance, pour la première fois. L'adhérence des revêtements sur des substrats en acier AISI 316L s'est révélée insuffisante. Un décapage ionique *in situ* sous atmosphère d'argon de ces substrats (préalable au dépôt) a alors été effectué avec pour objectif une amélioration de cette faible adhérence. Il a été montré que cette préparation de surface *in situ* multipliait par un facteur 2 l'adhérence des films vis-à-vis des échantillons métalliques et améliorait la résistance à l'usure du matériau déposé. Par ailleurs, des films de DLC présentant une répartition homogène en épaisseur ont été réalisés sur des substrats de « grandes dimensions » c'est-à-dire compatibles avec l'application visée. Des dépôts de DLC sur des pièces réelles ont enfin été réalisés après un décapage ionique *in situ* des échantillons. Les revêtements élaborés dans ces conditions montrent une adhérence satisfaisante. Des tests complémentaires tels que le test d'usure sur simulateur de marche ou le test de résistance à la stérilisation restent à effectuer dans les mois à venir afin de confirmer les aptitudes des films de DLC élaborés par ablation laser femtoseconde pour l'application prothèse de hanche.

Références bibliographiques :

- [1] A. Grill, « Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview », *Diamond Relat. Mater.* **12** (2003), p 166-170.
- [2] A. Grill, « Diamond-like carbon : state of the art », *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999), p 428-434.
- [3] V.-M. Tiainen, « Amorphous carbon as a bio-mechanical coating—mechanical properties and biological applications », *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001), p 153-160.
- [4] D. Sheeja, B.K.Tay, X. Shi, S.P. Lau, C. Daniel, S.M. Krishnan and L.N. Nung, « Mechanical and tribological characterization of diamond-like carbon coatings on orthopedic materials », *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001), p 1043-1048.
- [5] B.P. McNamara, H. Murphy and M.M. Morshed, « Adhesion properties of diamond-like coated orthopaedic biomaterials », *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001), p 1098-1102.
- [6] T. Xu and L. Pruitt, « Diamond-like carbon coatings for orthopaedic applications : an evaluation of tribological performance », *J. Mater. Sci. : Materials in Medicine* **10** (1999), p 83-90.
- [7] Norme française AFNOR NF S 94-072, Novembre 1998, Matériaux pour implants chirurgicaux « Détermination de l'adhérence en traction des revêtements phosphocalciques pour applications biomédicales ». ISSN 0335-3931.
- [8] Y.Y. Tsui and D.G. Redman, « A laser ablation technique for improving the adhesion of laser-deposited diamond-like carbon coatings to metal substrates », *Surf. Coat. Technol.* **126** (2000), p 96-101.
- [9] M.M. Morshed, B.P. McNamara, D.C. Cameron and M.S.J. Hashmi, « Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel », *Surf. Coat. Technol.* **163-164** (2003), p 541-545.
- [10] M.M. Morshed, B.P. McNamara, D.C. Cameron and M.S.J. Hashmi, « Stress and adhesion in DLC on 316L stainless steel deposited by a neutral beam source », *J. Mater. Process. Technol.* **143-144** (2003), p 922-926.
- [11] Norme internationale ISO 7206-2:1996(F), « Implants chirurgicaux—Prothèses partielles et totales de l'articulation de la hanche— Partie 2 : Surfaces articulaires constituées de matériaux métalliques, céramiques et plastiques ».
- [12] M.M. Morshed, D.C. Cameron, B.P. McNamara, and M.S.J. Hashmi, « Pre-treatment of substrates for improved adhesion of diamond-like carbon films on surgically implantable

metals deposited by saddle field neutral beam source », *Surf. Coat. Technol.* **174-175** (2003), p 579-583.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les couches minces de carbone (DLC) englobent une grande variété de compositions et de propriétés. Leur intérêt pour l'application biomédicale réside dans la bonne résistance à l'usure et le faible coefficient de frottement de ce type de couches. Les couches de DLC ont, par ailleurs, un fort potentiel d'applications qui leur confère un très grand intérêt technologique dans les domaines de l'optique, de la microélectronique ou encore de la mécanique.

L'étude présentée dans ce manuscrit s'intéresse à la capacité des films élaborés par ablation laser femtoseconde d'une cible de graphite, à satisfaire aux exigences spécifiques du domaine biomédical (prothèses de hanche). Les films obtenus doivent présenter des frottements et une usure faibles afin de limiter l'usure et la formation éventuelle de débris d'usure de l'implant orthopédique lors de la marche par exemple. Afin d'atteindre cet objectif, les propriétés des couches minces obtenues doivent être déterminées et leur aptitude à répondre aux normes fixées pour le domaine biomédical doit être vérifiée. Les dépôts de couches minces de carbone ont été réalisés sur une gamme de fluence laser de 1 à 6 J.cm⁻², disponible à partir de la source laser de durée d'impulsion femtoseconde du laboratoire.

Le procédé de dépôt a été optimisé en fonction des conditions de dépôt. Les films élaborés sur des substrats en silicium et en acier AISI 316L ont été caractérisés du point de vue de leur état de surface et de leur épaisseur. Les couches minces de carbone réalisées sur des substrats en acier inoxydable biocompatible possèdent une rugosité de surface R_a inférieure à 0,05 μm , respectant ainsi les normes fixées pour les surfaces articulaires constituées de matériaux métalliques. Cependant, l'adhérence des dépôts était dans un premier temps largement insuffisante pour l'application envisagée. Des mesures de contraintes intrinsèques au matériau déposé ont été entreprises afin de comprendre et d'améliorer les propriétés d'adhérence des revêtements. Il s'avère que les films de carbone déposés par

ablation laser femtoseconde d'une cible de graphite présentent des contraintes résiduelles compressives de valeurs relativement faibles de l'ordre de -1 GPa. Ces valeurs constituent un résultat significatif pour l'étude. L'ablation laser femtoseconde présente l'avantage de fournir des couches minces de carbone très peu contraintes par rapport aux autres procédés de dépôt.

Des caractérisations nanostructurales, mécaniques et tribologiques des films élaborés sur des substrats standards de silicium ont été menées systématiquement pour trois valeurs de fluence laser de référence (environ 1,4, 2,8 et 5,2 J.cm⁻²) situées dans la gamme disponible de la source laser de durée d'impulsion femtoseconde. Le matériau déposé est constitué d'environ 92 % d'atomes de carbone dont environ 70 % sont hybridés sp³. Cette forte proportion d'atomes de carbone hybridés sp³ permet donc de classer les films élaborés parmi les films de ta-C (*tetrahedral amorphous-Carbon*). La dureté et le module d'Young des couches minces de carbone réalisées sont respectivement de l'ordre de 25 GPa et 260 GPa et sont relativement modestes en comparaison des valeurs obtenues pour d'autres techniques de dépôt. Ces valeurs sont cependant conformes aux valeurs attendues compte-tenu du taux d'hybridation sp³ des atomes de carbone. Les frottements et l'usure engendrés par un contact film de ta-C / bille en acier AISI 52100 ont également été étudiés. Les coefficients de frottement sont faibles et stables de l'ordre de 0,1. Les coefficients d'usure obtenus sont dans la gamme de 10⁻⁸ mm³.N⁻¹.m⁻¹, ce qui permet de classer ces films parmi les revêtements à haute résistance à l'usure. L'ensemble de ces résultats permet de confirmer que les films de ta-C apparaissent d'ores et déjà comme de bons candidats pour l'application prothèse de hanche, finalité de ce travail.

En vue de l'application aux biomatériaux, des dépôts de DLC ont été effectués sur des substrats biocompatibles en acier AISI 316L et en polyéthylène à très haut poids moléculaire. Des tests d'adhérence normalisés ont été effectués pour les revêtements de DLC sur ces substrats d'intérêt biomédical. A notre connaissance, ce sont les premiers résultats concernant l'adhérence des films de DLC sur des substrats plastiques. Sur les substrats métalliques, les dépôts ont montré, comme mentionné précédemment, une adhérence insuffisante notamment pour les faibles valeurs de fluence laser.

Un traitement de surface a alors été envisagé afin d'éliminer la couche de passivation présente à la surface des substrats métalliques. Un décapage ionique *in situ* sous atmosphère d'argon de la surface des échantillons a été effectué et s'est révélé être très efficace en terme d'amélioration de l'adhérence des films de DLC. Les propriétés tribologiques ont également

été améliorées surtout au niveau des valeurs du coefficient d'usure (de l'ordre de $10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Ces résultats confirment les qualités des films de DLC à pouvoir satisfaire les exigences du domaine biomédical.

Afin de réaliser le revêtement d'une pièce prototype, à savoir une tête sphérique de prothèse de hanche de diamètre de 22,2 mm, des dépôts de DLC présentant une répartition homogène en épaisseur ont été élaborés sur des substrats de grandes dimensions au sens de l'étude et des substrats inclinés par rapport à l'axe conventionnel de dépôt.

Ainsi, une tête fémorale de prothèse de hanche préalablement décapée a été revêtue d'un film de DLC adhérent.

Les pièces ainsi revêtues doivent par la suite être étudiées tant au niveau de la répartition en épaisseur des films que de leur usure. Des tests de longue durée sur simulateur de marche restent à effectuer afin de complètement valider les potentialités des films de DLC déposés par ablation laser femtoseconde comme solution potentielle aux problèmes d'usure rencontrés au niveau des implants orthopédiques de type prothèse de hanche. De nombreux tests *in vitro* ou *in vivo* devront être menés avant de passer à une éventuelle fabrication industrielle.

Les films élaborés dans le cadre de cette étude ont été étudiés uniquement dans le but d'une éventuelle application biomédicale. Si le procédé d'ablation laser nanoseconde conduit à des couches minces de DLC de propriétés connues et maîtrisées, il pourrait être intéressant d'explorer les propriétés proposées par ces films de DLC dans des domaines aussi divers que la microélectronique, l'optique ou encore la mécanique.

Les couches minces de DLC, quel que soit le procédé de dépôt mis en oeuvre, ont été et sont toujours étudiées en vue de leurs diverses applications potentielles ou avérées. Une nouvelle voie de recherche concerne le dopage ou l'alliage de ces couches par des éléments de transition tels que le tantale, le nickel ou encore l'indium pour des applications dans le domaine de la mécanique. Les fonctionnalités nouvelles de ces couches permettront d'élargir les propriétés notamment nanomécaniques et tribologiques des films de DLC.

De façon plus générale, ce travail a montré l'aptitude du procédé d'ablation laser femtoseconde à conduire à des couches minces de carbone de qualité, et le dépôt d'autres types de matériau peut alors être envisagé, comme il a déjà été initié sur des nitrures ou des semiconducteurs.

ANNEXES

Annexe 1 : Norme AFNOR NF S 94-072, Novembre 1998

Annexe 2 : Norme ISO 7206-2 :1996(F)

Annexe 3 : Publications dans le cadre de l'étude

Annexe 3

Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-like carbon thin films for tribological applications

F. Garrelie^a, A.S. Loir^a, C. Donnet^{a,b,*}, F. Rogemond^a, R. Le Harzic^a, M. Belin^b, E. Audouard^a,
P. Laporte^a

^aLaboratoire Traitement du Signal et Instrumentation, UMR 5516, Université J. Monnet, 23 rue du Dr P. Michelon,
42023 Saint-Etienne Cedex 2, France

^bLaboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR 5513, Ecole Centrale de Lyon, 36 avenue Guy de Collongue,
69134 Ecully Cedex, France

Abstract

Pulsed laser ablation is a well-known technique used for thin film deposition of hard and wear resistant diamond-like carbon (DLC) films. Most of the previous studies were carried out by using pulse duration in the nanosecond range. Compared to conventional nanosecond laser ablation, femtosecond laser allows the production of high energy (up to a few keV) ions in the plasma, which may strongly affect the structure and properties of the deposited films. The present study was achieved by ablating graphite targets with femtosecond (10^{-15} s range) laser pulses. DLC films were deposited under vacuum onto (1 0 0) p-type silicon substrates at room temperature. The laser pulse energy was 1.5 mJ at a repetition rate of 1 kHz. The fluence (or energy density) range was between 1 and 6 J/cm². The nature and mechanical properties of the films are characterized by X-ray absorption near-edge spectroscopy and nanoindentation techniques. The tribological behavior of the films are also investigated in a pin-on-plate configuration. Correlations between the structure of the films and some of their properties are highlighted, depending on the deposition conditions. Discussion is focused on the comparison between present results obtained using the femtosecond mode, with previously published results related to DLC films deposited using the nanosecond mode.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Diamond-like carbon; Pulsed laser deposition; X-ray absorption near-edge spectroscopy; Friction

1. Introduction

Pulsed laser deposition (PLD), known for well over two decades, has gained prominence on the deposition of a wide variety of thin film materials. In particular, the synthesis of diamond-like carbon (DLC) films still has a large share of PLD research and development studies [1,2]. The interest in deposition of DLC by PLD stems from the fact that unhydrogenated DLC films with high purity can be obtained with a predominance of sp³ hybridization at low deposition temperature. Control over coating deposition and properties is achieved by selecting target materials, laser wavelength and output energy, pulse frequency, background pressure, eventually additional substrate heating, biasing, and ionization assistance [3]. Most of the studies were

performed by using pulse laser duration in the nanosecond range, as described in a selection of recent papers [4–12] where correlations between the deposition process, the nature of the film and some of their physical properties are discussed.

However, correlations with mechanical properties and tribological behaviors are less systematically proposed, as pointed out early by Voievodin and Donley [3]. A minimum laser power density on the target surface seems to be required to deposit coatings with design properties for wear protection. This level is approximately 10¹¹ W/cm² for YAG lasers with wavelength $\lambda = 1.06$ μ m, while for excimer lasers with $\lambda = 193$ or 248 nm, this level is approximately 10⁸ W/cm². The combination of these conditions with a vacuum range below 10⁻⁵ Pa during deposition is required to obtain a plume containing ions and excited atoms with energy up to a few hundred eV. Deposition rates are controlled with the laser pulse frequency, which is typically varied

*Corresponding author. Tel.: +33-4-77-46-11-20; fax: +33-4-77-48-51-20.

E-mail address: christophe.donnet@univ-st-etienne.fr (C. Donnet).

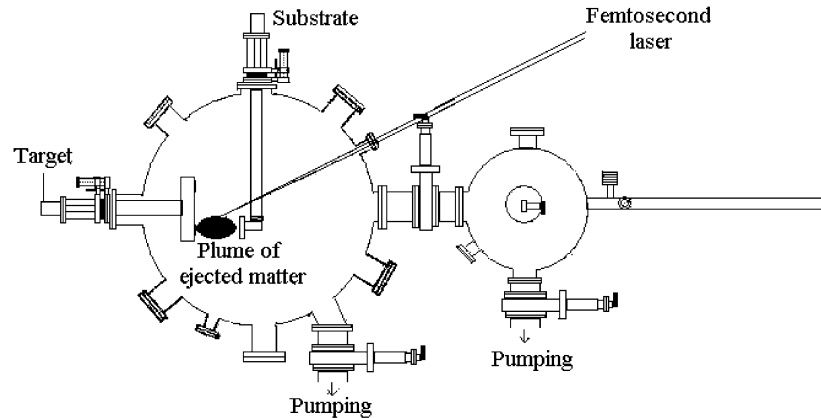


Fig. 1. Schematic of the deposition device.

between 1 and 100 Hz. By optimizing these parameters, hardness values between 20 and 70 GPa, and friction coefficients in the 0.1 range up to 10^5 cycles for contact pressures less than 0.8 GPa (depending on the contacting materials and relative humidity) have been published. At higher contact pressures, film failures after 10^2 – 10^3 cycles have been recorded, with strong evidence of insufficient adhesion of the films to the substrates. Increasing the qualities of the films, including adhesion, for severe tribological applications is critical. Two approaches can be developed to improve adhesion: one is to deposit supporting interlayers, and another is to modify the substrate during deposition. The second approach can be achieved in PLD by increasing the energy of the deposited carbon species to levels sufficient to implant them into the substrate and form an interfacial transition layer. This can be realized by the introduction of additional energy in ablated plumes by different biasing methods [3]. This can be also theoretically achieved by using ultra-short pulses (femtosecond) allowing higher power density ($>10^{11}$ W/cm²) and kinetic energies of deposited carbon species (keV range), compared to conventional nanosecond pulses.

Recently, several research groups have developed pico- and femto-second PLD for the deposition of DLC films [13–19]. These studies are mainly focused on the characterization of the kinetic energies of the ions of the plasma produced from the femtosecond pulses and

on the film structure [13,15]. In particular, it has been shown that the plasma plume may contain ions with energy up to a few keV. The present work presents the first steps related to the optimization of DLC films produced by femtosecond PLD, with highlights on the correlation between the process parameters (mainly the laser fluence, 1–6 J/cm² range), the nature of the films (investigated by X-ray absorption near-edge spectroscopy, XANES) and some of their mechanical and tribological properties.

2. Experimental

The schematic diagram of the growth system is shown in Fig. 1. DLC films were deposited using a mode-locked Ti: sapphire laser. The femtosecond laser (Concerto, BMI/TCL) working at 800 nm, with an output energy per pulse of 1.5 mJ and a pulse duration of 150 fs at a repetition rate of 1 kHz, is focused with an incidence angle of 45° onto a high purity graphite target (99.997%) to a spot of approximately 200 μm in diameter. The target is continuously rotated during the deposition process. Experiments take place in a high vacuum chamber (residual pressure below 10^{-5} Pa). The (1 0 0) p-type silicon substrate (approximate area of 15×15 mm²) is located in front of the target at a distance of approximately 4 cm and the deposition is performed at ambient temperature.

Table 1
Experimental conditions for femtosecond PLD of DLC films

Laser source	Ti: sapphire 800 nm
Pulse width (FWHM)	150 fs
Pulse energy	1.5 mJ
Repetition rate	1 kHz
Deposition time	5 min
Fluence range (energy density)	1.0–6.0 J/cm ²
Laser intensity (power density)	6.7×10^{12} to 4×10^{13} W/cm ²
Substrate	Si with SiO ₂ natural top surface layers
Substrate temperature	Room temperature (no heating but intrinsic heating during deposit may occur)

Table 2

Characteristics and properties of the selected films

Sample	Fluence (J/cm ²)	Thickness (nm)	Deposition rate (nm/min)	sp ³ content (%)	Hardness (GPa)	Young's modulus (GPa)	Residual stress (GPa)
A	1.35	300	50	71	20 ± 2.3	240 ± 29	−0.81
B	2.82	150	30	73	25 ± 2.5	260 ± 10	−1.85
C	5.18	95	20	70	18 ± 1.3	210 ± 13	−2.83

The deposition conditions for DLC films are summarized in Table 1. Before the deposition, the silicon substrates were ultrasonically cleaned for 3 min in acetone and ethanol bath prior to entering the vacuum chamber. During the deposition processes, three different laser fluences were achieved by varying the focusing of the laser spot. All other parameters are kept constant, in order to examine the influence of the kinetic energy of the plume species on the properties of the films. The laser fluence, which is strongly correlated to the plume expansion dynamics [13,15] and may be ascribed as the main parameter process, should strongly influence the adhesion and the structure of the films, as already pointed out.

After deposition, the film thickness was measured by a Dektak profilometer using a masked area on the samples. These measurements also provide film roughness estimations. By measuring the radius of curvature of the film before and after deposition, it was also possible to calculate the internal stress, as described in Ref. [20]. The carbon hybridizations of the films were investigated by XANES performed at the Canadian synchrotron radiation facility on the SGM beamline. The data was collected in the total electron yield mode by directly monitoring the sample current and was normalized to the simultaneously recorded signal from a nickel mesh. Additional normalization was performed by recording the signal from a HF etched Si (1 0 0) wafer in the regions under study, to eliminate the absorption due to the contamination in the beamline optics. The resolution is better than 0.2 eV at the C–K-edge. The mechanical properties of the films were determined from load–displacements curves obtained using a Nano Indenter[®] XP apparatus. The system has load and displacement resolution of 0.3 μ N and 0.8 nm, respectively. A three-sided pyramid Berkovich indenter was used in all the experiments. The hardness was calculated, as the applied force required to induce plastic penetration divided by the projected area of contact between the indenter and the specimen. Young's modulus E was determined from the slope of the unloading force–displacement curve. The tribological behavior of the films has been studied at room temperature using a reciprocating pin-on-flat configuration in ambient air (25–30% relative humidity). The evolution of the friction coefficient was recorded using AISI52100 steel

balls 6.00-mm diameter sized for normal applied loads ranging between 0.5 and 2 N, consistent with maximum Hertzian contact pressures ranging between 0.5 and 1.3 GPa. The sliding speed was 6 mm/s over a 3.0 mm-long wear track. In order to estimate the wear resistance, several cross-sectional profiles were taken across the wear track on the films after 50 000 cycles.

3. Results and discussion

3.1. Thickness, deposition rate, roughness

DLC films were deposited on silicon substrates during 5 min using three different laser fluences (or energy density). The fluence values for DLC films and the properties of these films are summarized in Table 2. As expected, the thickness of the films depends on laser fluence. By increasing fluence, one equilibrates the gradients in the plasma in the two directions of expansion of the plasma plume, leading to a broadening of the thickness distribution [21]. Indeed, at the highest fluences, the spot size is reduced (since the energy per pulse is constant) and the plume expands in two directions (parallel and perpendicular to the surface). On the contrary, at the lowest fluences, the spot size is higher, thus leading to a preferential expansion perpendicular to the surface. Consequently, the use of low fluences (sample A) leads to thicker films than those obtained with higher fluences (sample C).

The film topography is altered by micron-sized particles. The splashing of these micron-sized particles is observed in the plasma plume at wide time intervals after the laser pulse [18]. However, the average size and the number of these micron-sized particles is lower than when using nanosecond laser. As already observed with nanosecond PLD, femtosecond laser produced large chunks with number increasing with increasing laser fluence [22].

3.2. Carbon hybridization

The potential for the use of XANES as an unambiguous method for determining carbon film quality was

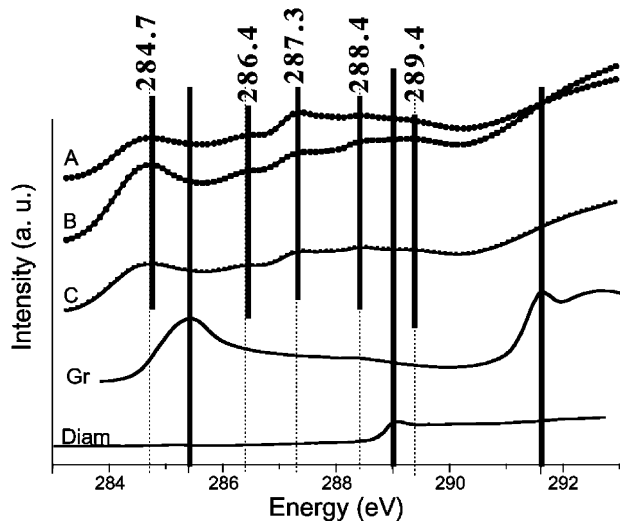


Fig. 2. C(1s) K-edge XANES spectra of the DLC films deposited with a laser fluence of (A) 1.35 J/cm^2 ($9.00 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$); (B) 2.82 J/cm^2 ($1.89 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) and (C) 5.18 J/cm^2 ($3.45 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$). Reference spectra for graphite (Gr) and diamond (Diam).

shown by Capehart et al. [23] and recent investigations of XANES compared to other techniques such as electron energy loss spectroscopy (EELS) or Raman spectroscopy (RAMAN) were proposed for DLC, CN and BCN films [24,27]. XANES does not suffer the long range order sensitivity that other techniques such as RAMAN exhibit. EELS delivers the same information as XANES, but with a significant lower energy resolution and generally higher beam induced degradations during analysis. The XANES spectra corresponding to the transitions at the C–K-edge are depicted in Fig. 2, as a function of the laser fluence. The spectra of graphite and synthetic diamond recorded in the same experimental conditions are also plotted in the same figure. We carefully investigated the fine structure of the carbon K-edge, which appears as a mixture of different features. The spectra exhibit five distinct contributions, respectively, at 284.7, 286.4, 287.3, 288.4 and 289.4 eV, whatever the laser fluence. The peak at 284.7 eV can be attributed to the $1s \rightarrow \pi^*$ transition, even if it appears slightly below the peak corresponding to this transition in graphite. Such a shift compared to the graphitic reference has already been observed by others [27]. The two consecutive peaks at higher photon energies can be also attributed to $1s \rightarrow \pi^*$ transitions, described as some excitonic resonance for films containing hydrogen [24] or other elements such as B or N [25,26]. However, these elements should not be present in our films and this point remains unclear. The rather complex feature which was observed may thus be attributed to a mixture of different forms of molecular structure in the femtosecond PLD films, without further accurate interpretation available yet. The two last peaks are very close (<0.4

eV) of the $1s \rightarrow \sigma^*$ peak of synthetic diamond, whose absorption edge appears at 289.0 eV. A precise comparison between the three DLC indicates that the respective contribution of each peak depends very little on the laser fluence. An estimation of the $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ ratio may be deduced from the spectra, according to the method proposed by Pappas et al. [28]. Results are depicted in Table 2. The films have a predominant sp^3 hybridization (70–73%) and the slight differences in the hybridization from one film to the other are not significant from our point of view, even if the highest sp^3 content is observed for the intermediate fluence corresponding to the film exhibiting the highest hardness and Young's modulus.

3.3. Stress

Whatever the laser fluence, films exhibit compressive stress, which progressively increase from -0.81 GPa for the lowest fluence, to -2.83 GPa for the highest one, with an intermediate value (-1.85 GPa) for the intermediate fluence. Successful preparation of DLC films have long suffered from high compressive stress, as high as -10 GPa [1], regardless of the film growth technique used. High values of carbon species energy arriving at the substrate surface are known to contribute to high internal stress and adhesive failure of the coating may occur when the internal stress exceeds a critical value. Consequently, the rather moderate stress obtained with the present set of DLC films is rather surprising, considering that, from our knowledge, no stress measurements have been previously performed on DLC deposited by femtosecond PLD. For a short comparison between femtosecond PLD and nanosecond PLD, the laser–target interaction as well as the plume characteristics can be roughly discussed in both processes. Nanosecond PLD leads to lower values of carbon species energy in the plasma. However, due to the higher energy contained per laser pulse, the particle flow is higher than in femtosecond PLD. The unexpected values of stress of films obtained by femtosecond PLD may be ascribed to this feature. This result, if confirmed by further experiments, should be a noticeable advantage of femtosecond PLD compared to nanosecond PLD.

3.4. Mechanical properties

The nanohardness (H) and Young's modulus (E) as a function of indentation depth were measured for the three laser fluences and results are summarized in Table 2, with standard deviation corresponding to five different measurements per sample. Both mechanical properties

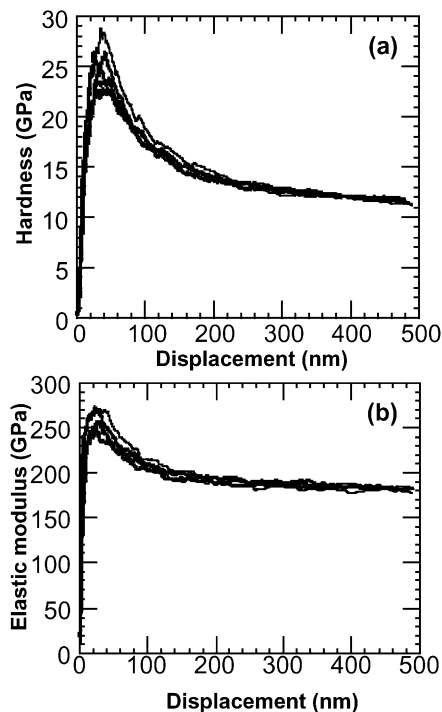


Fig. 3. (a) Hardness and (b) elastic modulus variations, measured by nanoindentation, as a function of the indentation depth, related to the DLC film deposited with a laser fluence of 2.82 J/cm^2 ($1.89 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$).

reach a maximum for the intermediate fluence (2.82 J/cm^2), with a hardness and Young's modulus of 25 and 260 GPa, respectively, (Fig. 3). Lower values of hardness and Young's modulus were observed both at a lower and a higher fluence. By comparing to nanoindentation results obtained with nanosecond PLD DLC films, the femtosecond DLC films exhibit rather moderate mechanical properties. Indeed, it has already been shown that both hardness and Young's modulus increase with fluence, reaching values as high as 55 and 500 GPa, respectively, for fluences higher than 17 J/cm^2 [29]. Present results indicate that a significant increase of the laser intensity, due to the ultra-short duration of the laser pulse in femtosecond mode, does not lead to an additional increase of the mechanical properties, in spite of rather high sp^3 contents deduced from XANES. But the present results seem to be in agreement with previous works related to the dependence between hardness and sp^3 content related to ta-C films: Shi et al. [30] observed a strong increase of the hardness from 20 up to 60 GPa, when the sp^3 content increases from 70 to 90%. Nevertheless, these moderate values of nano-hardness and Young's modulus are correlated to moderate values of internal compressive stress and finally, an enhancement of the adhesive properties of the films is expected, compared to nanosecond PLD films. This

seems to be a promising behavior of ta-C deposited from femtosecond PLD.

3.5. Tribology

The film deposited at the medium fluence (B, 2.82 J/cm^2) exhibits an average friction coefficient which remains stable in the 0.1 range, without any significant fluctuation versus the number of sliding cycles. The friction results are in the same range whatever the contact pressure during the friction experiment. Such a behavior is typical of most of the published results related to unhydrogenated DLC films tested in ambient air [31]. Fig. 4 shows the wear track of the silicon plane coated with the DLC deposited at 2.82 J/cm^2 , after the first 1000 cycles of friction performed at the highest contact pressure (1.3 GPa). The track width is approximately 90 μm , consistent with the theoretical Hertzian diameter of contact at the highest load (2 N). The wear resistance of this film was measured by performing a test over 50 000 cycles at a contact pressure of 0.5 GPa in ambient air. The wear coefficient is $1.6 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N m})$, which corresponds to a wear of 0.5 nm per 1000 cycles. The films deposited at other fluences have not been tested yet. Considering that the objective of the present study is to explore the potentialities of femtosecond PLD for the deposition of DLC tribological films, these preliminary friction and wear results are encouraging to go further in the optimization of the deposition process.

4. Conclusion

Structural, mechanical and tribological properties of these films are studied, in relation to the laser fluence, and compared with those obtained in nanosecond regime. Whatever the fluence, the character of the carbon bonds deduced from the XANES analysis is predominantly sp^3 ($\sim 70\%$), although the values of the nano-hardness and Young's modulus are rather moderate (compared to nanosecond PLD). On the other hand, the compressive stresses which increase with the laser fluence have unexpected low values, which could constitute an important advantage of the femtosecond PLD method, compared to the conventional ones. These preliminary results show that the femtosecond laser is a good candidate for the elaboration of DLC films for tribological applications. Complementary characterizations as well as elaboration of other materials are under way.

Acknowledgments

The present study has been achieved with the financial support of the Région Rhône-Alpes and the Conseil

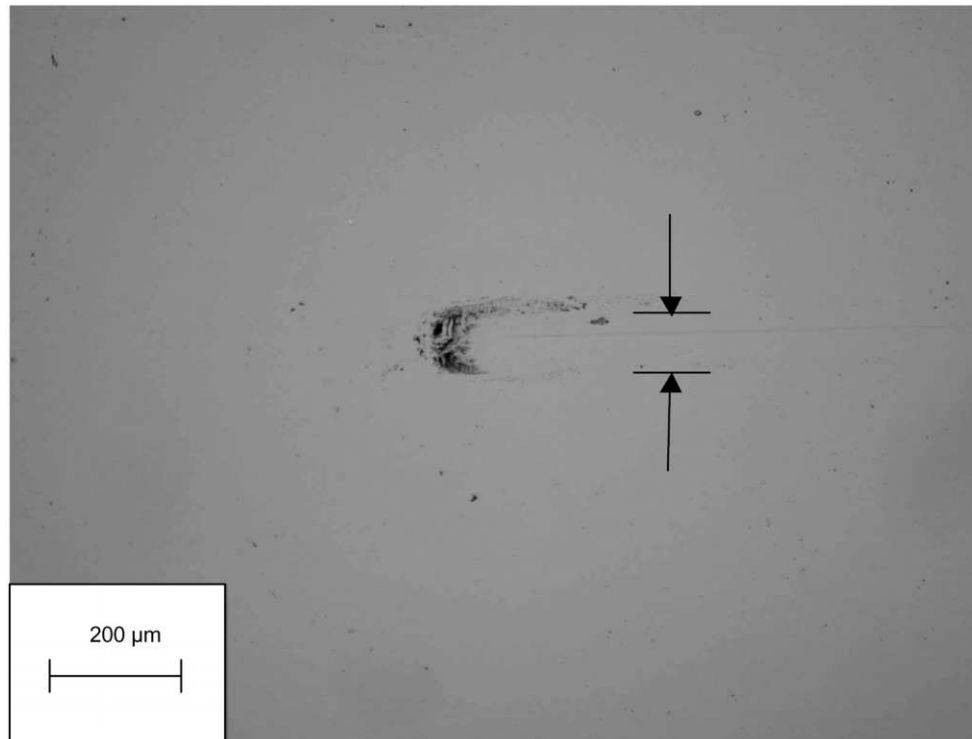


Fig. 4. Optical micrograph of the wear track related to the DLC film deposited with a laser fluence of 2.82 J/cm^2 ($1.89 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$), after 1000 cycles in ambient air.

Général de la Loire (France), the European Community (1997–1999 FEDER program). The authors acknowledge S. Pavan and Dr J.L. Loubet for nanoindentation experiments, and Dr M. Kasrai for XANES experiments.

References

- [1] A.A. Voevodin, M.S. Donley, J.S. Zabinski, *Surface and Coatings Technology* 92 (1997) 42.
- [2] D.B. Chrisey, C.K. Hubler (Eds.), *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Naval Research Laboratory, Washington, DC, 1994.
- [3] A.A. Voevodin, M.S. Donley, *Surface and Coatings Technology* 82 (1996) 199.
- [4] V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, G.E. Jellison Jr., A.A. Puzosky, D.B. Geohegan, *Applied Physics Letters* 73 (18) (1992) 2591.
- [5] M. Tabbal, P. Merel, M. Chaker, et al., *Journal of Applied Physics* 85 (7) (1999) 3860.
- [6] K.J. Koivusaari, J. Levoska, S. Leppavuori, *Journal of Applied Physics* 85 (5) (1999) 2915.
- [7] S. Rey, F. Antony, B. Prevot, et al., *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 71 (2000) 433.
- [8] M. Bonelli, A.P. Fioravanti, A. Miotello, P.M. Ossi, *Europhysics Letters* 50 (4) (2000) 501.
- [9] K.S. Shim, S.M. Kim, S. Hyuck Bae, S. Yeol Lee, H.S. Jung, H.H. Park, *Applied Surface Science* 154/155 (2000) 482.
- [10] A.K. Sharma, R.J. Narayan, J. Narayan, K. Jagannadham, *Materials Science and Engineering B77* (2000) 139.
- [11] N. Matsuyama, K. Yukimura, T. Maruyama, *Journal of Applied Physics* 89 (3) (2001) 1938.
- [12] Q. Wei, J. Sankar, J. Narayan, *Surface and Coatings Technology* 146/147 (2001) 250.
- [13] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta, P.P. Pronko, *Journal of Applied Physics* 86 (4) (1999) 2281.
- [14] A.V. Rode, B. Luther-Davies, E.G. Gamaly, *Journal of Applied Physics* 85 (8) (1999) 4222.
- [15] P.S. Banks, L. Dinh, B.C. Stuart, et al., *Applied Physics A69* (1999) S347.
- [16] M. Okoshi, S. Higuchi, M. Hanabusa, *Applied Surface Science* 154/155 (2000) 376.
- [17] D.S. Yao, J.R. Liu, L.G. Wang, C.X. Yu, R.J. Zhan, *Chinese Physics Letters* 17 (7) (2000) 540.
- [18] F. Garrelie, C. Jonin, E. Baubeau, et al., *CLEO CFK5*, May 7–12 (2000) 615.
- [19] M.D. Shirk, P.A. Molian, *Carbon* 39 (2001) 1183.
- [20] V. Stambouli, O. Burat, D. Bouchier, G. Gautherin, *Surface and Coatings Technology* 43/44 (1990) 137.
- [21] J.C.S. Kools, T.S. Baller, S.T. de Zwart, J. Dieleman, *Journal of Applied Physics* 71 (9) (1992) 4547.
- [22] B. Angleraud, F. Garrelie, F. Tetard, A. Catherinot, *Applied Surface Science* 138/139 (1999) 507.
- [23] T.W. Capehart, T.A. Perry, C.B. Beetz, et al., *Applied Physics Letters* 55 (1989) 957.
- [24] F.L. Coffman, R. Cao, P.A. Pianetta, S. Kapoor, M. Kelly, L.J. Terminello, *Applied Physics Letters* 69 (4) (1996) 568.
- [25] R. Gago, I. Jimenez, T. Sajavaara, E. Rauhala, J.M. Albella, *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 1165.
- [26] J.C. Sanchez-Lopez, C. Donnet, F. Lefèvre, C. Fernandez-Ramos, A. Fernandez, *Journal of Applied Physics* 90 (2) (2001) 675.
- [27] S. Bhattacharyya, M. Lübke, P.R. Bressler, D.R.T. Zahn, F. Richter, *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 8.

- [28] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, *Journal of Applied Physics* 71 (11) (1992) 5675.
- [29] A.A. Voevodin, S.J.P. Laube, S.D. Wlack, J.S. Solomon, M.S. Donley, J.S. Zabinski, *Journal of Applied Physics* 78 (6) (1995) 4123.
- [30] X. Shi, D. Flynn, B.K. Tay, et al., *Philosophical Magazine B* 76 (1997) 351.
- [31] A. Erdemir, C. Donnet, in: B. Bhushan (Ed.), *Modern Tribology Handbook*, vol. 2, CRC Press LLC, Boca Raton, 2000, p. 871, Chapter 24.

Diamond-Like Carbon deposited by femtosecond pulsed laser ablation: evidence of nanocrystalline diamond

F. Garrelie⁽¹⁾, A.S. Loir⁽¹⁾, F. Goutaland⁽¹⁾, C. Donnet⁽¹⁾, R. LeHarzic⁽¹⁾, B. Angleraud⁽²⁾,
Y. Ouerdane⁽¹⁾, P. Laporte⁽¹⁾

(1) Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation, UMR 5516-CNRS,
23 rue du Dr P. Michelon, 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France

(2) Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces,
Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR 6502-CNRS,
2 rue de la Houssinière 44322 Nantes Cedex 3, France

ABSTRACT

Pulsed laser ablation is a well-known technique used for thin film deposition, extending from oxides to hard and wear resistant Diamond-Like Carbon (DLC) films. Most of the previous studies devoted to DLC thin films elaboration have used pulse duration in the nanosecond range. The present study concerns femtosecond (10^{-15} s range) laser ablation of a graphite target for the elaboration of Diamond-Like Carbon. Compared to conventional nanosecond laser ablation, femtosecond laser pulses allow the production of high energy (up to few keV) ions in the plasma, which may strongly affect the structure and properties of the deposited films. DLC films have been deposited under vacuum onto (100) p-type silicon substrates at room temperature, by ablating graphite targets with femtosecond laser pulses. The nature and properties of the films have been characterized by various techniques, including Raman, XPS and AFM. Discussion will be focused on the comparison between present results obtained using femtosecond laser pulses, with previously published results related to DLC films deposited using nanosecond laser pulses. Especially, Raman spectra of DLC films obtained by nanosecond laser ablation always show the two well-known D and G bands (located respectively at around 1350 cm^{-1} and 1550 cm^{-1}), whereas some DLC films obtained when using femtosecond laser pulses exhibit an intense peak at 1140 cm^{-1} , which may be attributed to nanocrystalline diamond.

Keywords: Pulsed Laser Deposition, Diamond-Like Carbon, Femtosecond laser, Raman spectroscopy

1 INTRODUCTION

Pulsed laser deposition (PLD) has been proved to be an effective technique for the deposition of a wide variety of thin film materials, extending from Diamond Like Carbon (DLC) to oxides or nanostructured materials. DLC films are of potential interest as protective and optical coatings in a variety of applications, including friction, wear, corrosion and IR transmission. The interest in deposition of DLC by PLD stems from the fact that unhydrogenated DLC films with high purity can be obtained with a predominance of sp^3 hybridization (diamond) at low deposition temperature. In particular, the energetic characteristics of plasma produced by laser ablation play an important role in the synthesis of thermodynamically metastable materials, such as diamond-like carbon. Most of the successful studies have been achieved by using laser pulses with duration in the nanosecond range. Good mechanical properties, with hardness values ranging between 20 and 70 GPa, as well as good optical properties, have been obtained with PLD films². The increase in quality and adherence of the films depend principally, besides the nature and surface of the substrate, on laser wavelength and power density. The fraction of carbon sp^3 bonds reaches a maximum for a critical value of the kinetic energy of the deposited species. Excessive ion bombardment may induce graphitization of the film. However, in order to improve now the adhesion of the film, one can deposit interlayers or modify the substrate during deposition. This can be realized by increasing the kinetic energy of the deposited carbon species to sufficient values to implant them into the substrate or into the growing film during the deposition. The appearance of ultra-short laser pulses (femtosecond laser) allow to produce highly ionized plasmas, with kinetic energies of deposited carbon species

greater than in nanosecond PLD. At this range of power density on the target (10 GW peak focused onto a 100 μm diameter spot) and time scale, laser-matter interaction differs strongly from the case of "long pulses" (i. e., longer than a few picosecond). A few groups have developed pico to femtosecond PLD for the deposition of DLC films⁷. The investigation of the behavior of the plasma plume created by femtosecond laser ablation of a graphite target has been achieved by ion probe¹². Time Of Flight (TOF) analysis of ions of the plume have shown a double peak energy distribution, with energy ranging from 300 eV to 2 keV. Femtosecond laser users also argued that femtosecond PLD appears as a promising technique for the deposition of particulate-free films⁷, whereas the surface of nanosecond laser deposited films is frequently altered by micron-sized particles.

In this paper, we present a study of the dynamic behavior of the plume by fast photography, allowing both spatial and temporal resolutions. The presence of particles at the surface of the film is clearly shown by imaging of the plasma plume and by Atomic Force Microscopy (AFM) imaging of the film. The structure of the DLC film deposited by femtosecond PLD is investigated by Raman and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

2 EXPERIMENTAL DETAILS

The experimental arrangement used in the present work is shown schematically in Figure 1. Diamond-Like Carbon thin films have been deposited during 5 minutes onto (100) silicon substrates of approximate area of 15x15 mm², at room temperature, by ablating high purity graphite target (99,997 %) rotating at 32 revolutions per minute. The femtosecond (10⁻¹⁵s range) laser (Concerto, BMI/TCL) working at 800 nm, with an output energy per pulse of 1.5 mJ and a pulse duration of 150 fs at a repetition rate of 1 kHz, is focused with an incidence angle of 45° onto the target by a 40 cm focal length lens. The pulse duration is estimated to be 150 fs by autocorrelation measurements. The laser beam is introduced into the chamber through a 3 mm thick quartz window and the substrate is located in front of the target surface at a distance of about 4 cm. Experiments take place in a high vacuum chamber (residual pressure below 5.10⁻⁸ mbar). Before the deposition, the silicon substrates have been ultrasonically cleaned for 3 minutes in acetone and ethanol bath before been loaded into the deposition chamber. During the deposition processes, different intensity levels have been achieved by varying the focusing of the laser spot. All other parameters are kept constant, in order to examine the influence of the kinetic energy of the plume species on the properties of the films. The laser fluence, which is strongly correlated to the plume expansion dynamics⁷ and may be ascribed as the main parameter process, should strongly influence the adhesion and the structure of the films, as already pointed.

The spatio-temporal behavior of the plasma plume created by the ablation of the graphite target at a laser fluence of 2 J/cm², has been investigated by using a fast shuttered intensified CCD camera (5ns exposure time). The electronic device is synchronized with the laser pulse with reduction of the repetition rate of the femtosecond laser. This spatially and temporally resolved imaging of the laser-induced plasma plume allows us to access to the kinetic energy of the particles, which is correlated to the quality of the films.

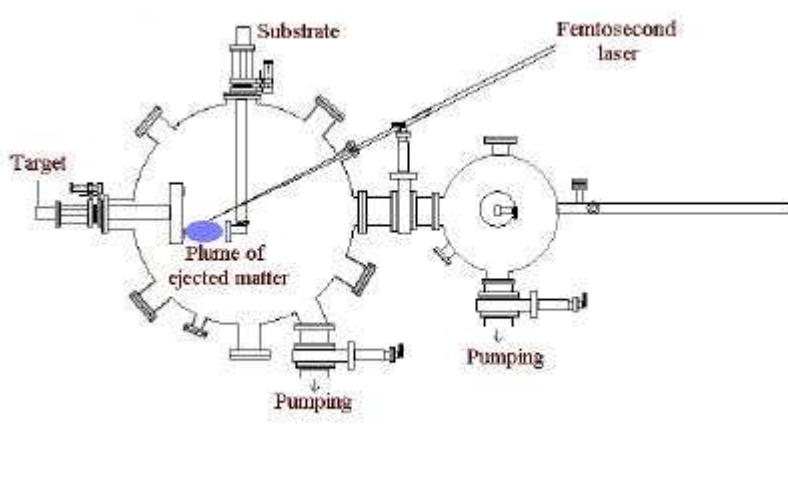


Figure 1: Schematic diagram of the deposition device

The surface morphology of the deposited films has been characterized by optical microscopy and Atomic Force Microscopy (AFM).

Raman spectra have been acquired in the visible region using the 488 or 514 nm line of an Argon laser.

A laser output power of 60 mW has been used resulting of an incident power on the sample of about 5 mW. The spectra have been collected through a Jobin-Yvon U1000 spectrometer and a cooled photomultiplier. A retrodiffusion configuration has been used to get the best signal to noise ratio.

Ex situ XPS analysis has been performed in a Kratos Axis Ultra unit. The total pressure in the vacuum chamber during analysis is typically 10^{-8} mbar. The monochromated AlK α source ($h\nu = 1486.6$ eV) has been used for all XPS measurements. The pass energy of the analyzer is 160 eV for wide XP spectra and 20 eV for detailed XPS regions. The resolution of the spectrometer is around 2 and 0.5 eV, at respectively 160 and 20 eV pass energy. The area of the analyzed surface is about 2.5×0.7 mm². In our conditions, and for the type of elements encountered in the films, the analysis depth is estimated around 5 – 6 nm. Elements present in the film have been identified from the wide scan spectra (survey spectra). After subtracting the background from the regions spectra, the chemical composition has been obtained from the area of element peaks, taking into account sensitivity factors related to the constituent. During XPS measurements, argon ion bombardment at 4 keV has been also used to test the chemical bond stability of the films. This study has been realized using the ion gun mounted onto the XPS apparatus. Etching of the film surface is controlled by measuring the electronic current crossing the film holder. The area of the etched surface has been measured after XPS analysis and is found to be around 3×3 mm².

3 INVESTIGATION OF THE PLASMA PLUME

Using fast photography, we can follow in time and space the integrated light emitted by the excited species of the plasma plume in the spectral range 200-800 nm. This kind of experiment has been widely used in nanosecond¹⁷ laser ablation, whereas, only ion detection has been used to investigate the plasma plume created by femtosecond laser ablation^{12,13}. Time Of Flight measurements of ions have been already used to point out the two components of the ionic species of the plume created by femtosecond laser pulses.

Photographies of the plume at different delays after the beginning of the laser pulse are reported on figure 2. The grey scale palette is representative of the light intensity detected by the camera. The images are quite similar in shape to those obtained by nanosecond pulsed laser ablation^{1,17}. However, one can note that the expansion is preferentially one-dimensional, especially at the beginning of the expansion. For delays higher than 500 ns (figure 2.f), the decrease in size of the luminous plume may be due to a reduced electron collisional excitation of the particles.

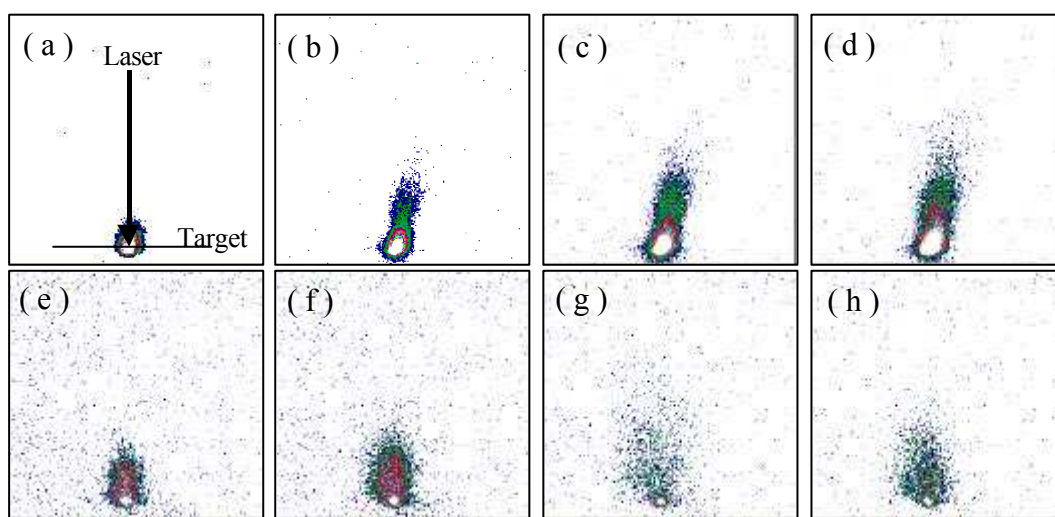


Figure 2: Temporally resolved images of the plasma plume created by femtosecond laser ablation (laser fluence of 2 J/cm^2) of a graphite target (size of each image : $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) at different delays after the beginning of the laser pulse : (a) 15 ns (b) 45 ns (c) 65 ns (d) 85 ns (e) 325 ns (f) 600 ns (g) 800 ns (h) 1.1 μs

By plotting the height reached by the front of the luminous plume versus time, one can also deduce the kinetic energy of the luminous particles of the plume. As reported in numerous works dealing on nanosecond laser ablation under vacuum, the position of the front of the plume increases linearly with time. This leads to a velocity of the leading edge of the plume of $180 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ during the first 50 ns of the expansion, whereas this velocity is less than $100 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ for longer delays. This result can be easily correlated to previous results

obtained on Time Of Flight of ions in the plasma plume". At a fluence of 2 J/cm^2 , corresponding to a laser intensity of about 10^{13} W/cm^2 , values of kinetic energy of about 2 keV and few hundred keV can be easily compared to those obtained by TOF of ions for respectively "suprathermal" and main ions of the plume. The energy distributions in the ablation plume depends on the laser intensity but also on the laser pulse contrast. Quantitative detection of ions and neutrals in the plasma plume using spectrally resolved imaging will be of the main interest.

As commonly known in nanosecond PLD, the main part of the ejected particles is contained in the luminous cloud expanding above the target surface during about $1\text{ }\mu\text{s}$. This emitting light plume disappears, giving place to luminous micron-sized particles, at delays above several μs .

One of the main arguing for femtosecond ablation compared to nanosecond ablation is the increase of particle kinetic energy of the main plume, which is clearly observed, and the decrease or disappearance of micron-sized particles affecting the surface quality of the deposited film. Surprising results are those obtained when looking at images at longer delays after the beginning of the laser pulse, as reported on figure 3. One can observe luminous micron-sized particles ejected from the irradiated surface of the target. These micron-sized particles are ejected at delays of about a few μs , lower than in nanosecond ablation. Even when varying the laser fluence, one can visually observe these micron-sized particles ejected during femtosecond laser ablation of the graphite target. However, the number of these luminous micron-sized particles increases with laser fluence. The surface of the deposited film is affected by the presence of these particles, as reported on AFM image of the surface of a film deposited at a fluence of $2,82\text{ J/cm}^2$.

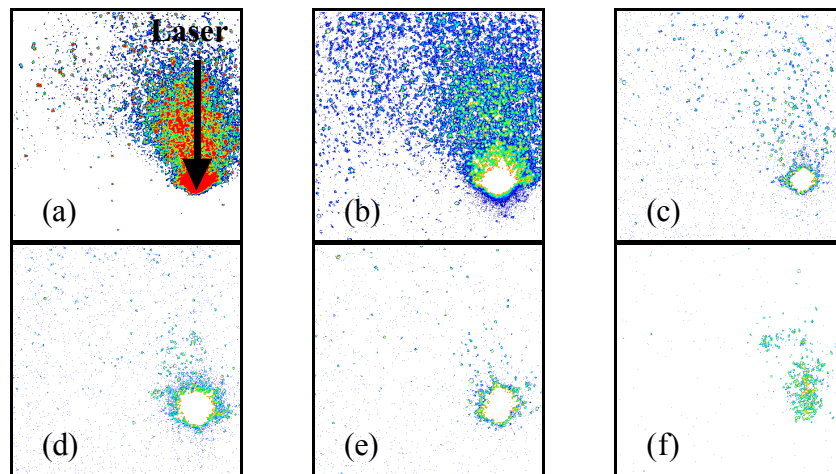


Figure 3: Temporally resolved images of the plasma plume created by femtosecond laser ablation (laser fluence of 2 J/cm^2) of a graphite target (size of each image : $8,9\text{ cm} \times 8,9\text{ cm}$) at different delays after the beginning of the laser pulse : (a) $5\text{ }\mu\text{s}$

4 THIN FILM CHARACTERIZATION

4.1 AFM

The surface morphology of the DLC films deposited at different fluences have been investigated by AFM. Figure 4 displays the AFM image of a film deposited on silicon at a laser fluence of $2,82\text{ J/cm}^2$ under vacuum. The particles ejected at large delays after the beginning of the laser pulse can be observed. However, this film appears to be very smooth with no large chunks, as can be observed in nanosecond pulsed laser deposition. The average roughness is about $10\text{ }\text{\AA}$, much lower than in nanosecond pulsed laser deposition. When looking at the influence of laser fluence, no strong dependence can be observed with the roughness of the film.

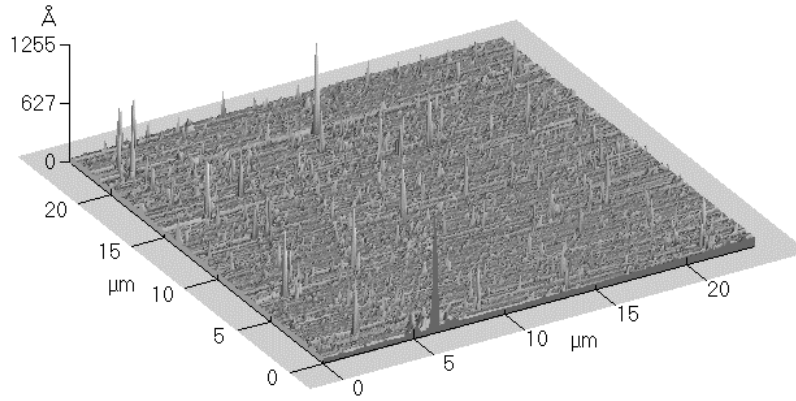


Figure 4 : AFM image of DLC film deposited by femtosecond pulsed laser deposition at a laser fluence of 2,82 J/cm².

4.2 Raman spectroscopy

Raman spectroscopy has been used to characterize the structure of the deposited materials. To reduce the effects of thermal population on the intensities of the different Raman vibration modes, we calculated the reduced Raman spectrum, by use of the following equation:

$$I_R(\omega) = \frac{I(\omega) \cdot \omega}{1 + \left[\exp \frac{\hbar \omega}{2\pi k T} - 1 \right]^{-1}}$$

where ω is the frequency of the Raman shift, $I(\omega)$ is the measured intensity of the Raman spectrum and the exponential term stands for Bose-Einstein distribution. The reduced Raman spectra of a sample deposited with a laser fluence of 2.82 J/cm² is presented in figure 5.

Two broad bands are observed at around 1340 and 1500 cm⁻¹ along with a sharper peak located at 1140 cm⁻¹. The rather noisy structure of the whole spectrum is due to the low power density used in these experiments to avoid changes in structure of the samples. The two features at around 1340 and 1500 cm⁻¹, known as the "D" and "G" bands respectively, arise from graphitic sp² bonding in disordered carbon²², as obtained in numerous works of DLC films deposition by nanosecond PLD⁵⁻⁹.

The 1140 cm⁻¹ Raman peak has previously been reported in carbon films deposited by use of various techniques but its attribution is still controversial. Several authors attributed this Raman vibration mode either to nanocrystalline diamond^{23,24} or to hexagonal diamond crystallite within an amorphous matrix²⁵. However, the shapes, widths and spectral positions of the Raman bands lying at around 1140 cm⁻¹ are different between the studies rendering difficult direct comparison. Moreover, Ferrari and Robertson²⁶ recently demonstrated that this attribution is not exact since the Raman shift does not remain constant when changing the laser excitation wavelength. They argue that this peak is rather due to transpolyacetylene segments fluorescence. However, our films are hydrogen-free and the width of the 1150 cm⁻¹ band they reported is much larger than in our case, which is rather characteristic of a fluorescence band than a Raman mode. To further rule out the possibility of a fluorescence process occurring in our samples, we carried out similar experiments as those depicted in the figure 5 under 514.5 nm excitation wavelength. The Raman spectrum obtained in this case revealed exactly the same structure as the spectrum obtained under 488 nm excitation, giving thus evidence that the 1140 cm⁻¹ band is due to a Raman scattering process. This Raman peak should thus be assigned in our case to nanocrystalline phase of diamond vibration mode.

Our results are consistent with those reported in the section 4.3 of this paper, dealing with the XPS analysis, which point out very stable carbon chemical bonds. Structures like DLC films containing nanocrystalline phase of diamond would possess high stability chemical bonds. These results may be also well correlated with characterization of our films by X Rays Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES), showing about 70 % of sp³ hybridization.

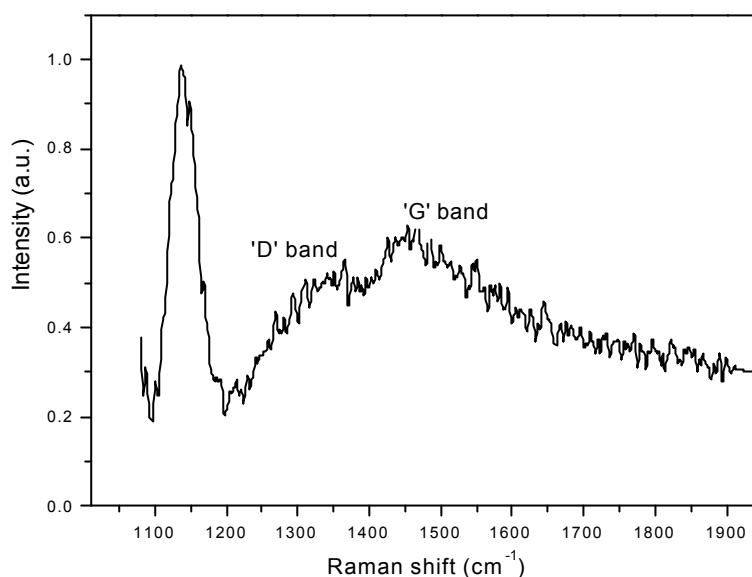


Figure 5: reduced Raman spectrum of DLC film deposited at a laser fluence of 2.82 J/cm^2 . The spectrum was obtained under 488 nm excitation wavelength and 5 mW laser power reaching the sample.

4.3 XPS analysis

Ex situ survey scan XPS spectra indicated the presence of carbon and oxygen in the deposited films. For the sample deposited at a laser fluence of 2.82 J/cm^2 , the oxygen percentage was around 4 – 6 at.%. After 2 min of ion etching, no oxygen has been detected, indicating that the film surface is contaminated by oxygen. This contamination is due to exposure of the sample to air before XPS characterization. We have already observed this type of surface contamination for various kinds of carbon films deposited by different deposition processes, with atomic percentages ranging between 2 and 10 %. Moreover, variable emission angle XPS results (from 0° to 85° with respect to the surface normal) showed that the oxygen emission signal comes from the top surface (1 – 2 nm) of the films.

Figure 6 shows the photoemission intensity of the C 1s core level spectra of the films deposited at a laser fluence of 2.82 J/cm^2 . The C 1s peak position is located at 284.6 eV. A small shoulder at higher binding energy can be observed on the spectra. This position of C 1s peak has been also encountered by Vandenbulcke in the case of diamond deposition. The stability of the film structure has been tested using ion etching. Cycles of 2 min etching followed by XPS analysis have been performed. The main result is that the XPS spectra remained unchanged after 4 hours of ion bombardment at 4 keV. Indeed, the shape and the binding energy position of the C 1s peak is found to be constant. This behavior is different from the one generally obtained for a pure graphite sample and for high sp^2 bonding carbon films: the shape of the C 1s peak is changed after ion erosion, the width is increased traducing the appearance of an amorphous phase¹¹.

Hence, in our case, the film structure is very stable under energetic ion bombardment. In particular the chemical bonds between carbon atoms are sufficiently strong to avoid any film structural change.

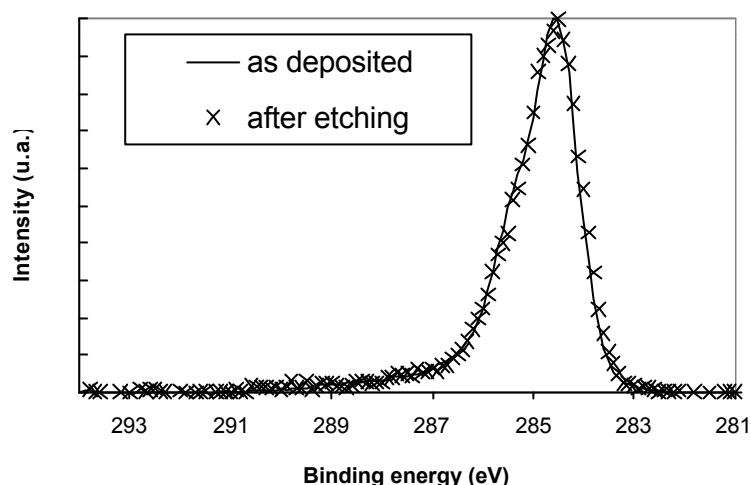


Figure 6 : C1s XPS spectrum of DLC film deposited at a laser fluence of 2,82 J/cm²: after deposition (line) and after four hours of argon ion etching (×)

5 CONCLUSION

The present work concerns femtosecond pulsed laser deposition of Diamond-Like Carbon thin films. Fast imaging of the plasma plume is achieved in order to access to the energy of the deposited species. Particulates affecting the quality of the film surface are both imaged in the plasma plume induced by femtosecond laser ablation and clearly shown on AFM images of the femtosecond deposited film surface, as observed in nanosecond PLD. However, the femtosecond PLD films appear to be very smooth, as compared to nanosecond laser deposited films. Some structural properties of the films are studied. Raman spectra of femtosecond deposited films exhibit an intense peak at 1140 cm⁻¹, which may be attributed to nanocrystalline or amorphous diamond. The film structure deduced from XPS analysis is very stable under energetic ion bombardment. These preliminary results show that femtosecond laser deposition may be a good way for the elaboration of DLC films with remarkable structure. Complementary characterizations as well as elaboration of other materials are under way.

ACKNOWLEDGEMENTS

The present study has been performed with the financial support of the Région Rhône-Alpes, the Conseil Général de la Loire (France) and the European Union (1997-1999 FEDER program). The authors acknowledge S. Reynaud for AFM experiments.

REFERENCES

1. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, D.B. Chrisey and C.K. Hubler eds, Naval Research Laboratory, Washington, DC 1994.
2. A.A. Voevodin, M.S. Donley, "Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review", *Surface and Coatings Technology* **82**, pp 199-213, 1996.
3. D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, "Pulsed Laser Deposition of diamond like carbon films", *Journal of Applied Physics* **71** (11), pp 5675-5684, 1992.
4. V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, G.E. Jellison, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, "Structure and optical properties of amorphous diamond films prepared by ArF laser ablation as a function of carbon ion kinetic energy", *Applied Physics Letters* **73**(18), pp 2591-2593, 1992.
5. M. Bonelli, A.P. Fioravanti, A. Miotello, P.M. Ossi, "Structural and mechanical properties of ta-C films grown by pulsed laser deposition", *Europhysics Letters* **50**(4), pp 501-506, 2000.

6. A.K. Sharma, R.J. Narayan, J. Narayan, K. Jagannadham, "Structural and tribological characteristics of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation", *Materials Science and Engineering* **B77**, pp 139-143, 2000.
7. K.S. Shim, S.M. Kim, S. Hyuck Bae, S. Yeol Lee, H.S. Jung, H.H. Park, "Fabrication and characterization of diamond-like carbon thin films by pulsed laser deposition", *Applied Surface Science* **154/155**, pp 482-484, 2000.
8. N. Matsuyama, K. Yukimura, T. Maruyama, "Amorphous diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition with application of pulsed negative bias voltage", *Journal of Applied Physics* **89**(3), pp1938-1941, 2001.
9. Q. Wei, J. Sankar, J. Narayan, "Structure and properties of novel functional diamond-like carbon coatings produced by laser ablation", *Surface and Coatings Technology* **146/147**, pp 250-257, 2001.
10. A.V. Rode, B. Luther-Davies, E.G. Gamaly, "Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part II: Experiments on laser deposition of amorphous carbon films", *Journal of Applied Physics* **85**(8), pp 4222-4230, 1999.
11. S. Rey, F. Antony, B. Prevot, E. Fogarassy, J.C. Arnault, J. Hommet, F. Le Normand, P. Boher, "Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation", *Applied Physics A : Materials Science and Processing* **71**, pp 433-439, 2000.
12. F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta, P.P. Pronko, " High intensity femtosecond laser deposition of diamond-like carbon thin films", *Journal of Applied Physics* **86**(4), pp 2281-2290, 1999.
13. P.S. Banks, L. Dinh, B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Komashko, A.M. Rubenchick, M.D. Perry, W. McLean, " Short pulse laser deposition of diamond-like carbon thin films", *Applied Physics A* **69**, pp S347-S353, 1999.
14. F. Garrelie, C. Jonin, E. Baubeau, E. Audouard, P. Laporte, A. Catherinot, C. Champeaux, "Femtosecond laser ablation of graphite: study of plasma plume and thin film deposition", *CLEO CFK5*, May 7-12 2000, 615.
15. M. Okoshi, S. Higuchi, M. Hanabusa, "Femtosecond laser ablation of frozen acetone for deposition of diamond-like carbon films", *Journal of Applied Physics* **86**(3), pp1768-1770, 1999.
16. D.S. Yao, J.R. Liu, L.G. Wang, C.X. Yu, R.J. Zhan, " Deposition of diamond-like carbon films with femtosecond KrF Laser Pulses", *Chinese Physics Letters* **17**(7), pp540-541, 2000.
17. B. Angleraud, F. Garrelie, F. Tetard, A. Catherinot, "Study of particles ejected after pulsed laser ablation of a graphite target", *Applied Surface Science* **138/139**, pp 507-511, 1999.
18. J.C.S. Kools, T.S. Baller, S.T. de Zwart and J. Dieleman, "Gas flow dynamics in laser ablation deposition", *Journal of Applied Physics* **71**(9), pp4547-4556, 1992.
19. J. Badziak, P. Parys, A.B. Vankov, J. Wolowski, E. Woryna, "Generation of fluxes of highly charged heavy ions from picosecond laser produced plasma", *Applied Physics Letters* **79** (11), pp 21-23, 2001.
20. P.A. VanRompay, M. Nantel, P.P. Pronko, "Pulse contrast effects on energy distributions of C1+ to C4+ ions for high intensity 100-fs laser ablation plasmas", *Applied Surface Science* **127-129**, pp 1023-1028, 1998.
21. F. Garrelie, A.S. Loir, C. Donnet, F. Rogemond, R. LeHarzic, M. Belin, E. Audouard, P. Laporte, " Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-Like carbon thin films for tribological applications", *Surface and Coatings Technology*, submitted.
22. R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, R.E. Shroder, "Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike films", *Journal of Vacuum Science and Technologies A* **6**(3), pp 1783-1787, 1988.
23. J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, R. Brenn, "Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating", *Journal of Applied Physics* **79** (3), pp 1416-1422, 1996.
24. T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, "Growth of nanocrystalline diamond films by biased enhanced microwave plasma chemical vapor deposition", *Diamond and Related Materials* **10**, pp 1592-1596, 2001.
25. S. R. P. Silva, G.A.J. Amaratunga, E.K.H. Salje, K.M. Knowles, "Evidence of hexagonal diamond in plasma deposited carbon films ", *Journal of Materials Science* **29**, pp 4962-4966, 1994.
26. A.C. Ferrari, J. Robertson, "Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond", *Physical Review B* **63**, pp 121405, 2001.
27. L. Vandenbulcke, D. Rats, M.I. De Barros, R. Benoit, R. Erre, P. Andreazza, "Two-step process for improved diamond deposition on titanium alloys at moderate temperature", *Applied Physics Letters* **72**(4), pp 501-503, 1998.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Applied Surface Science 208–209 (2003) 553–560

applied
surface science

www.elsevier.com/locate/apsusc

Study of plasma expansion induced by femtosecond pulsed laser ablation and deposition of diamond-like carbon films

A.-S. Loir^{a,*}, F. Garrelie^a, J.-L. Subtil^a, F. Goutaland^a, M. Belin^b, R. Le Harzic^a,
C. Donnet^a, Y. Ouerdane^a, F. Rogemond^a, P. Laporte^a

^aLaboratoire Traitement du Signal et Instrumentation, CNRS UMR 5516, Université Jean Monnet,
23 Rue du Docteur Paul Michelon, 42023 Saint-Etienne Cedex 02, France

^bLaboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, CNRS UMR 5513, Ecole Centrale de Lyon,
BP 163, 69134 Ecully Cedex, France

Abstract

Diamond-like carbon (DLC) films were deposited in high vacuum conditions at room temperature, by ablating graphite targets with femtosecond laser pulses. The structure of the films deposited onto silicon substrates were characterized by Raman spectroscopy and X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES). Films exhibit unusual structure, Raman spectra showing the presence of nanocrystalline diamond in amorphous matrix. Plasma plume was imaged by a gated ICCD camera in the UV-Visible range. The behavior of the plume shape as well as the kinetic energy of the particles are investigated. The behavior of the expansion dynamics of the plume and the properties of thin films are studied in order to determine the optimal growth conditions for femtosecond pulsed laser deposition of DLC films.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 81.15.Fg; 52.25.-b; 52.50.Jm; 61.10.Ht

Keywords: DLC; Pulsed laser deposition; Plasma

1. Introduction

For about 10 years, parallel to the numerous physical (PVD) and chemical (CVD) conventional vapor deposition techniques of thin films, pulsed laser deposition (PLD) has proven its efficiency as an alternative technique allowing the production of high quality films. A wide variety of materials is concerned, such as oxides, nanostructured materials or hard and wear resistant diamond-like carbon (DLC) coatings,

for example. DLC films have widespread applications such as optical windows, storage disks, biomedical coatings or micro-electromechanical devices (MEMs). Such depositions were first achieved by ablating the bulk material using excimer or YAG lasers, with nanosecond pulse duration [1]. For a few years, higher intensity values have been reached on the ablated surface with femtosecond lasers. In this case, the kinetic energy of the ejected particles is increased up to a few keV, which is much higher than in the nanosecond regime, and original properties of the coatings could be related to such a high value. Some of us have recently published a paper on the tribological behavior of DLC films which we elaborate by ablating graphite targets

* Corresponding author. Tel.: +33-4-77-48-51-78;
fax: +33-4-77-48-51-20.
E-mail address: anne.sophie.loir@univ-st-etienne.fr (A.-S. Loir).

with femtosecond laser [2,3]. Although the nanosecond PLD has been largely investigated, there is little in the current literature on the properties of the femtosecond PLD films or plasma [4–10]. In the present work, attention is first paid to the plasma expansion, the dynamics of which are analyzed following the luminescence of the ionized or excited particles, then to the microstructure of the films in terms of sp^2 to sp^3 carbon hybridization ratio by X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES), as much as in terms of their nanocrystalline or amorphous constitution using Raman spectroscopy.

2. Experimental set-up

Diamond-like carbon thin films were deposited onto silicon, at room temperature, by ablating high purity graphite target (99.997%). The femtosecond laser (Concerto, TCL) working at 800 nm, with an output energy per pulse of 1.5 mJ and a pulse duration of 150 fs at a repetition rate of 1 kHz, is focused with an incidence angle of 45° onto the target. Fluences studied in this paper are obtained by keeping constant the energy on the target surface and by changing the illuminated area size. Details of the experimental arrangement have been presented previously [2]. The dynamics of the expansion of the plasma plume induced by the laser irradiation of the target were studied. The velocities of the species reaching the surface of the substrate were determined through the images of the plume taken with an intensified charged-coupled device (ICCD) gated camera HAMAMATSU. The luminescence of the plume in the visible range (400–800 nm) and in the UV-Visible range (200–800 nm) was collected at various time delays after a single shot laser pulse. Several techniques were used to characterize the films as described in [2].

In order to access the structure of our films, we present here Raman characterizations and XANES spectra. The carbon hybridizations of the films were investigated by XANES performed at the Canadian Synchrotron Radiation Facility on the SGM beamline. The data were collected in the total electron yield mode by directly monitoring the sample current, and were normalized to the simultaneously recorded signal from a nickel mesh. The resolution is better than 0.2 eV at the carbon K-edge. Raman spectra were

acquired in the visible region using the 488 or 514 nm line of an argon laser. A laser output power of 60 mW was used resulting in an incident power on the sample of about 5 mW. The spectra have been collected through a Jobin-Yvon U1000 spectrometer and a cooled photomultiplier. A retrodiffusion configuration was used to get the highest signal to noise ratio.

3. Results and discussion

3.1. Plasma plume investigations

In order to measure the kinetic energies of the ablated species, and to access the spatial distribution of these species, we studied the expansion of the femtosecond laser-induced plasma plume. The light emitted from the excited and ionized species was detected by an ICCD camera. This kind of experiment has been widely used in nanosecond laser ablation [11], whereas, only Garrelie et al. [3,12] and Perrière et al. [7] done the same for femtosecond laser ablation. Time of flight (TOF) measurements of ions have already been used to point out the two components of the ionic species of the plume created by femtosecond laser pulses [4–6].

Plume images were recorded for a single shot exposure at different laser fluences and at different delays after the beginning of the laser pulse. Moreover, the CCD camera integrates the emission over the whole spectra range of the objective lens. Due to the preferential emission of ionic species in the UV range [13], two different objective lenses were used, one transmitting only in the visible range (400–800 nm), and the second one transmitting also in the UV range (200–800 nm), but with lower transmission values.

Fig. 1 shows the plume images recorded at a delay of 400 ns after the laser pulse. Two laser fluences (2.82 and 5.16 J/cm²) were investigated on the two different spectral ranges. One can note the different behavior of the plasma plume expansion with laser fluence. At this delay, and for these two fluence values, the emitted intensities differ strongly for the two investigated (UV or UV-Visible) ranges. For the higher fluence value, the emission occurs principally in the UV range (by comparison of Fig. 1c and d). As expected, due to the lack of excited species lines in the UV range, one can

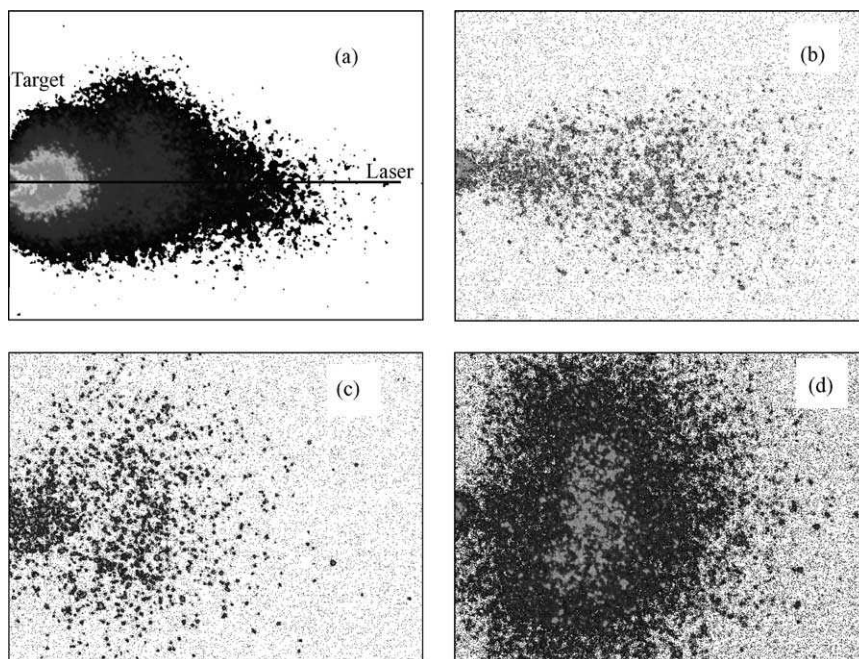


Fig. 1. Images of the plasma plume induced by femtosecond laser ablation of a graphite target, at a delay of 400 ns after the laser pulse (exposure time of 35 ns) for a laser fluence of 2.82 J/cm^2 (a and b) and 5.16 J/cm^2 (c and d) and from the emission in the visible range (a and c) and UV-Visible range (b and d). Size of each image: $5.6 \text{ cm} \times 4.2 \text{ cm}$.

conclude that the higher the fluence, the higher the ionization rate in the plume. When looking at shorter delays (not shown here) the emission occurs in the UV range for both fluences. Whatever the laser fluence value, the higher energy component of the plume seems to be related to ions. Quantitative detection of ions and neutrals in the plasma using spectrally resolved imaging will be the main interest.

In order to access quantitative informations on the plume dynamics, we report in Fig. 2, the velocities deduced from intensity measurements at different levels from the full scale intensity on the images. First, for large delays, practically constant velocities have been derived whatever the intensity threshold or the fluence. This behavior, already observed in nanosecond laser ablation looks like a “collision-free” expansion [14]. The half-width intensity front expands with a velocity which is 1.5 times as great as the maximum intensity emission, with no variation between the two fluences, leading to the conclusion that the structure of the plasma plume is similar in both cases. When looking at values obtained at the different fluences, one can observe that the velocities deduced

for the lower fluence are greater than those deduced for the higher fluence. However, let us recall the poor transmission values of the objective and the possible influence of the laser spot size variation [10]. Then, some species of the plume may be undetected, leading to these surprising results. In the same way, Perrière et al. [7] do not observe the two components of the energetic distribution in their images, whereas, Qian et al. [4] pointed out a few years ago these two components for the ionic species. The kinetic energy distribution of emitting species was recorded at a delay of 400 ns after the laser pulse from intensity measurements at different distances from the target surface. These profiles are reported in Fig. 3 for the two laser fluences. One can clearly note the two peaks in the distribution obtained for the visible emission range at the lower fluence value. The energies of these two peaks are a few tens and a few hundreds of eV, respectively. A third energy component is ejected at large delays after the laser pulse [3]. The higher energy peak ($\sim 150 \text{ eV}$) at this fluence may be correlated with the peak observed in the distribution at higher fluence. The investigation of these curves for

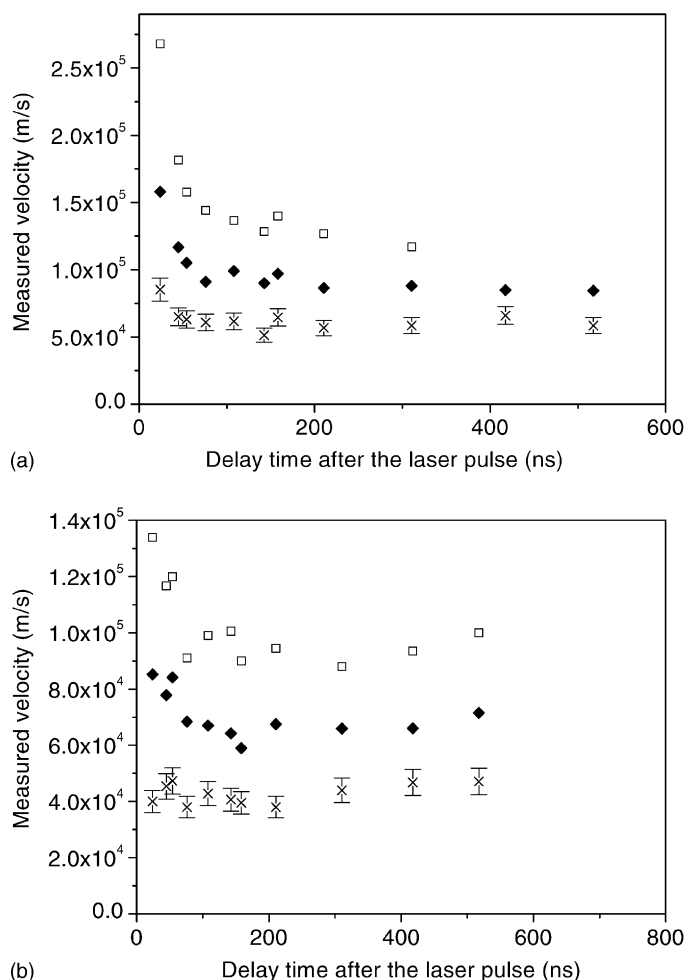


Fig. 2. Velocities of the emitted species (UV-Visible range) vs. expansion time for a laser fluence of 2.82 J/cm² (a) and 5.16 J/cm² (b) and for different intensity threshold: (x) maximum intensity; (◆) front with half-width intensity; (□) front at 10% of maximum intensity.

the two spectral ranges is the main interest and is in progress.

3.2. Thin film characterizations by Raman spectroscopy and XANES

The surface morphology of the DLC films deposited at different fluences, as well as, internal stress, mechanical properties and tribological behavior have been presented previously [2] and are recalled in Table 1. Raman and XANES spectroscopies are two complementary techniques for the investigation of the film structure and composition. Raman is widely used to obtain the detailed bonding structure of DLCs [15]

whereas XANES allows to determine the carbon hybridization distribution with higher spectral energy resolution and less film degradation compared to electron energy loss spectroscopy (EELS) [16]. Figs. 4 and 5 show, respectively, the Raman and XANES spectra related to a selection of deposited films. In Fig. 4, related to the film deposited at a laser fluence of 2.82 J/cm² (sample B), two broad bands are observed around 1340 and 1500 cm⁻¹ along with a sharper peak located at 1140 cm⁻¹. The somewhat noisy structure of the whole spectrum is due to the low power density used in these experiments to avoid changes in the structure of the samples. The “D” and “G” bands, lying around 1340 and 1500 cm⁻¹,

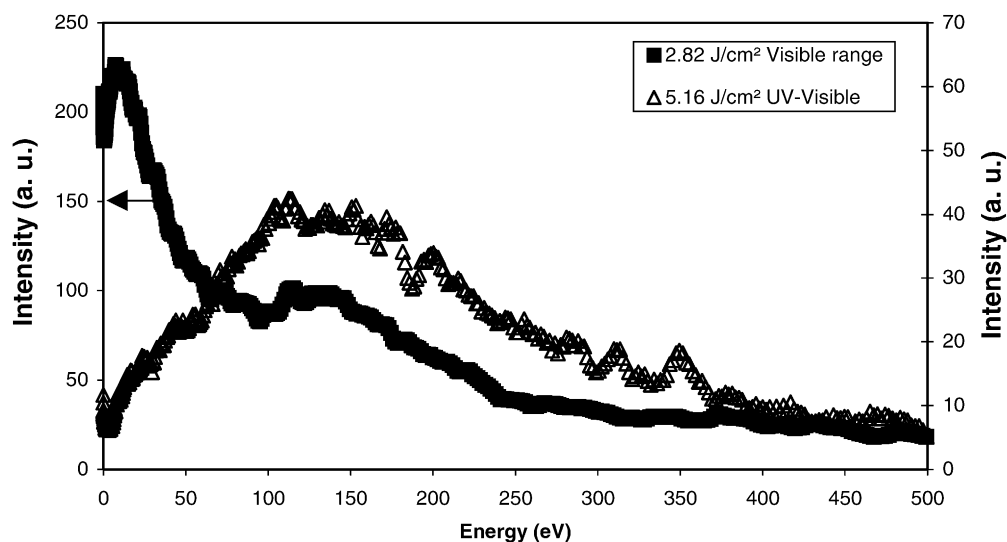


Fig. 3. Energy distributions of the emitted species at a delay of 400 ns after the laser pulse and for the two fluences (2.82 J/cm^2 in the visible range and 5.16 J/cm^2 in the UV-Visible range).

respectively, arise from graphitic sp^2 bonding in disordered carbon, as obtained in numerous works on DLC films deposited by nanosecond PLD [17]. The 1140 cm^{-1} Raman peak has been previously reported in carbon films deposited by various techniques, but its attribution is still controversial. Several authors have attributed this Raman vibration mode either to nanocrystalline diamond [18,19] or to hexagonal diamond crystallite within an amorphous matrix [20]. However, the shapes, widths and spectral positions of the Raman bands lying near 1140 cm^{-1} are different between the studies mentioned previously, rendering difficult direct comparison. Moreover, it has been recently suggested that this attribution may not be exact since the Raman shift does not remain constant when changing the laser excitation wavelength [21]. The authors argue that this peak is due rather to a transpolyacetylene segments fluorescence. However, the films described here are hydrogen-free and the

1150 cm^{-1} bandwidth reported is much larger than in the present case, which is more characteristic of a fluorescence band than of a Raman mode. To further rule out the possibility of a fluorescence process, a second Raman experiment was carried out with an excitation wavelength of 514.5 nm . The Raman spectrum obtained in this case revealed exactly the same structure as the spectrum obtained with an excitation at 488 nm , giving the evidence that the 1140 cm^{-1} band is due to a Raman scattering process. This Raman peak should thus be assigned in the present case to a nanocrystalline phase of diamond vibration mode. The Raman spectra related to the lower fluence (1.35 J/cm^2 , sample A) and to the higher fluence (5.18 J/cm^2 , sample C) both exhibit similar features. The XANES spectra corresponding to the transitions at the carbon K-edge are depicted in Fig. 5, as a function of the laser fluence. The spectra of graphite and synthetic diamond recorded in the same experimental conditions are also

Table 1
Characteristics and properties of the selected films

Sample	Fluence (J/cm^2)	Spot area ($\times 10^{-4} \text{ cm}^2$)	Thickness (nm)	sp^3 content (%)	Hardness (GPa)	Young's modulus (GPa)	Residual stress (GPa)	Friction coefficient
A	1.35	2.51	250–300	71	20 ± 2.3	240 ± 29	–0.81	0.1–0.2
B	2.82	4.61	120–150	73	25 ± 2.5	260 ± 10	–1.85	0.1–0.2
C	5.18	9.63	85–95	70	18 ± 1.3	210 ± 13	–2.83	0.1–0.2

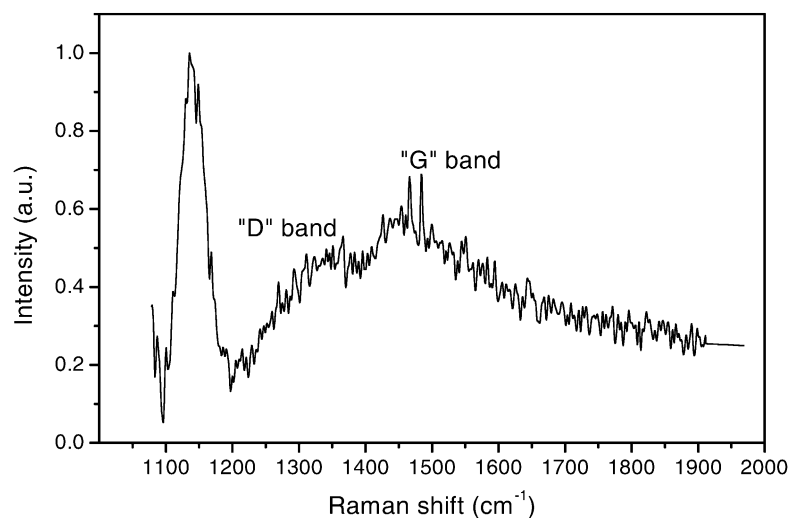


Fig. 4. Raman spectrum of the DLC film deposited at a laser fluence of 2.82 J/cm^2 , showing the well-known “D” and “G” bands and a sharper peak located at 1140 cm^{-1} .

plotted in the same figure. The fine structure of the carbon K-edge, which appears to be a mixture of different features, was carefully investigated. The spectra exhibit five distinct contributions at 284.7, 286.4, 287.3, 288.4 and 289.4 eV, respectively, whatever the laser fluence. The peak at 284.7 eV can be attributed to

the $1s \rightarrow \pi^*$ transition, even if it appears slightly below the peak corresponding to this transition in graphite. Such a shift compared to the graphitic reference has already been observed by others [22]. The two consecutive peaks at higher photon energies can be also attributed to $1s \rightarrow \pi^*$ transitions, described as excitonic

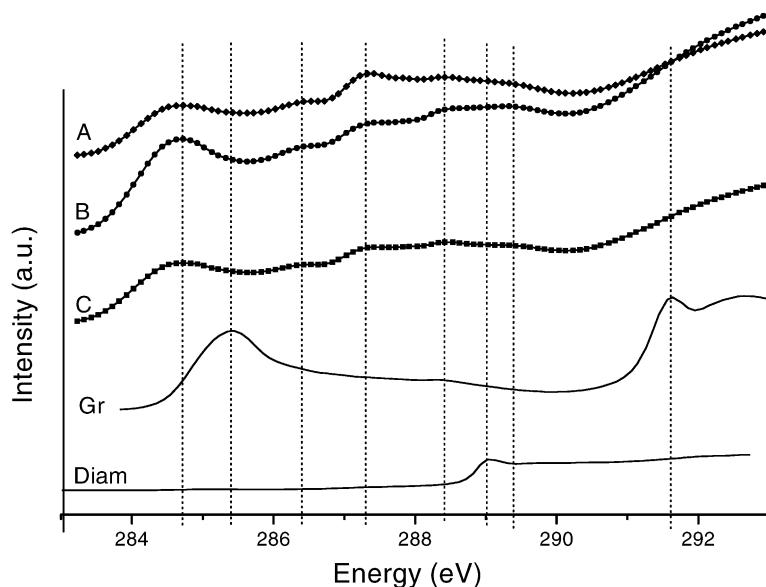


Fig. 5. C 1s K-edge XANES spectra of the DLC films deposited with a laser fluence of: (A) 1.35 J/cm^2 ; (B) 2.82 J/cm^2 ; (C) 5.18 J/cm^2 . Reference spectra for graphite (Gr) and diamond (Diam).

resonances for films containing hydrogen [23] or other elements such as B or N [24,25]. However, these elements should not be present in our films and this point remains unclear. The somewhat complex feature which was observed may thus be attributed to a mixture of different forms of molecular structure in the femtosecond PLD films, without further accurate interpretation currently available. The two last peaks are very close to each other (less than 0.4 eV) of the $1s \rightarrow \sigma^*$ peak of synthetic diamond, whose absorption edge appears at 289.0 eV. A precise comparison between the three DLC samples indicates that the respective contribution of each peak depends very little on the laser fluence. An estimation of the $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ ratio may be deduced from the spectra, according to the method proposed by Pappas et al. [26]. Results are depicted in Table 1. The films have a predominant sp^3 hybridization (70–73%) and the slight differences in the hybridization from one film to the other are not significant from our point of view. The rather high sp^3 content deduced from XANES experiments is consistent with the presence of a nanocrystallized diamond phase deduced from Raman investigations. Garrelie et al. [2] showed that these DLC films obtained by femtosecond PLD exhibit a promising tribological behavior, with friction coefficient in the 0.1–0.2 range over long sliding periods in ambient air, under high mechanical contact pressure (in the GPa range). A wear coefficient of $1.6 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N m})$ of the DLC film deposited at 2.82 J/cm^2 , when sliding against an uncoated steel ball, demonstrates a high wear resistance.

4. Conclusion

The plasma plume and some structural properties of DLC thin films deposited by a femtosecond PLD process have been investigated. The analysis of the dynamics of the emitted species of the plasma plume in UV and visible ranges shows the existence of three components with different behavior. Raman spectroscopy reveals a diamond nanocrystalline phase in an amorphous matrix, in agreement with a 70% sp^3 hybridization ratio deduced from XANES spectroscopy. Detailed investigations of the plasma plume are needed to determine the neutral and ion behavior in order to optimize the properties of DLC films for tribological applications in other words to control the deposition

process. From the preliminary tribological tests, femtosecond PLD appears to be a promising technique to achieve high tribological performances on ta-C films.

Acknowledgements

The present study was supported by the Région Rhône-Alpes, the Conseil Général de la Loire (France) and the European Union (1997–1999 FEDER program). The authors acknowledge M. Kasrai (CSRF, Wisconsin-Madison) for XANES experiments.

References

- [1] D.B. Chrisey, C.K. Hubler (Eds.), *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Naval Research Laboratory, Washington, DC, 1994.
- [2] F. Garrelie, A.-S. Loir, C. Donnet, F. Rogemond, R. Le Harzic, M. Belin, E. Audouard, P. Laporte, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 306.
- [3] F. Garrelie, A.-S. Loir, F. Goutaland, C. Donnet, R. Le Harzic, B. Angleraud, Y. Ouerdane, P. Laporte, *Diamond-like carbon deposited by femtosecond pulsed laser ablation: evidence of nanocrystalline diamond*, *SPIE Proc.* 4760 (2002) 301.
- [4] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta, P.P. Pronko, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2281.
- [5] P.S. Banks, L. Dinh, B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Komashko, A.M. Rubenchick, M.D. Perry, W. McLean, *Appl. Phys. A* 69 (1999) S347.
- [6] S. Amoroso, X. Wang, C. Altucci, C. de Lisio, M. Armenante, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 358–363.
- [7] J. Perrière, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J.C. Loulergue, J. Etchepare, *J. Appl. Phys.* 91 (2) (2002) 690.
- [8] M. Ye, C.P. Grigoropoulos, *J. Appl. Phys.* 89 (9) (2001) 5183.
- [9] Z. Zhang, P. VanRompay, J.A. Nees, R. Clarke, X. Pan, P.P. Pronko, *Appl. Surf. Sci.* 154–155 (2000) 165.
- [10] H. Köster, K. Mann, *Appl. Surf. Sci.* 109–110 (1997) 428.
- [11] D.B. Geohegan, *Appl. Phys. Lett.* 62 (13) (1992) 1463.
- [12] F. Garrelie, C. Jonin, E. Baubeau, E. Audouard, P. Laporte, A. Catherinot, C. Champeaux, *Femtosecond Laser Ablation of Graphite: Study of the Plasma Plume and Thin Films Deposition*, *CLEO CFK5*, 7–12 May 2000, 615.
- [13] A.R. Striganov, N.S. Sventitskii, in: *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, IFI/Plenum Press, New York, 1968.
- [14] J.C.S. Kools, T.S. Baller, S.T. de Zwart, J. Dieleman, *J. Appl. Phys.* 71 (9) (1992) 4547.
- [15] A.C. Ferrari, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 1053.
- [16] T.W. Capehart, T.A. Perry, C.B. Beetz, D.N. Belton, G.B. Fisher, C.E. Beall, B.N. Yates, J.W. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 957.

- [17] Q. Wei, J. Sankar, J. Narayan, *Surf. Coat. Technol.* 146–147 (2001) 250.
- [18] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, R. Brenn, *J. Appl. Phys.* 79 (3) (1996) 1416.
- [19] T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1592.
- [20] S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, E.K.H. Salje, K.M. Knowles, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 4962.
- [21] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 121405.
- [22] S. Bhattacharyya, M. Lübke, P.R. Bressler, D.R.T. Zahn, F. Richter, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 8.
- [23] F.L. Coffman, R. Cao, P.A. Pianetta, S. Kapoor, M. Kelly, L.J. Terminello, *Appl. Phys. Lett.* 69 (4) (1996) 568.
- [24] R. Gago, I. Jimenez, T. Sajavaara, E. Rauhala, J.M. Albella, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1165.
- [25] J.C. Sanchez-Lopez, C. Donnet, F. Lefèbvre, C. Fernandez-Ramos, A. Fernandez, *J. Appl. Phys.* 90 (2) (2001) 675.
- [26] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* 71 (11) (1992) 5675.



Deposition of tetrahedral diamond-like carbon thin films by femtosecond laser ablation for applications of hip joints

A.-S. Loir^{a,*}, F. Garrelie^a, C. Donnet^a, M. Belin^b, B. Forest^c, F. Rogemond^a, P. Laporte^a

^aLaboratoire Traitement du Signal et Instrumentation, CNRS UMR 5516, Université Jean Monnet, 10 Rue Barrouin, Bâtiment F, 42000 Saint-Etienne, France

^bLaboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, CNRS UMR 5513, Ecole Centrale de Lyon, BP 163, 69134 Ecully Cedex, France

^cCentre Science des Matériaux et des Structures, CNRS URA 84, Département Mécanique Physique et Interfaces, Ecole Nationale Supérieure des Mines, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex, France

Abstract

Tetrahedral diamond-like carbon films (ta-C) were deposited by femtosecond pulsed laser deposition (PLD) on various substrates, including 316L stainless steel and ultra high molecular weight polyethylene, in perspective to extend the wear resistance of materials used in hip joints. Usually films are deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition or by PLD, principally performed with laser pulse duration in the nanosecond range. In the present study, DLC films were deposited by femtosecond laser ablation in high vacuum conditions at room temperature. The 800 nm, 150 fs laser pulses are generated by a mode-locked Ti:Sapphire laser, including an amplification stage. The fluence ranges from 1 to 6 J/cm². Sputter cleaning of the substrates in an argon atmosphere prior carbon deposition was widely investigated; the adhesion of the films onto the stainless steel substrates was then considerably enhanced by removing the contamination and oxidized top-coats. The adhesion properties of films deposited in various conditions on 316L stainless steel substrates were studied by tensile tests. The films exhibit high wear resistance (in the 10⁻⁸ mm³ N⁻¹ m⁻¹ range) with moderate hardness (in the 20–30 GPa range), which may be favorable for the accommodation motion between contacting surfaces in a hip joint. The capacity of these films to satisfy the biomedical demand is discussed. © 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Diamond-like carbon (DLC); Pulsed laser deposition (PLD); 316L Stainless steel; Hip joints

1. Introduction

Tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films are characterized by high wear resistance, low friction coefficients, chemical inertness and high-corrosion resistance. These properties make the films good candidates as biocompatible coatings for biomedical devices and tools. A variety of medical devices, such as hip and knee joints, coronary stents, heart valves, intraocular lenses are implanted in the human body. In order to accomplish their function, the implants should prevent infections and uncontrolled cell growth, maintain their integrity inside the body, and avoid formation of debris. Hip and knee implants are exposed to sliding motion, which can cause wear of the contacting surfaces. Concerning hip implants, the acetabular cup (socket) is usually made of

ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and the femoral head is made of metallic alloys (stainless steel or CoCr) or ceramics (Al₂O₃ or ZrO₂). A thick polyethylene cup can act as a shock absorber and metals are a good choice for the supporting material of the hip implant because of their high tensile and fatigue strengths. Stainless steel is the oldest hip implant material but it has been mostly replaced because it has a higher coefficient of friction with polyethylene and thus the wear of the plastic acetabular cup is faster than with the other candidates [1]. The aseptic loosening of the fixation, which can be caused by the osteolysis, is one of the main causes of failures of the joint implants. Protective coatings such as diamond-like carbon (DLC) thin films can reduce corrosion and wear, and may prevent or alleviate the problems described above and extend the lifetime of implants to the benefit of the patients. When used on the ball of the hip joint, DLC can reduce the wear of the polyethylene cup by a factor of 10–600 [1]. Even the lower limit improvement can

*Corresponding author. Tel.: +33-4-7791-5803; fax: +33-4-7791-5781.

E-mail address: anne.sophie.loir@univ-st-etienne.fr (A.-S. Loir).

be crucial. DLC coatings appear to be a good candidate for such purposes and its use for protecting implants was suggested already in the early 1990s [2].

Pulsed laser deposition (PLD) has proved to be an effective technique for the deposition of a wide variety of thin film materials, extending from DLC to oxides or nanostructured materials [3–5]. The interest in deposition of DLC by PLD stems from the fact that unhydrogenated DLC films with high purity can be obtained with a predominance of sp^3 hybridization (diamond) at low deposition temperature. Good mechanical properties, with hardness values ranging between 20 and 70 GPa have been obtained with PLD films [3,6].

The objective of the present work is to optimize DLC coatings being able to fulfill the demand of protective coatings in the biomedical field. Today there is no agreement in that field for a specific DLC composition and many works are in progress. We propose to explore the potential of DLC films deposited on biocompatible materials by femtosecond pulsed laser deposition, which is rather emerging process allowing to deposit adherent DLC films in the room temperature range on various biocompatible materials. For such applications, the advantages of femtosecond pulsed laser deposition compared to nanosecond one (higher power density values, very smooth surface films, etc.) have been detailed by some of us in recent papers [7,8]. The present paper is based on previous works dedicated to the DLC characterization [8,9], which will be shortly summarized. The optimization of adherence on biocompatible substrates, together with deposition on larger areas than the conventional square centimeter range usually investigated in basic coating studies, will be highlighted.

2. Experimental set-up

Diamond-like carbon films were deposited onto (100) p-type silicon, 316L stainless steel and polyethylene, at room temperature, using a mode-locked Ti:sapphire laser. The experimental arrangement used in the present study has been presented previously [8,9]. The femtosecond laser (Concerto, BMI/TCL) works at 800 nm, with an output energy per pulse of 1.5 mJ at a repetition rate of 1 kHz and a pulse duration of 150 fs measured by an autocorrelator. The laser beam is focused with an incidence angle of 45° onto a high purity graphite target (99.997%), rotating at 32 rev./min, to a spot of approximately 200 μm in diameter. Laser fluences studied in this paper (in the range $1\text{--}6\text{ J cm}^{-2}$) are obtained by keeping the laser beam energy constant on the target surface and by changing the illuminated area size. As the films are deposited under vacuum conditions, the laser fluence may be ascribed as the main parameter process and should strongly influence the adhesion and the structure of the films. The deposition rate, which in turn depends on the laser fluence, has been previously

quantified in the range of 17–60 nm per min [8,9] over the laser fluence range studied here.

In order to enhance the adhesion of the deposited film onto biocompatible stainless steel substrates, sputter cleaning of the substrates in an argon atmosphere prior to deposition is investigated. The experimental set-up of plasma sputtering is depicted in Fig. 1. An advanced energy (Pinnacle™ Plus+) pulsed direct current power supply is used and can provide up to 5 kW over the 325 to 650 V DC range with a maximum current of 15.5 A, depending on the output regulation selected. An inverter section converts DC to high-frequency voltage by alternating the current through switching transistors. This supply is employed either as a current source of 0.25 A with a reverse time of 2 μs or as a voltage source of 650 V with a reverse time of 4 μs . A frequency of pulsing of 120 kHz is chosen in each case. The mean powers are, respectively, approximately 165 W with a high-frequency voltage of 657 V and 213 W with a current of 0.33 A. The diamond-like carbon films are then deposited during 5 min.

In order to characterize the wear resistance of coatings to be used in hip joints (diameter of 22.2 mm), deposition onto silicon substrates of large area (approx. 20 cm^2) is investigated.

After deposition, film thickness and roughness are estimated by profilometer measurements and atomic force microscopy (AFM). Determination of film stresses is also performed using the Stoney equation [10]. Other characterizations are performed and are detailed in previous papers [8,9]. They include X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES), Raman spectroscopy (acquisition in the visible region using the 488 and 514 nm lines of an argon laser) and nanoindentation experiments.

The adhesion properties on 316L stainless steel substrates are investigated by tensile tests for various deposition conditions. The adhesion measurement process carried out in the present study is based on the specifications of the French NF S 94-072, November 1998 standard that applies for adhesion measurements of Ca–P coatings in biomedical applications by means of a tensile test. The planar surface of an AISI 316L cylindrical plot, diameter 15 mm, is polished to $R_a=20$ nm (in agreement with the roughness specifications of sliding surfaces for joints) and then covered with a DLC coating. The planar surface of another AISI 316L cylindrical plot, diameter 15 mm, is sand-blasted with aluminum oxide particles of 60 μm diameter and, then stuck to the first plot with Eponal 317 glue (Elf Atochem Corporation). Sticking is performed during 48 h before the tensile test with a compressive force of 100 N between the two plots during the first 24 h. Tensile tests are performed on these two plots coupled with on a Dartec tensile machine at 3 mm/min; tensile stress at breaking down is used as the measurement of adhesion.

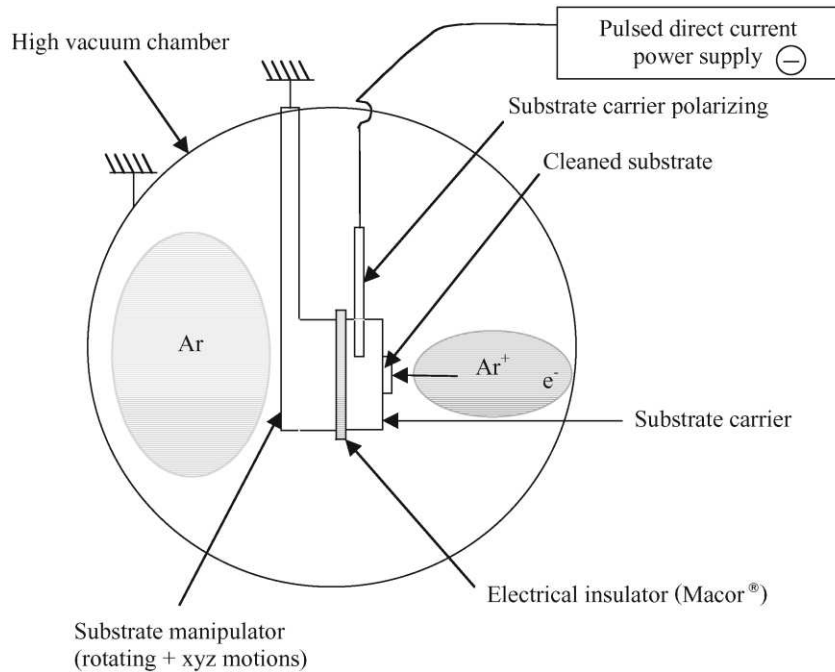


Fig. 1. Schematic view of the device of the sputter cleaning of 316L substrates.

Three tests are made for each deposition conditions. The breaking position is recorded, giving information on the adhesion mechanism: breaking at DLC coating-polished AISI 316L interface gives a good adhesion measurement of the coating, whereas breakings inside the glue or at other interfaces give minor values of adhesion between DLC coating and AISI 316L.

3. Results and discussion

3.1. Summary of the films characterization

DLC films have been deposited onto (100) p-type silicon substrates of rather small areas (square centimeter range). Some properties of these films have already been investigated [8], as summarized in Table 1. As shown, an estimation of the $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ ratio has been deduced from XANES, according to the method proposed by Pappas et al. [11]. Whatever the fluence, the films present a predominant sp^3 hybridization of approximately 70%. Moreover, films deposited using the three different laser fluences exhibit compressive

stress, which progressively increase from -0.81 GPa for the lowest fluence, to -2.83 GPa for the highest one. These compressive stresses are rather low for DLC films and the use of femtosecond laser pulses has been correlated to these moderate values compared to nanosecond laser ablation [8]. The mechanical properties have been studied by nanoindentation as a function of indentation depth for the three laser fluences. Results are summarized in Table 1. A hardness (H) and a Young's modulus (E) of 25 GPa and 260 GPa, respectively, are obtained for the intermediate value of laser energy density (2.8 J cm^{-2}). These results are in agreement with the already published dependence between hardness and sp^3 content related to ta-C films, as summarized by Shi et al. [12] showing for instance a nanohardness of approximately 23 GPa in ta-C films with 70% sp^3 deposited by filtered cathodic vacuum arc technique. These films exhibit a promising tribological behavior, with friction coefficient in the 0.1–0.2 range over long sliding periods in ambient air, under high mechanical contact pressure (in the GPa range). DLC

Table 1
Characteristics and properties of DLC films deposited on silicon substrates [5]

Sample	Fluence (J/cm ²)	Thickness (nm)	sp^3 content (%)	Hardness (GPa)	Young's modulus (GPa)	Residual stress (GPa)	Friction coefficient
A	1.3	250–300	71	20 ± 2	240 ± 29	-0.81	0.1–0.2
B	2.8	120–150	73	25 ± 2	260 ± 10	-1.85	0.1–0.2
C	5.2	85–95	70	18 ± 1	210 ± 13	-2.83	0.1–0.2

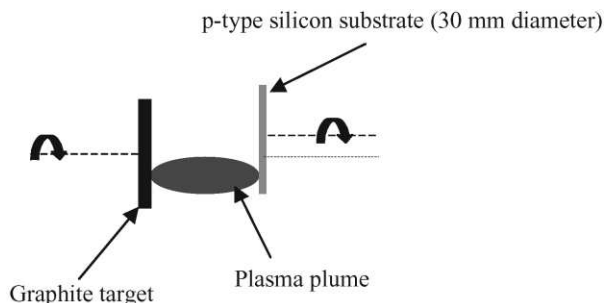


Fig. 2. Representation of the process for the deposition on planar silicon substrates of 30 mm in diameter.

films demonstrate a high wear resistance when sliding against an uncoated steel ball. Whatever the three laser fluences, wear coefficients were found to be approximately $10^{-8} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ [8]. Visible Raman spectroscopy has been used by some of us to characterize the structure of the deposited materials [9]. We obtained the two features at approximately 1340 and 1500 cm^{-1} , known as the “D” and “G” bands, respectively, and related to sp^2 graphitic bonding in disordered carbon [13], as widely observed in other DLC films deposited by nanosecond PLD [14–18]. A sharper peak located at 1140 cm^{-1} were also observed and should tentatively be assigned to a vibration mode of nanocrystalline diamond phase [9,19,20].

Pulsed laser deposition enables thin film elaboration onto various substrates, as for example plastic ones, because the sample remains steady at room temperature during the process. DLC thin films have previously been deposited onto ultra high molecular weight polyethylene substrates at different laser fluences. DLC coatings appear to adhere to the samples whatever the fluence. Thick polyethylene cups are commonly implanted in the human body with large raw ridges present on the inner surface. Any characterizations can be performed on these substrates because of these raw ridges.

These results confirm the promising properties of such ta-C films. In order to improve the wear resistance of materials used in hip joints, we have investigated both carbon deposition onto larger substrate areas compatible with hip prosthesis size and deposition onto cleaned stainless steel substrates.

3.2. Large area deposition

In order to deposit homogeneous ta-C films on a 22.2 mm diameter hemispherical surface (femoral head), which corresponds to the smallest dimension used in replacement joints, we examined the possibility to deposit films with a homogeneous and reproducible thickness on the whole surface of plane silicon substrates of 30 mm in diameter. The configuration of growth conditions is reported in Fig. 2. The carbon depositions

onto larger area substrates were performed by rotating the substrate in an out of axis position of approximately 2 cm with regard to the target rotation axis. The film deposition is performed on samples which are drawn back approximately 2 cm compared to the position in conditions of deposition onto rather small silicon substrates. The rotation rate of the substrate is about the same as the target one. The films have been deposited using three different laser energy densities (1.3 J cm^{-2} , 2.8 J cm^{-2} and 5.0 J cm^{-2}) during 30 min. The thickness homogeneity of each deposited film was measured by profilometry by a mesh technique. This stage is essential for controlling the process because the deposited material can show either an overlapping or a digging to the center of the substrate. The measured thickness over large area samples is represented in Fig. 3. We deposited homogeneous films onto silicon samples of 30-mm diameter with a standard deviation of approximately 10%. The control of mechanical properties of these films is under way.

3.3. Deposition on stainless steel substrates with enhancement of adhesion

In the field of biomedical applications, and particularly for articular prosthesis, the adhesion of the coating is of crucial importance. Whatever the deposition process, DLC thin films elaborated on 316L stainless steel substrates have a very weak adhesion [21–24]. In order to enhance this poor adhesion of DLC coatings on 316L stainless steel substrates, we have performed sputter cleaning of the substrates prior to deposition. This study was performed on rather small 316L stainless steel pieces ($\approx 175 \text{ mm}^2$) because of the tensile tests carried out on an AISI 316L cylindrical plot of 15 mm in

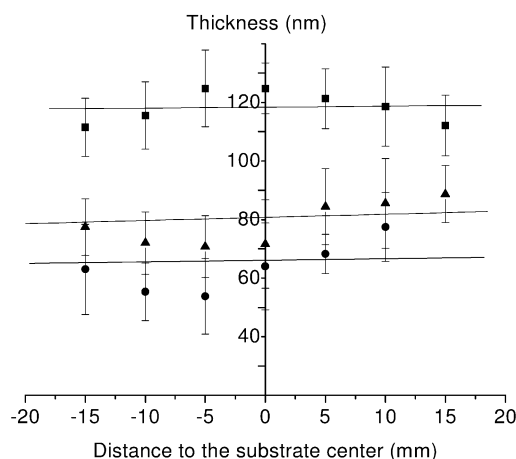


Fig. 3. Measured thickness of diamond-like carbon films deposited with a laser fluence of (■) 1.6 J cm^{-2} , (▲) 2.8 J cm^{-2} and (●) 5.0 J cm^{-2} as a function of the distance to the silicon substrate center. Vertical bars indicate standard deviation.

Table 2

Adhesion of DLC thin films deposited onto stainless steel substrates without (Lots D, E and F) and with previous etching (Lots G, H and I)

Lot	Fluence (J cm ⁻²)	Thickness (nm)	Average adhesion force (MPa)	Standard deviation (MPa)	Mechanism of rupture
D	1.3	150	–	–	No adhesion of the thin film
G	1.3	150	> 44.3	1.3	Cohesive (glue)
E	2.8	110	29.9	6.5	Adhesive (DLC film/substrate)
H	2.8	110	> 47.5	1.9	Cohesive (glue)
F	4.2	110	18.9	1.6	Adhesive (DLC film/substrate)
I	4.2	90	> 48.9	1.9	Cohesive (glue)

diameter. This cleaning process consists in removing the contamination and oxidized top-coats of materials by creating precursor species in a plasma phase. The substrates are etched, in our case, by bombardment with argon ions. We used a pressure level of 1.5 Pa and an etching time of 5 min prior to deposition. The thickness of the etched layer and the rugosity R_a of the substrate after etching were measured by profilometry and were found to be, respectively, 0.01 μm and 20 nm. This latest value is totally compatible with the specifications of the French ISO 7206-2:1996 standard applied to the rugosity for articular surfaces of biomedical applications which authorizes 50 nm for the rugosity of metallic friction surface area. After deposition of DLC on these cleaned substrates, the adhesion properties of DLC thin films were measured by tensile tests and compared to those of carbon coatings without preliminary etching. The results are summarized in Table 2. Films deposited at a fluence of 1.3 J cm⁻² onto ‘as introduced’ substrates failed in adherence properties. As recently shown by Morshed et al. [21,25], sputter cleaning prior to deposition enhances the film adhesion considerably. For example, in our case, the adhesion of carbon films deposited at laser fluences of 2.8 and 4.2 J cm⁻² without previous cleaning of the substrate is approximately 25 MPa. When bombardment by argon species is performed, adhesion values increase by almost 100% (approx. 50 MPa). Furthermore the coating elaborated at a fluence of 1.3 J cm⁻² became adherent when the substrate was prepared in situ by sputter cleaning. The averaged value obtained for the three films is approximately 50 MPa and represents a cohesive rupture of the glue used in experiments. Then the adhesion force of coatings is greater than these values because breaking takes place inside the glue. Considering that the objective of the present study is to explore the potentialities of femtosecond PLD for the deposition of DLC onto femoral head of hip prosthesis (in order to reduce wear and extend the life time of implants to the benefit of the patients), these results are encouraging in the development of the deposition process.

4. Conclusion

The deposition of DLC thin films on larger areas than the conventional square centimeter range usually studied in basic coating analysis were performed by femtosecond pulsed laser deposition. Homogeneous thickness ta-C films with a standard deviation of approximately 10% were elaborated on planar silicon substrates of 30 mm in diameter. Biomedical applications such as hip prosthesis reveal adhesion of the coating as a critical parameter. Sputter cleaning of stainless steel substrates prior to deposition were performed. Adhesion force of the coatings is improved by almost 100%. These results show that DLC thin films elaborated by pulsed laser femtosecond are good candidates for the coating of articular joints. The deposition onto the hemispherical surface of a hip prosthesis is under way. DLC thin films, and particularly wear coefficient will then be studied on a walking simulator during one million cycles, which represent human activity during 1 year.

Acknowledgments

The present study was supported by the Région Rhône-Alpes, the Conseil Général de la Loire (France) and the European Community (1997–1999 FEDER program). The authors acknowledge C. Boachon for tensile test experiments and P. Masschelein for profilometry experiments.

References

- [1] V.-M. Tiainen, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 153.
- [2] A. Grill, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 166.
- [3] A.A. Voevodin, M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol.* 82 (1996) 199.
- [4] D.B. Chrisey, C.K. Hubler (Eds.), *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Naval Research Laboratory, Washington, DC, 1994.
- [5] J. Bulír, M. Jelinek, V. Vorlíček, J. Zemek, V. Perina, *Thin Solid Films* 292 (1997) 318.
- [6] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R* 37 (2002) 129–281.
- [7] A.-S. Loir, F. Garrelie, J.-L. Subtil, F. Goutaland, M. Belin, R. Le Harzic, C. Donnet, Y. Ouerdane, F. Rogemond, P. Laporte, *Appl. Surf. Sci.* 208–209 (2003) 553.

- [8] F. Garrelie, A.S. Loir, C. Donnet, F. Rogemond, R. Le Harzic, M. Belin, E. Audouard, P. Laporte, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 306.
- [9] F. Garrelie, A.-S. Loir, F. Goutaland, C. Donnet, R. Le Harzic, B. Angleraud, Y. Ouerdane, P. Laporte, *SPIE Proc.* 4760 (2002) 301.
- [10] V. Stambouli, O. Burat, D. Bouchier, G. Gautherin, *Surf. Coat. Technol.* 43–44 (1990) 137.
- [11] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* 71 (11) (1992) 5675.
- [12] X. Shi, D. Flynn, B.K. Tay, S. Prawer, K.W. Nugent, S.R.P. Silva, Y. Lifshitz, W.I. Milne, *Philos. Mag. B* 76 (1997) 351.
- [13] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, R.E. Shroder, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (3) (1988) 1783.
- [14] M. Bonelli, A.P. Fioravanti, A. Miotello, P.M. Ossi, *Europhys. Lett.* 50 (4) (2000) 501.
- [15] A.K. Sharma, R.J. Narayan, J. Narayan, K. Jagannadham, *Mater. Sci. Eng. B* 77 (2000) 139.
- [16] K.S. Shim, S.M. Kim, S. Hyuck Bae, S. Yeol Lee, H.S. Jung, H.H. Park, *Appl. Surf. Sci.* 154–155 (2000) 482.
- [17] N. Matsuyama, K. Ykimura, T. Maruyama, *J. Appl. Phys.* 89 (3) (2001) 1938.
- [18] Q. Wei, J. Sankar, J. Narayan, *Surf. Coat. Technol.* 146–147 (2001) 250.
- [19] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, R. Brenn, *J. Appl. Phys.* 79 (3) (1996) 1416.
- [20] T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1592.
- [21] M.M. Morshed, B.P. McNamara, D.C. Cameron, M.S.J. Hashmi, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 541.
- [22] Y.Y. Tsui, D.G. Redman, *Surf. Coat. Technol.* 126 (2000) 96.
- [23] B. Podgornik, J. Vizintin, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 2232.
- [24] Q.R. Hou, J. Gao, *Appl. Phys. A* 68 (1999) 343.
- [25] M.M. Morshed, D.C. Cameron, B.P. McNamara, M.S.J. Hashmi, *Surf. Coat. Technol.* 174–175 (2003) 579.

Title :

Elaboration of carbon thin films by femtosecond laser ablation for application of biomaterials

Abstract :

This work is devoted to the elaboration of DLC (*Diamond-Like Carbon*) thin films by femtosecond pulsed laser deposition (*PLD*) for a biomedical application : hip joints. The structure, the mechanical and tribological properties of the films have been characterized and a femoral head of hip joint has been coated. This report is divided in four parts :

- the first part is devoted to a presentation of the carbon thin films properties , a literature study of some deposition techniques and the potential or recognized applications of the deposited layers.
- the second chapter describes the experimental devices used for thin films deposition and the different characterizations.
- the chapter 3 presents the structure, the mechanical and tribological properties of deposited carbon thin films. The capacity of these ta-C films (*tetrahedral amorphous-Carbon*) to satisfy the biomedical requirements is confirmed.
- the last chapter is related to the coating of 22.2 mm diameter femoral head of hip joint. *In situ* sputter cleaning prior to deposition has been performed to enhance the adhesion of the films on biomedical metallic substrates.

Keywords :

Pulsed laser deposition, femtosecond laser, carbon thin films, hip joint, tribology, adherence, biomedical, plasma plume

Titre :

Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables

Résumé :

Ce travail concerne l'élaboration de couches minces de DLC (*Diamond-Like Carbon*) par ablation laser femtoseconde pour une application biomédicale : la prothèse de hanche. Les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques des films de carbone ont été caractérisées et une tête sphérique de prothèse de hanche a été revêtue. Ce mémoire se divise en quatre parties :

- le premier chapitre présente les propriétés du carbone en couches minces, une revue des différentes techniques d'élaboration de ces films et les applications potentielles ou avérées de ces derniers.
- le deuxième chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux utilisés lors de l'élaboration des revêtements et pour les différentes caractérisations.
- le chapitre 3 expose les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques pour les films élaborés et permet de valider la capacité de ces couches de ta-C (*tetrahedral amorphous-Carbon*) à répondre aux exigences du domaine biomédical.
- le dernier chapitre est consacré au revêtement d'une tête sphérique de prothèse de hanche de diamètre 22,2 mm. Un décapage ionique *in situ* préalable au dépôt a été réalisé afin d'améliorer l'adhérence des films sur des substrats métalliques d'intérêt biomédical.

Mots-clés :

Ablation laser, laser femtoseconde, DLC, prothèse de hanche, tribologie, adhérence, biomédical, panache plasma