



FUNDP

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces

Rue de Bruxelles, 61

B-5000 Namur

Elaboration de revêtements organiques et inorganiques sur un substrat de titane en vue de l'apport du caractère ostéoinducteur

Composition du Jury:

Prof. Pierre Audebert (ENS Cachan)

Dr. Yves Caudano (LLS Namur)

Prof. Carmela Aprile (CMA Namur)

Prof. Joseph Delhalle (CES Namur)

Prof. Zineb Mekhalif (CES Namur)

(promoteur)

Dissertation présentée par
Christelle ARNOULD
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Faculté des Sciences
Rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgique

Elaboration de revêtements organiques et inorganiques sur un substrat de titane en vue de l'apport du caractère ostéoinducteur

Par Christelle Arnould

Résumé :

Le recours aux implants de type métalliques lors d'actes chirurgicaux est de plus en plus fréquent. Dès lors, l'élaboration de nouveaux matériaux plus performants dans ce domaine est devenue cruciale. Le recours pour cela à la nanoscience et aux techniques de modification de surface ouvre un large panel de possibilités. Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans ce domaine, et plus spécifiquement dans l'optimisation des qualités de matériaux utilisés dans les implants dentaires ou orthopédiques. Les métaux, en plus d'être biocompatibles, doivent impérativement présenter un caractère bioactif, ce qui signifie ici promouvoir la croissance osseuse. Sans cette propriété, nous sommes confrontés à des problèmes d'adhérence et d'intégration de l'implant au système.

L'approche développée dans ce travail est l'amélioration des propriétés de surface du titane. Ce métal est choisi car lui et ses alliages présentent des caractéristiques volumiques adéquates pour leur utilisation comme implant. Cependant, le caractère ostéoinductif leur fait défaut. Dans le but d'enlever cette lacune, notre recherche s'est basée sur la déposition d'une couche mince d'oxyde de tantale, reconnu pour présenter un caractère ostéoinductif ainsi qu'une excellente biocompatibilité. Deux méthodes de déposition ont été investiguées, l'électrodéposition dans un milieu liquide ionique et la déposition par voie sol-gel. La rugosité étant un facteur influençant la vitesse de croissance osseuse, nous avons également proposé deux méthodes de structuration de la couche mince de tantale. D'autre part, l'insertion de nanotubes de carbone dans la matrice d'oxyde de tantale est une approche supplémentaire étudiée dans ce travail. Enfin, la dernière étape est la modification de ces systèmes par une monocouche d'acide organophosphonique.

Le caractère ostéoinducteur de tous ces systèmes élaborés a été évalué par une étude de la croissance d'hydroxyapatite en milieu simulant le liquide physiologique.

Dissertation doctorale en Sciences Chimiques
Septembre 2011
Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces
Promoteur: Prof. Z. Mekhalif
Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix

Faculté des Sciences
Rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgique

Organic and inorganic modification of bare titanium to bring osteoinductive properties

By Christelle Arnould

Abstract :

Metallic implants are widely used these days but need seriously improvement to show longer life and better biomedical applications properties. That's where nanoscience and surface modification can be useful by opening a wide range of possibilities. This work is more precisely focused on orthopaedic or dental applications. To be used as dental or orthopaedic implants, the metal has to show properties like biocompatibility, great corrosion resistance, good bulk properties, but also a bioactivity. This last characteristic means that bone should spontaneously grow on the implant surface unless we'll encounter adhesion problems and risks of loosening.

The way proposed in this work is the optimisation of the titanium surface properties. In fact, titanium and its alloys present good bulk properties but do not show good bioactivity. By the deposition of a thin tantalum oxide layer on bare titanium, we improve that last point. The tantalum deposition is investigated by two different methods, first one is electrodeposition in ionic liquid media and second one is sol-gel deposition. As some works in literature showed that roughness could play a role in osteoinductive properties, the morphology of the thin oxide layer is controlled by two different approaches, polystyrene spheres monolayer or titanium anodisation. We also attempted to insert multiwall carbon nanotubes in the tantalum oxide matrix. And finally, the last step is the organic modification by molecules containing 3 to 5 phosphonic groups.

Then, once these systems elaborated and optimized, the osteoinductive character is evaluated by measuring the hydroxyapatite growth rate in a simulated body fluid.

PhD thesis in Chemical Sciences
September 2011
Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces
Adviser: Prof. Z. Mekhalif

Remerciements

Au terme de ce travail, il me tient à cœur de remercier les personnes ayant rendu tout cela possible. Tout d'abord, mes remerciements sincères aux professeurs Zineb Mekhalif et Joseph Delhalle pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire CES. Au-delà de leur accueil, leur aide, leurs conseils et leur soutien humain méritent également d'être remerciés.

Merci également à toutes les personnes faisant partie de l'enseignement, avec qui il m'a été permis de travailler et qui ont rendu ces heures d'assistanat formatrices mais aussi très agréables.

Quoi de plus important qu'une bonne équipe pour travailler. Grâce à vous, chaque membre du laboratoire CES, c'est de bonne humeur que les journées se déroulaient. Il n'est pas décent de dévoiler ici tous les souvenirs que je peux avoir avec vous, Grecureuil, Bichoquet, Bridou, Zaza, et tous les autres, parce qu'il y en a eu du monde... Merci à tous pour cette atmosphère d'entraide et d'amitié.

Merci à tous mes amis, entourage qui m'ont soutenue durant ces années et m'ont apporté tous ces moments qui font que la vie est belle, petite dédicace VIP pour ma Dine.

Et plus particulièrement ici, je tiens à remercier les personnes les plus chères à mon cœur, ma famille. Merci à ma soeur, et toute la smala, merci à mes parents qui ont toujours été présents pour moi. Ces quelques lignes sont si légères comparativement à tous ce que j'en pense, mais cette thèse n'a pas pour sujet, « tout l'amour que je vous porte », je vais donc éviter de dissenter.

Ceux qui me connaissent savent que je ne suis pas une grande romancière mais comprendront toute l'ampleur de ce qui apparait dans ces quelques mots.

Table des matières

Chapitre 0: Introduction.....	10
0.1. Les implants orthopédiques ²⁰	12
Propriétés physiques.....	12
Propriétés biologiques ²⁷	13
Propriétés chimiques ²⁷	14
0.2. Méthodologie proposée.....	15
Le titane ^{15, 27, 47}	16
Une couche mince d'oxyde de tantale.....	17
Méthode de contrôle de la morphologie de surface	21
Insertion de nanotubes de carbone oxydés.....	22
Modification par des acides organophosphoniques	23
Tests de croissance de l'hydroxyapatite.....	26
0.3. En résumé.....	26
Chapitre 1: Formation d'une monocouche organisée de billes de polystyrène	28
1.1. Introduction.....	29
1.2. Partie expérimentale	29
1.3. Choix de la méthode de dépôt	31
Description des méthodes.....	31
Résultats et discussions	32
1.4. Optimisation de la méthode de dépôt	33
1.5. Conclusion	35
Chapitre 2: Structuration du substrat de titane par anodisation	36
2.1. Introduction.....	37
2.2. Partie expérimentale	37
Effet de la concentration en HF.....	37
Etude des conditions d'anodisation.....	38
2.3. Résultats et discussions.....	38
Optimisation de la concentration en HF.....	38
Optimisation du potentiel d'anodisation	44
Optimisation du temps d'anodisation.....	46
2.4. Conclusion	47
Chapitre 3: Formation et structuration d'une couche mince d'oxyde de tantale par électrodéposition en milieu liquide ionique	48
3.1. Introduction.....	49
3.2. Partie expérimentale	49
Composition de la solution électrolytique :	50
3.3. Résultats et discussions.....	51
Electrodéposition à 200°C.....	51
Electrodéposition à courant constant.....	54
Optimisation du temps	57
Electrodéposition à 25°C.....	61
Structuration de la couche d'oxyde de tantale	63

Electrodéposition sur le titane anodisé.....	69
3.4. Conclusion	71
Chapitre 4: Formation d'une couche mince d'oxyde de tantale par méthode sol-gel, et insertion de MWCNT's.....	73
4.1. Introduction.....	74
Principe.....	74
4.2. Partie expérimentale	75
Déposition d'oxyde de tantale.....	75
Insertion des nanotubes de carbone dans la couche d'oxyde de tantale ⁷	76
4.3. Résultats et discussions.....	77
Elaboration du revêtement d'oxyde de tantale.....	77
Insertion de nanotubes de carbone oxydés (MWCNT's) dans la couche d'oxyde de tantale	82
4.4. Conclusion	87
Chapitre 5: Evaluation de l'efficacité ostéoinductive des dépôts d'oxyde de tantale	88
5.1. Introduction.....	89
5.2. Partie expérimentale	90
5.3. Résultats et discussions.....	91
5.4. Conclusion	96
Chapitre 6: Modification moléculaire de la surface de tantale oxydé par des acides organophosphoniques	97
6.1. Introduction.....	98
6.2. Partie expérimentale	99
6.3. Résultats et discussion	101
Etude du caractère ostéoinductif des acides organophosphoniques.....	101
Optimisation du greffage de l'acide amino tri(méthylène phosphonique) P ₃	108
6.4. Conclusion	110
Conclusions et perspectives	111
Annexes	116
Partie expérimentale commune.....	117
Prétraitement des échantillons de titane	117
Courbes de polarisation.....	117
Mesure d'angle de contact.....	118
Techniques d'analyse	119
Spectroscopie électronique de photo-émission induite par rayons X (XPS).....	119
Courbes de polarisation.....	120
Angle de contact.....	124
Test d'adhérence ASTM D359	125
Microscopie à balayage électronique.....	125
Profilométrie mécanique	125
Publications.....	127
Bibliographie.....	128

Chapitre 0: Introduction

Ces dernières décennies, la nanoscience a subi un grand essor. L'étude de l'infiniment petit a permis de comprendre bien des choses aux phénomènes observés à l'échelle macroscopique. L'intérêt scientifique s'est également tourné vers l'obtention de matériaux possédant des propriétés particulières par des changements nanoscopiques de leur surface¹. Les domaines d'applications de cette science sont innombrables², la modification des surfaces peut être imaginée sur tous types de matériaux, allant des métaux nobles³ ou oxydés⁴⁻⁶ aux matériaux polymères synthétiques⁷ en passant par les céramiques^{6,8,9}. La force de ces modifications de surfaces vient aussi de la diversité des couches réalisables, tant dans le domaine inorganique (dépôts de métaux, oxydes de métaux ou autres) que par l'utilisation de molécules ou polymères organiques. Ces innombrables possibilités ont incité beaucoup de laboratoires à faire de la modification des surfaces leur cheval de bataille, menant des recherches tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué.

Le laboratoire CES dans lequel cette thèse a été réalisée est spécialisé dans la modification de surface. De nombreuses applications sont visées par les travaux qui y sont réalisés, telle que la résistance à la corrosion^{4,10,11}, la lubrification des connecteurs³, ou l'amélioration des propriétés de matériaux utilisés dans le domaine du biomédical^{6,12}. C'est dans cette dernière catégorie que s'inscrit cette thèse.

La problématique des biomatériaux¹³ est elle-même très vaste. Outre les médicamentations, les médecins, les chirurgiens, les dentistes ont de plus en plus recours à des prothèses et autres matériaux voués à être placés pour une longue période dans le corps humain. Les prothèses dentaires, orthopédiques ou cardiovasculaires sont généralement de type métalliques¹⁴. Elles sont choisies pour leurs qualités intrinsèques de solidité et de résistance physique, mais sont cependant encore loin d'être parfaites. Plusieurs problématiques sont à l'origine de la recherche sur la modification de ces biomatériaux. La résistance à la corrosion dans un milieu physiologique¹⁵⁻¹⁸, la biocompatibilité^{14, 19-21} et la visibilité médicale^{22,23} en sont quelques unes. Il est également nécessaire de considérer des besoins plus spécifiques à chaque type d'application. Par exemple, les propriétés de surface attendues pour une prothèse cardiovasculaire²⁴ ne seront pas les mêmes que pour des implants orthopédiques ou dentaires²⁰. Ceci explique pourquoi la diversité des propriétés obtenues par modification de surface constitue un atout essentiel.

0.1. Les implants orthopédiques²⁰

Lors de pathologies ou accidents pouvant endommager les os, deux grandes sections d'implants peuvent être utilisées. Les implants temporaires sont posés de manière à soutenir l'ossature environnante durant le temps nécessaire à la reconstitution naturelle de l'os. Ces implants peuvent être biodégradables²⁵ ou enlevés par un acte chirurgical. Cette solution est bien sûr toujours privilégiée par les chirurgiens lorsque cela est possible.

Cependant, les situations cliniques où une masse osseuse doit être remplacée définitivement par un implant sont nombreuses, des exemples typiques sont des fractures compliquées, le remplacement de sites tumoraux, un os perdu après extraction d'une dent, etc. Afin de permettre une bonne intégration de l'implant dans l'environnement défectueux, il doit présenter des propriétés bien particulières.

Propriétés physiques

Le modelage et la confection de ces implants doivent prendre en compte le fait que les os sont des matériaux vivants qui possèdent la particularité de s'adapter aux besoins mécaniques de l'organisme^{26,27}. Une stabilité mécanique trop faible mènerait à une désintégration et déstabilisation de l'implant alors qu'une stabilité mécanique trop élevée entraînerait un stress trop important sur l'os environnant, risquant dès lors un décrochage autour de l'implant^{8,28}. Ce phénomène est d'une importance majeure pour le choix du matériau. Ce dernier doit posséder les caractéristiques mécaniques proches de celles de la partie qui est remplacée²⁷.

Le cas plus particulier mais fréquent du remplacement de l'os de la hanche impose une autre contrainte pour le choix du matériau, celle de la densité massique. Dans ce type d'implant massif, un poids trop important mènerait à un inconfort du patient, celui-ci pourrait dès lors adopter une démarche irrégulière afin de palier cette différence de poids, ce qui peut être l'origine de l'apparition de nouveaux soucis physiques.

Propriétés biologiques²⁶

L'adhérence de l'implant à l'os est un autre problème majeur rencontré dans ce type d'application^{13,29}. Les décrochages sont souvent observés et nécessitent une nouvelle opération chirurgicale, afin de replacer voire même remplacer l'implant. Ces interventions à répétition sont lourdes et souvent difficiles à supporter pour le patient. L'amélioration de l'adhérence du système se fait par un choix judicieux des propriétés de surface de l'implant, menant à la croissance osseuse aux interstices entre le métal et l'os^{6,8,9,27,30} renforçant ainsi leur lien, mais facilitant également l'intégration par le système immunitaire³¹.

Afin de mieux choisir le type de modification à apporter à l'implant pour améliorer son intégration, il est important de comprendre un peu mieux le processus de formation de la matrice osseuse^{8,19,32,33}. Les constituants principaux de cette dernière sont une large gamme de phosphates de calcium tels que l'apatite ($\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$), et plus particulièrement l'hydroxyapatite (HAp) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)^{9,28} composant minéral de l'os. Les ostéoclastes et ostéoblastes^{33, 35, 36} sont les composants organiques vivants majoritaires, responsables respectivement et de la résorption et de la formation de l'os²⁷. Ces deux étapes se font simultanément et constamment. Lors de la période de croissance d'un enfant, la formation de l'os doit être plus importante que la résorption, les hormones de croissance sont à l'origine de l'activation des ostéoblastes. Un adulte en parfaite santé verra ses ostéoblastes et ostéoclastes agir en équilibre, l'os vieux est résorbé pour être remplacé par un nouvel os. Le choix du matériau utilisé lors de l'implantation doit donc avoir pour but de conserver cet équilibre.

La solution la plus simple serait donc de remplacer l'os défectueux par un implant osseux sain provenant d'un donneur, manipulation qui a déjà été effectuée et qui s'est avérée bien acceptée par le patient et rapidement intégrée au tissu osseux environnant. Cependant, le manque de donneurs de matière osseuse, les risques de rejet et de transmission de maladies sont un grand frein à cette possibilité et nécessitent donc le recours à des matériaux partiellement voire complètement synthétiques. L'implant devra donc être bioactif^{26, 36-38}, ce qui signifie qu'il devra avoir la capacité d'induire le même procédé de biominéralisation qu'un implant osseux, d'augmenter l'invasion

cellulaire et de permettre leur migration ainsi que leur prolifération afin d'augmenter leur activité. La modification de surface à apporter à l'implant pour atteindre cet objectif sera optimisée de manière à biomimétiser la structure naturelle du tissu. Différentes études ont démontré la grande influence de la rugosité de surface et de la porosité du substrat sur ces phénomènes^{31,38,39}. Les ostéoblastes, indispensables à la formation du tissu matriciel osseux ont une aptitude à s'accrocher plus efficacement sur des surfaces plus rugueuses.

Propriétés chimiques²⁶

L'implantation d'un corps étranger dans le milieu physiologique entraîne une réponse immédiate du système immunitaire, menant à diverses réactions de type inflammatoires ou allergiques¹⁸. Les cellules à l'origine de ces réactions sont sensibles à la composition chimique de surface du matériau, le choix d'une couche mince biocompatible est donc primordial. La biocompatibilité a été définie par le « Dorland's Illustrated Medical Dictionary » comme : «ce qui est harmonieux avec la vie et qui n'a pas d'effet toxique ou préjudiciable sur les fonctions biologiques». Elle inclut que le matériau ne doit pas présenter de toxicité, ni de dégradation menant au relargage d'ions métalliques cancérogènes dans l'organisme. Il convient de rappeler que le milieu physiologique est relativement corrosif de par sa teneur élevée en ions chlorures^{40,41}. De plus, dans le cas d'implants voués à une croissance osseuse, le mécanisme de résorption de l'os induit par les ostéoclastes mène à une acidification localisée (pH 4), rendant le milieu encore plus agressif envers le matériau et pouvant augmenter le départ d'ions par oxydation.

Cette perte d'ions dans le milieu physiologique est dévastatrice pour le patient, qui risque de souffrir d'allergies et de cancers, mais aussi la dégradation chimique et physique de l'implant par perte de matière. L'implant ainsi fragilisé doit être remplacé, imposant un nouvel acte chirurgical. Augmenter le temps de vie d'un implant est donc crucial, mais celui-ci doit également être suffisamment stable chimiquement pour supporter toutes les manipulations nécessaires avant l'implantation, telles que la mise en forme de l'implant, le stockage et la stérilisation.

Comme expliqué dans le paragraphe sur les propriétés biologiques, un problème majeur reste l'adhérence de l'implant à l'os. Il a été démontré dans plusieurs travaux que l'invasion cellulaire ainsi que la croissance osseuse étaient plus importantes lorsque le substrat était poreux ou rugueux^{31,42}. Une autre approche du problème est la modification des propriétés chimiques de surface de l'implant. Des groupements^{42, 44-46} tels que COOH , PO_4H_2 , SO_3H et PO_3H induisent une augmentation de la vitesse de croissance de l'hydroxyapatite. Ces groupements chimiques présentent des charges négatives lorsqu'ils sont immergés dans un liquide physiologique de pH 7,4. Ces charges vont favoriser la complexation des ions calciums entamant ainsi plus rapidement la croissance de l'hydroxyapatite qui jouera le rôle de ciment entre l'implant et l'os (Figure 1)^{9,28}.

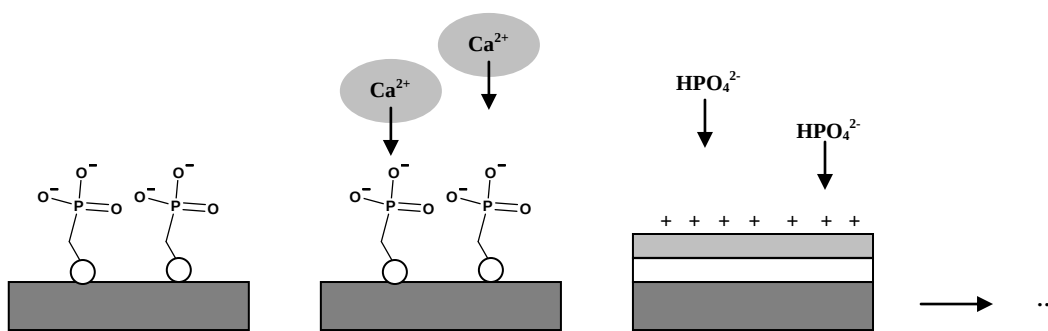


Figure 1 Représentation du principe de déposition d'hydroxyapatite sur une surface présentant un groupement phosphonique

0.2. Méthodologie proposée

L'utilisation des matériaux synthétiques polymériques est plus spécifiquement dédiée aux implants temporaires biodégradables. Ce travail étant exclusivement focalisé sur les implants définitifs, les matériaux choisis seront de type métallique. Peu de métaux sont en fait utilisés pour les implants orthopédiques. Le titane, ses alliages et le tantale en sont quelques exemples.

Le titane^{14,26,46}

Le titane a pu montrer sa supériorité dans le domaine des biomatériaux^{26,34,40,47} car celui-ci présente une bonne résistance à la corrosion^{48,49} ainsi qu'une surface biocompatible⁵⁰. Ces caractéristiques lui proviennent d'une couche de quelques nanomètres d'épaisseur d'oxyde passivant^{38,51-53} de TiO_2 se formant spontanément à la surface, très résistante à la corrosion causée par les ions chlorures présents en grande quantité dans un milieu physiologique. L'utilisation du titane est d'ailleurs très répandue pour la conception de bijoux et de lunettes pour les personnes présentant des allergies vis à vis de certains métaux usuels tels que l'argent et le nickel.

Ses propriétés physiques sont également à l'origine du choix de ce matériau pour son utilisation en volume dans un implant^{38, 54-56}. Il présente une faible densité ($\sim 4.5 \text{ g/cm}^3$), se rapprochant de celle de l'os (moyenne $\sim 1 \text{ g/cm}^3$) et diminuant ainsi les risques d'inconfort et de déstabilisation de la démarche du patient. Son module de Young de 110 GPa ⁵⁷ (60 GPa pour certains alliages) permet également une bonne intégration de l'implant de titane à l'os grâce à une élasticité relativement proche (module de Young de l'os: 20 GPa). Le titane présente également une dureté élevée (6 sur l'échelle de Mohs) procurant à l'implant une bonne résistance aux pressions et frictions⁵⁸ dues aux mouvements du corps humain. Il s'agit d'une résistance suffisante en comparaison à l'apatite qui présente une dureté de 5.

Malgré sa biocompatibilité, sa bonne résistance contre la corrosion, et ses qualités mécaniques, le titane pose un problème du point de vue de la bioactivité. En effet, les propriétés ostéoinductives du titane sont insuffisantes^{34,38,59,60} pour obtenir une bonne intégration de l'implant à l'os.

L'utilisation des alliages de titane est également courante dans ce domaine dans le but d'améliorer certaines propriétés physiques ou chimiques, cependant ils présentent un caractère plus corrodable.

L'objectif de ce travail est donc d'utiliser un substrat de titane, comme élément de masse pour l'implant, présentant de bonnes caractéristiques mécaniques, mais

également des qualités de résistance à la corrosion et de biocompatibilité nécessaires à tous types de matériaux utilisés dans un milieu physiologique, et de modifier la surface de ce titane afin de palier ses faiblesses ostéoinductives.

Une couche mince d'oxyde de tantale

Le tantale est caractérisé par une couche d'oxyde qui se forme spontanément au contact de l'air. Cette couche présente une excellente stabilité chimique. La passivation du substrat le rend très résistant⁶¹ à toutes attaques corrosives pouvant être rencontrées dans un milieu physiologique. A cette stabilité chimique s'ajoutent une opacité aux rayons X^{22} , une excellente biocompatibilité et une bioactivité⁶⁰ qui font du tantale un candidat de choix pour l'application dans les biomatériaux.

Cependant, le tantale présente un défaut non négligeable, il s'agit d'un métal lourd ($\sim 16 \text{ kg/dm}^3$) peu enclin à être utilisé comme implant massif. Or il est indispensable de trouver un matériau plus léger pour le confort et l'adaptation du patient. Un module de Young trop élevé (186 GPa) causera également des problèmes de tension car un implant de tantale massif ne subira pas les mouvements de la même manière que l'os ce qui risquera d'entraîner un décrochage⁵⁷. Le prix élevé du tantale (185 euros /100 g en 2010) en fait également un mauvais candidat pour une utilisation à large échelle. L'objectif de cette thèse est de proposer une approche originale permettant de combiner les propriétés mécaniques du titane aux propriétés de résistance à la corrosion du tantale. L'utilisation du tantale s'effectuera par la formation d'une couche mince qui apportera toutes les qualités surfaciques du tantale au substrat de titane montrant de bonnes qualités volumiques. Deux méthodes de déposition seront étudiées, l'électrodéposition^{6,62,63} et la déposition sol-gel^{6,64-66}.

a) La méthode de déposition sol-gel

Les premières études sur les sol-gels ont été réalisées dans les années 1850. Ebelman et Graham ont observé que l'hydrolyse du tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ sous condition acide formait des molécules d'oxyde de silicium (SiO_2) sous forme d'un

matériau vitrifié. La déposition d'un film d'oxyde métallique par la méthode sol-gel⁶⁷ se base sur l'hydrolyse d'alkoxydes $M(OR)_n$, où M est un métal, et R un groupement organique alkyle C_nH_{2n+1} . Ces alkoxydes, liquides ou solides, sont généralement solubles dans des solvants organiques usuels. L'ajout d'eau dans le milieu va entraîner l'hydrolyse des groupements alkoxydes et la condensation d'alcools menant à la solidification, d'où le nom du procédé « sol-gel »⁴⁶.

L'avantage du procédé sol-gel est sa facilité d'application. Cette technique permet d'obtenir un matériau final macroscopique (de l'ordre du mm^3 voire cm^3) mais également des couches nanométriques. Plusieurs méthodes sont possibles pour la déposition de ces couches, la méthode Langmuir-Blodgett, le spin-coating^{65,68,69}, l'évaporation de solvant⁸ ou celle du trempage. Pour sa facilité de mise en œuvre et sa large connaissance au sein du laboratoire CES, c'est vers la méthode du trempage que cette recherche s'est tournée. Une représentation des étapes réactionnelles lors de la déposition sol-gel d'une couche mince d'oxyde de tantale est schématisée à la figure 2.

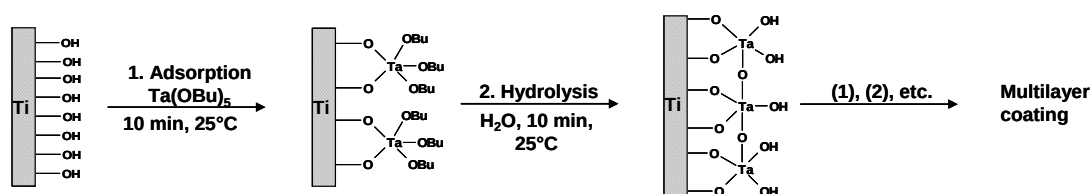


Figure 2 Représentation du principe de déposition sol-gel d'une couche mince d'oxyde de tantale

Comme montré à la figure 2, l'étape d'hydrolyse est primordiale dans un procédé sol-gel. Cette étape fera d'ailleurs l'objet d'une étude plus approfondie dans ce travail.

b) L'électroréduction en milieu liquide ionique⁷⁰

La déposition d'une couche mince de tantale peut également se faire par électrodéposition. Cette méthode part du principe que sous l'effet d'une contrainte électrique ou potentiostatique adéquate, un composé électroactif peut réagir à la surface de l'électrode de travail et se lier au substrat. La contrainte imposée peut être oxydative ou réductive, elle est déterminée en fonction de la réaction que l'on souhaite forcer.

Dans le cas de la déposition d'une couche mince de tantale, comme pour la plupart des électrodépositions métalliques, c'est une réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode de travail qui est attendue. Commercialement, les principaux métaux électrodéposés sont le chrome, le nickel, le cuivre ou encore l'or et l'argent. Basées sur des solutions aqueuses, ces dépositions présentent des avantages considérables tels :

- Faible coût
- Risques faibles (non inflammables, peu corrosif, ..)
- Grande solubilité des sels métalliques dans l'eau
- Bonne conductivité électrique

Cette méthode très efficace et hautement contrôlable présente cependant une faiblesse, la réactivité chimique et électrochimique de l'eau. La réactivité chimique de l'eau avec les ions métalliques formant des hydroxydes à pH basique porte préjudice tant aux ions de la solution électrolytique qu'au substrat. De plus tous les métaux ne peuvent pas être déposés par électroréduction en solution aqueuse, les métaux nécessitant l'imposition de potentiels trop importants pour débiter leur réduction en surface de l'électrode de travail engendrent une diminution de l'efficacité de la méthode due à la réactivité du solvant. La réduction des protons à la surface de l'électrode de travail entraîne un dégagement gazeux sous la couche en formation, nuisible à l'adhérence du dépôt. Ceci est notamment le cas pour la réduction des cations de tantale qui nécessite un potentiel très réducteur. Une première possibilité est de se tourner vers des solvants de type organique, représentant l'avantage d'offrir une gamme de potentiel plus large qu'une solution aqueuse. Cependant, les solvants organiques polaires ont souvent tendance à ligander les ions métalliques et rendre leur réduction plus difficile. Quant aux solvants apolaires, ils présentent des complications de solubilisation des sels. Les sels fondus ont fait l'objet de beaucoup d'attention de la part des scientifiques. Des bains efficaces pour l'électrodéposition du tantale utilisant un mélange LiF-NaF-KF ⁶³ comme solvant, et K_2TaF_7 ⁶² comme source de tantale à 650-850°C ont été mis au point par Senderoff et Mellors en 1965⁷¹. Cependant ceux-ci présentent l'inconvénient de devoir travailler à de très hautes températures, menant à une grande consommation en énergie et une déstabilisation du substrat de travail.

A partir du milieu du 20^{ème} siècle, beaucoup de travaux ont été réalisés afin de trouver une alternative à ces sels fondus et ainsi trouver un système pouvant être utilisé

à de plus faibles températures. Le terme « liquide ionique » a été usité dans le but de distinguer ces nouvelles substances (majoritairement organiques) des sels fondus composés de manière prédominantes d'ions inorganiques. La définition officielle à ce stade des liquides ioniques est « matériel ionique se présentant sous forme liquide à une température inférieure à 100°C ». Ces liquides ioniques sont généralement constitués d'unités permettant la délocalisation des charges, menant à une réduction de l'énergie de cohésion cristalline.

Les liquides ioniques présentent une stabilité électrochimique plus large qu'une solution aqueuse et les solvants organiques, et permettent donc l'électrodéposition d'un plus grand nombre de métaux tels que Ti^{72} , Ta^6 , Ge^{73} , Pd^{74} , Al^{75} , ... ouvrant ainsi la porte à de nombreuses applications industrielles. L'absence d'eau permet aussi de se défaire des réactions parasites d'hydrolyse du tantale ainsi que du substrat de titane. La conductivité intrinsèque de ce type de solvant électrolytique est également un atout majeur lors d'applications électrochimiques. Les liquides ioniques possèdent cependant deux défauts, une viscosité importante ainsi qu'une faible solubilité des sels métalliques. Cependant, comme nous le verrons lors de ces travaux, ces caractéristiques ne sont pas un frein à l'électrodéposition du tantale. F. Endres^{61,63,70} fut le premier à publier l'électrodéposition du tantale dans un liquide ionique, le 1-butyl-1-méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl) amide à 200°C, utilisant le fluorure de tantale (V) comme source d'ions.

Ces travaux seront un point de départ pour notre étude et seront optimisés pour qu'ils correspondent au mieux à nos objectifs de couche mince, homogène et adhérente. L'objectif étant d'appliquer cette déposition sur des matériaux voués à l'implantation orthopédique ou dentaire, la couche obtenue doit être solide, mais également présenter une bioactivité importante comme expliqué précédemment.

Méthode de contrôle de la morphologie de surface

La rugosité de surface ayant une influence positive sur la croissance osseuse^{26,42,43,57,66}, la structuration de surface du matériel est une étape supplémentaire dans la formation du matériau étudiée dans ce travail. Deux approches seront investiguées dans ce travail. La première consiste au préalable en la formation d'une monocouche organisée de billes de polystyrène à la surface du substrat de titane, celle-ci servant de masque lors de l'électrodéposition du tantale. La seconde approche est quant à elle basée sur l'anodisation du titane, menant à la formation d'une surface rugueuse et structurée. Le dépôt de tantale se fera ensuite sur cette structure.

La première approche, de type « bottom up », utilise la capacité des billes de taille micro ou sub-micrométriques à se déposer de manière ordonnée⁷⁷ lorsque les bonnes conditions sont appliquées. De nombreux travaux ont déjà été présentés dans ce domaine, avec des billes de silice^{78,79}, de polystyrène⁸⁰⁻⁸² ou d'autres matériaux^{83,84} majoritairement inorganiques^{50,85}. Les méthodes de déposition de ces billes sont nombreuses et variées, l'utilisation de systèmes de spin coating⁸⁰, de déposition électrophorétique⁸⁶ et Langmuir-Blodgett⁷⁷ en font bien sûr partie. Cependant d'autres méthodes simples d'application et requérant peu de matériel sont intéressantes pour l'application industrielle. La plus simple de ces méthodes étant le dépôt d'une goutte de solution de billes sur la surface d'un substrat ou d'un liquide. D'autres méthodes ne requérant aucun de matériel spécifique sont également possibles. Il s'agit du trempage du substrat dans une solution de billes suivi du retrait et du séchage ou encore, de l'évaporation entière de la solution de billes autour du substrat.

La seconde approche, de type « top down » consiste en l'anodisation du substrat de titane. L'anodisation est réalisée en imposant une contrainte de courant ou de tension importante au substrat, causant son oxydation. Lors de l'anodisation d'un métal oxydable deux phénomènes ont lieu. Le premier est la passivation par la formation d'une couche d'oxyde^{45,87}, isolant le substrat du milieu environnant et le protégeant des agressions corrosives. Le second phénomène est quant à lui la dissolution du substrat par départ d'ions métalliques en solution⁸⁸. En fonction de la contrainte imposée, c'est l'un ou l'autre de ces phénomènes qui est majoritairement exprimé. Lors d'une

anodisation, le second phénomène est recherché afin de structurer la surface du substrat⁸⁹. De nombreux travaux ont été effectués dans ce domaine, menant à la formation de matériaux hautement structurés, tels que des nanotubes de titane^{31,90-92}.

Insertion de nanotubes de carbone oxydés

Outre la structuration d'une surface d'oxyde de tantale sur le biomatériau, d'autres méthodes peuvent encore être proposées en vue d'augmenter l'effet ostéoinductif. Parmi ces méthodes, deux seront investiguées dans ce travail : il s'agit de la fonctionnalisation par des groupements acides phosphoniques (voir chapitre 5), ainsi que de l'insertion de nanotubes de carbone dans la couche mince (chapitre 4).

La croissance osseuse est un mécanisme complexe, faisant intervenir les ions présents dans le liquide physiologique, mais également bon nombre de cellules différentes. Deux types de cellules ont attiré notre attention dans ce travail, les ostéoclastes et ostéoblastes, responsables respectivement de la résorption de l'os et de sa formation. Des études ont montré que les ostéoblastes s'attachent aisément aux nanotubes de carbone²⁷. La régénération des cellules n'est par ailleurs pas amoindrie^{32,93} par la présence des nanotubes de carbone, il s'avère même que leur activité s'en trouve améliorée^{90,93,94}. La forme fibreuse des nanotubes de carbone déposés sur une surface pourrait être à l'origine d'une forme de biomimétisme du système fibreux osseux.

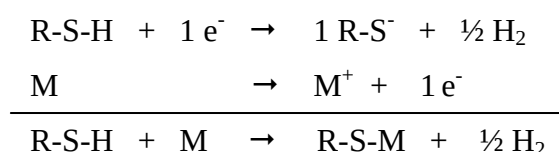
Depuis ces quelques dernières décennies, la solidité des nanotubes de carbone a éveillé un énorme intérêt dans le monde scientifique. L'insertion d'une faible quantité de ces matériaux dans des composites apporte des propriétés mécaniques exceptionnelles^{27,55,89}. Ces propriétés constituent un avantage non négligeable dans le cadre de ce travail. En effet, les forces de friction et de frottement subies par un implant sont souvent à l'origine de leur détérioration prématurée.

Modification par des acides organophosphoniques

La dernière méthode investiguée en vue de promouvoir la croissance osseuse est la modification de surface par des molécules organiques. Le choix de la molécule doit prendre en compte deux nécessités. La première, est comme énoncée ci-dessus, de promouvoir la croissance osseuse. Il a par ailleurs été montré que les groupements de type COOH, PO₄H₂, SO₃H et PO₃H possèdent cette aptitude^{10, 44, 96}.

Afin d'obtenir une modification stable, la molécule à greffer doit également avoir comme caractéristique de contenir un groupement fonctionnel capable de réagir avec une surface métallique oxydée afin de créer une liaison chimique entre le substrat et la couche^{96,97}. Trois grands groupements sont connus pour permettre un greffage chimique sur des surfaces de type métalliques. Il s'agit des thiols, des silanes et des acides phosphoniques⁴⁶.

Le greffage d'organothiols a été amplement étudié sur des métaux nobles tels que l'or^{3,98} et le platine, mais également sur des métaux oxydables comme le cuivre^{4,5}, l'aluminium⁹⁹ ou le zinc¹¹. Le mécanisme de greffage d'un organothiol sur un substrat correspond à la réduction du proton et l'oxydation du métal.



Ce mécanisme nécessite donc que le substrat soit présenté sous sa forme métallique. Lorsque le métal choisi est l'or ou le platine, cela ne pose pas de problèmes. Dans le cas des métaux oxydables, un greffage peut être obtenu sur l'échantillon oxydé. Une part dite sacrificielle de thiols sert à la réduction de la couche d'oxyde d'extrême surface. Ensuite, une autre part va être engagée dans un greffage chimique comme décrit ci-dessus. Cependant, les couches ainsi obtenues sont souvent de moins bonne qualité. De plus, il apparaît dans de nombreux travaux qu'obtenir un substrat entièrement métallique est préférable pour des applications de conductivité électrique. Pour ce faire, des méthodes de réduction chimique ou électrochimique du substrat

avant sa modification sont élaborées. Un greffage de très bonne qualité peut être obtenu grâce à ces méthodes

Dans l'optique de notre recherche, la modification doit s'effectuer sur un substrat de titane, lui-même recouvert par une couche d'oxyde de tantale. Ces métaux ont été sélectionnés entre autre pour leur excellente résistance à la corrosion ainsi que leur caractère biocompatible. Ces caractéristiques leur sont conférées par la présence de leur couche d'oxyde passivante. Le greffage d'organothiol nécessitant une surface métallique du substrat n'est donc pas dans notre intérêt. Les deux groupements fonctionnels les plus étudiés et permettant une modification d'une surface d'oxyde sont les silanes et les acides phosphoniques.

Les travaux sur le greffage des organosilanes^{34,100,101} ainsi que sur la diversité des oxydes métalliques sur lesquels ceux-ci sont appliqués sont nombreux. Tous sont d'accord sur le mécanisme à deux étapes décrit à la figure 3.

La première étape correspond à l'hydrolyse des chlorures, suivie directement par la seconde étape de condensation menant au greffage des silanes et à la formation d'un réseau Si-O-Si. Il a été montré que des couches denses peuvent être obtenues par cette méthode. Cependant, ce mécanisme mène à la formation d'îlots car la condensation latérale se fait préférentiellement par rapport au greffage en surface. De plus la

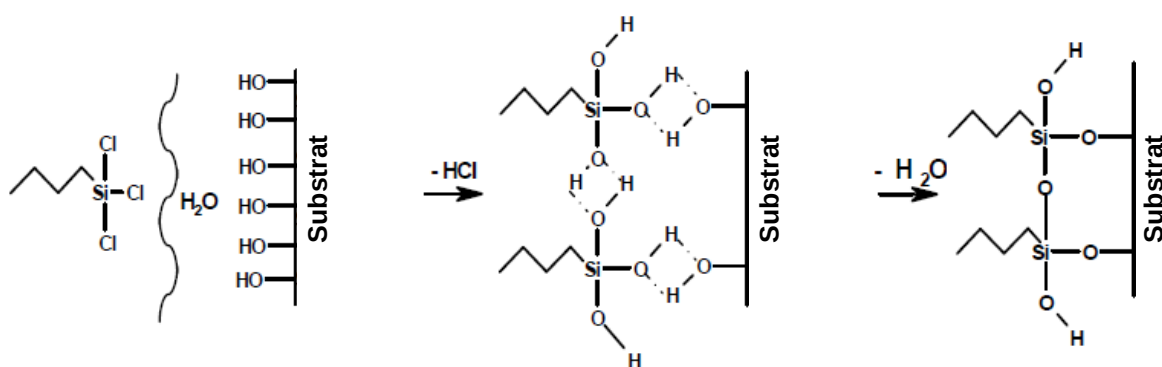


Figure 3 Mécanisme de greffage d'un trichlorosilane sur un oxyde métallique

L'utilisation de méthoxysilanes ou d'alkylsilanes permet de se défaire des soucis de libération des chlorures, mais présentent le défaut d'être beaucoup moins réactifs. Ils

nécessitent l'utilisation de conditions particulières de chauffage, de catalyse ainsi que des temps de greffage plus longs.

La modification des surfaces d'oxydes par les groupements phosphoniques^{39,96,102,103} a elle aussi été largement étudiée sur de nombreux substrats comme le zirconium¹⁰⁴⁻¹⁰⁶, le phynox¹⁰⁷, l'aluminium⁹⁹, le tantale¹², le titane^{34,104,108,109} etc. Une réaction acido-basique entre le groupement phosphonique et les hydroxydes de surface mène à un greffage covalent (Figure 4).

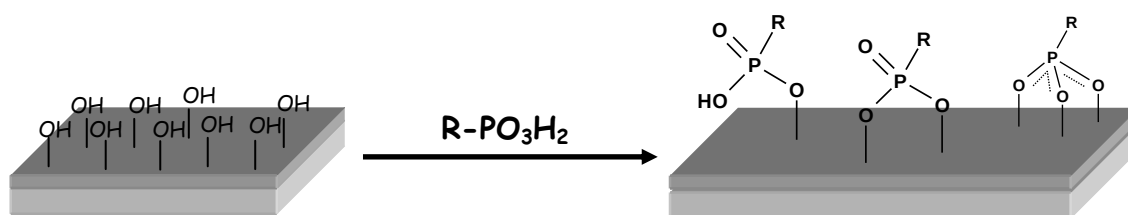


Figure 4 Schéma de greffage d'un acide organophosphonique sur une surface oxydée, greffage mono, di ou tri-dentate

De part leur faible réactivité à la substitution nucléophile, les groupements nucléophiles mènent à une modification très stable. L'homocondensation observée lors de la modification par des organosilanes est ici négligeable, voire inexistante. Les sous-produits de la réaction ne sont que des molécules d'eau n'apportant aucun risque de corrosion excessif ou de contamination. Les trois modes de greffage présentés, soit mono, di ou tridentates sembleraient dépendre du substrat. Cependant il n'est pas toujours évident de mettre en évidence le mode de greffage obtenu.

Dans ce travail, un des objectifs consistera à modifier une surface oxydée par un groupement ostéoinductif. L'idée proposée est de greffer des molécules contenant plusieurs groupements acides phosphoniques. Certains de ces groupements agiront comme groupement ancreur, tandis que les autres, orientés en surface, auront pour rôle d'induire la croissance de l'hydroxyapatite. Plusieurs molécules seront évaluées en variant le nombre d'acides phosphoniques disponibles, ou insérant une chaîne carbonée afin de tester un auto-assemblage.

Tests de croissance de l'hydroxyapatite

Tous les assemblages réalisés en vue de l'obtention d'un revêtement idéal pour les prothèses dentaires et orthopédiques doivent être étudiés du point de vue de leur caractère ostéoinductif. Comme expliqué dans le paragraphe sur les propriétés biologiques de l'implant, l'hydroxyapatite²⁷ est le constituant minéral majoritaire de l'os et sa croissance en surface de l'implant aurait pour effet un accroissement de l'adhérence et de l'intégration de l'implant au système¹¹⁰. Afin de diminuer le nombre trop important de tests sur animaux, le taux de croissance de la couche d'apatite peut dans un premier temps être évalué en surface de ces matériaux par immersion dans une solution acellulaire. Cette solution est appelée « Simulant le Liquide Physiologique » soit SLP, pour désigner une solution simulant le liquide physiologique par sa contenance en sels et son pH (Na^+ 142.0, K^+ 5.0, Ca^{2+} 2.5, Mg^{2+} 1.5, Cl^- 147.8, HCO_3^- 4.2 HPO_4^{2-} 1.0, SO_4^{2-} 0.5 mM – pH 7.4)^{8,9,60,111}.

0.3. En résumé

La base de ce travail repose sur la combinaison des caractéristiques massiques du titane aux excellentes propriétés de surface de l'oxyde de tantale, dans l'objectif de créer un matériau plus performant pour les implants orthopédiques. La déposition d'une couche mince de tantale sur le substrat de titane est ici effectuée par deux méthodes simples et efficaces, la déposition sol-gel et l'électrodéposition. A partir de ce concept, différentes méthodes de structuration morphologique seront investiguées, par structuration ou anodisation de la surface. D'une autre part, l'efficacité de la modification des propriétés chimiques de surface via le greffage d'acides organophosphoniques sera également investiguée. Un schéma récapitulatif est repris à la figure 5. La croissance de l'hydroxyapatite sera étudiée sur chacun des systèmes afin d'évaluer l'efficacité des changements apportés au substrat de titane.

Toutes les étapes de ce travail ont été caractérisées par diverses techniques détaillées en annexe. Ces mesures ont permis d'évaluer l'efficacité des modifications de surface tant d'un point de vue chimique que d'un point de vue ostéoinducteur.

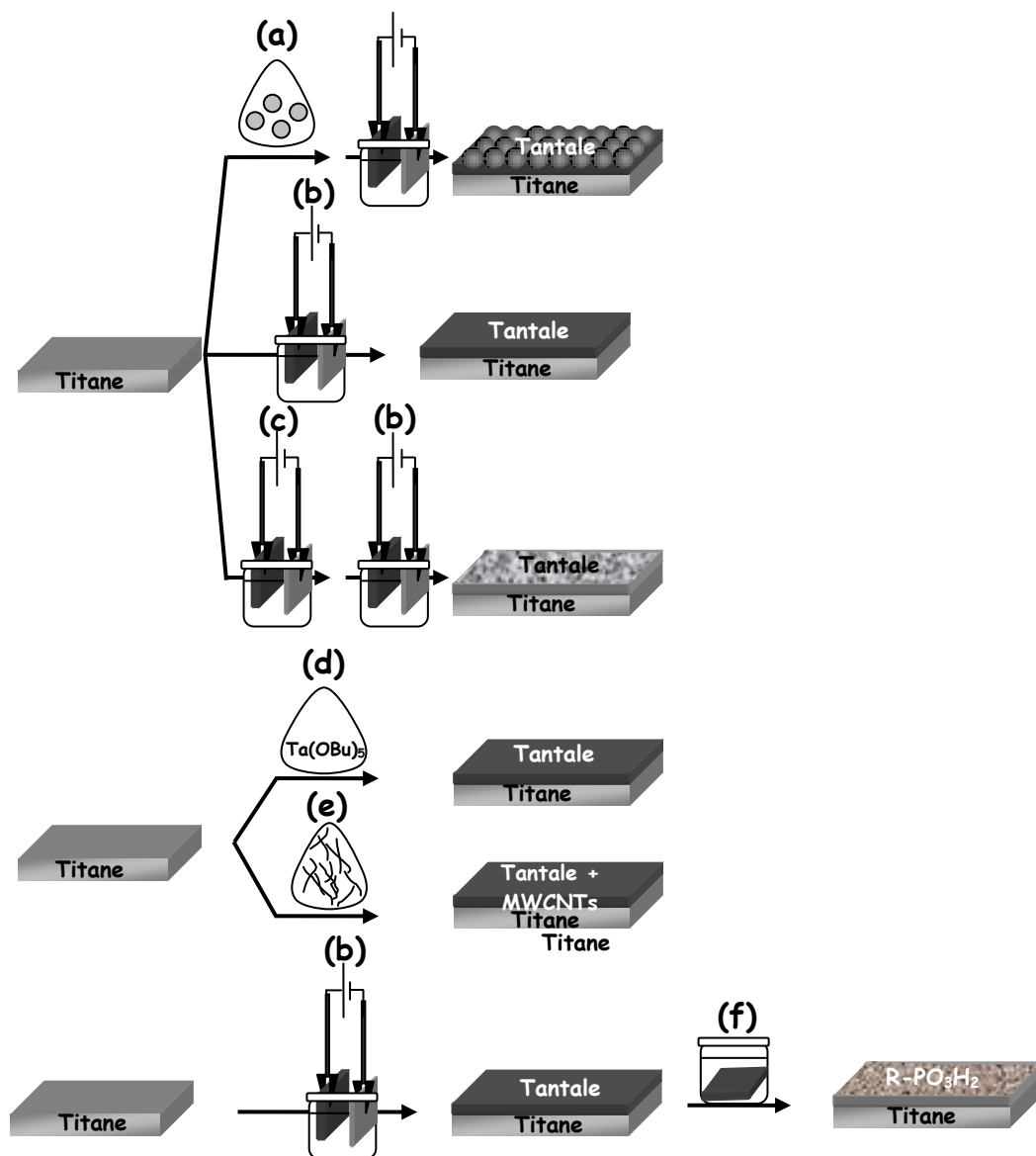


Figure 5 Schéma récapitulatif des approches de cette recherche.

a: formation d'une monocouche organisée de billes de polystyrène

b: électrodéposition du tantale

c: anodisation du titane

d: déposition par sol-gel de l'oxyde de tantale

e: insertion de nanotubes de carbone dans l'oxyde de tantale

f : modification par des acides organophosphoniques

**Chapitre 1: Formation d'une monocouche organisée
de billes de polystyrène**

1.1. Introduction

Les réactions physiques ou chimiques se déroulant dans des volumes confinés de l'ordre du micromètre voire moins, constituent un intérêt particulier dans ce travail. Des propriétés telles que l'augmentation de la vitesse de croissance de l'apatite, la propagation de cellules, l'effet bactéricide, ou même plus simplement l'augmentation de la surface active dans le cadre de biocapteurs sont contrôlées de façon importante par la structure de notre système tantale/titane. La méthode « bottom up » proposée dans ce chapitre consiste en la formation d'une monocouche organisée de billes de polystyrène, qui servira de masque lors de la déposition ultérieure d'une couche de tantale. L'effet escompté est une croissance de cette couche, préférentiellement aux interstices formés entre les billes de polystyrène. Après enlèvement des billes de la surface, une structure inverse de la monocouche inscrite dans la couche de tantale devrait être observée.

1.2. Partie expérimentale

La littérature propose de nombreuses méthodes en vue de la formation de monocouches organisées à partir de billes de tous types. La nature du substrat ainsi que celle des billes jouent un rôle important dans l'organisation de la monocouche. L'étude de l'organisation des billes de polystyrène sur un substrat de titane poli n'ayant pas encore été abordée, une optimisation complète doit être effectuée, en commençant par le choix d'une méthode de travail.

Quatre méthodes ont été investiguées (figure 7). Pour chacune de ces méthodes, la concentration de la suspension aqueuse de billes de polystyrène a été choisie arbitrairement à 0.1 % en poids (% pds). Avant de développer ces méthodes ainsi que les résultats qu'elles ont générés, il est important de procéder à un prélude sur l'importance du prétraitement du substrat.

A la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, le dépôt des billes de polystyrène sur les 2 substrats s'est effectué en utilisant la même méthode, consistant en un trempage de l'échantillon dans une suspension aqueuse de billes de polystyrène et

évaporation de l'eau, la seule variable a été le prétraitement du substrat de titane. Le titane poli a été nettoyé de ses contaminations carbonées par bain ultra-sons dans de l'éthanol absolu.

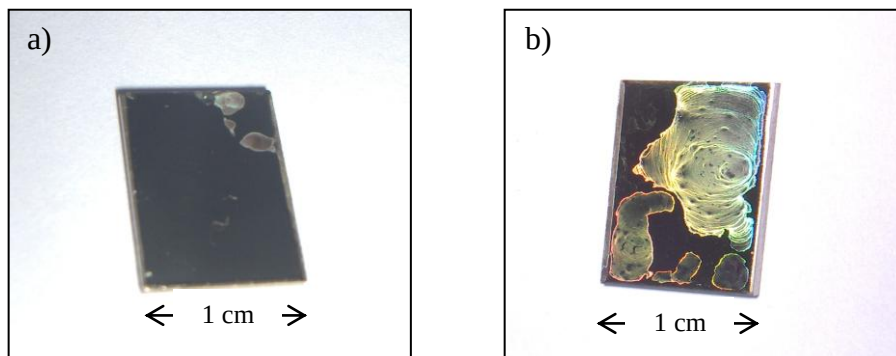


Figure 6 Photographie de couches de billes de polystyrène obtenues par évaporation verticale à 60°C d'un substrat de titane plongé dans une suspension aqueuse 0.1% pds en billes de polystyrène. a) Ti poli + 15 min. ultra-sons dans éthanol, b) Ti poli + 15 min. ultra-sons dans éthanol + 15 min. UV-ozone après trempage dans H₂O

Suite à ce traitement, le substrat présente un angle de contact moyennement hydrophile de 58°. Grâce à un traitement supplémentaire de 15 minutes sous UV-ozone, en ayant au préalable trempé le titane dans l'eau, l'angle de contact diminue fortement jusqu'à une valeur de 16°. L'échantillon ayant été rendu bien plus hydrophile, le mouillage par la solution aqueuse de polystyrène devient dès lors plus efficace. Le résultat se voit très clairement sur les photos (Figure 6a), où seule une part minime de la surface de l'échantillon est couverte de billes dans le premier cas, alors que dans le second cas, l'étape d'hydrophilisation de la surface par traitement UV-Ozone (Figure 6 b) permet à une majorité de l'échantillon d'être recouvert.

Dans ce qui suit, les conditions suivantes ont été adaptées :

a) Prétraitement du titane :

Polissage mécanique

15 minutes dans éthanol absolu sous ultra-sons

Trempage dans l'eau suivi de 15 minutes sous UV-ozone

b) Dépôt de billes de polystyrène :

Solution aqueuse 0.1% pds polystyrène pour l'optimisation des méthodes

Les autres conditions seront optimisées et détaillées dans ce chapitre

1.3. Choix de la méthode de dépôt

Description des méthodes

Quatre méthodes sont étudiées et schématisées à la figure 7. La méthode A consiste en un trempage de l'échantillon, suivi de son retrait. Le séchage du substrat posé horizontalement s'effectue à température ambiante⁷⁹. La méthode B consiste en l'évaporation à 60°C de la suspension de billes de polystyrène dans laquelle l'échantillon est plongé verticalement⁵⁰. Les deux dernières méthodes sont relativement similaires, une goutte de la solution en suspension de polystyrène est déposée sur l'échantillon. Dans le cas de la méthode C, l'échantillon est maintenu en position oblique par rapport à l'horizontale^{15,112} et est séché à température ambiante, alors que pour le système D, l'échantillon est posé horizontalement lors de l'étape de séchage¹¹³.

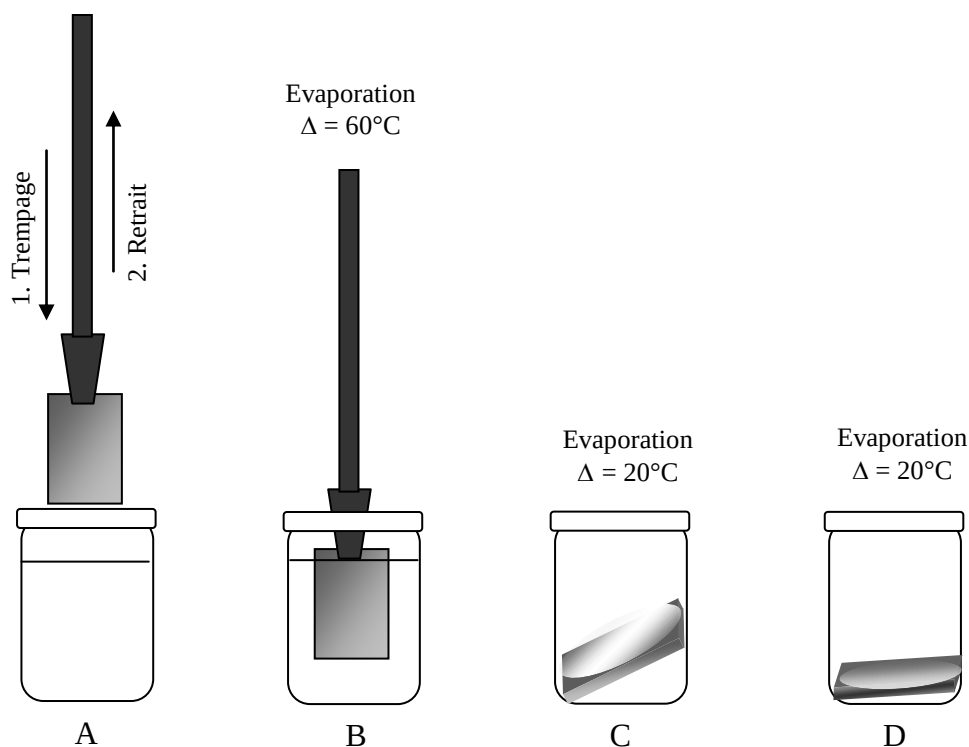


Figure 7 Méthodes étudiées: a) trempage, b) évaporation verticale, c) évaporation substrat penché et d) évaporation substrat en horizontal

Résultats et discussions

L'observation visuelle (Figure 8) des échantillons obtenus par ces 4 différentes méthodes permet déjà de se faire une première idée de leur efficacité respective. En effet, une épaisse couche poudreuse blanche est observée sur l'échantillon B, laissant présumer d'un dépôt plus épais que la simple monocouche attendue. Les méthodes A, C et D mènent à des échantillons couverts d'une couche brillante à coloration changeante. Cet effet de brillance et de couleur changeante a déjà été observé dans un matériau naturel composé de microbilles tel que l'opale. Cependant, on observe pour A et C un relief ligné dans la couche, pouvant laisser présager une inhomogénéité répétitive du dépôt.

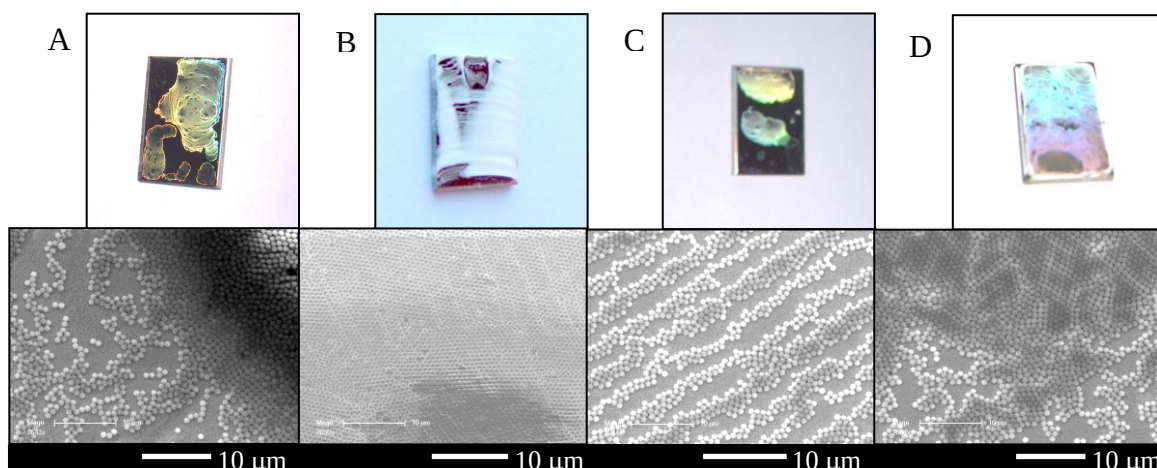


Figure 8 Photographies optiques et électroniques (MEB) des échantillons obtenus par : a) trempage, b) évaporation verticale, c) évaporation penchée et d) évaporation horizontale. [billes] = 0.1 % pds

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (Figure 8) confirment les premières observations visuelles. En effet, la méthode B consistant en l'évaporation complète de la solution laisse un film épais sur la surface. Ce film est constitué de multicouches de billes de polystyrène. La méthode par trempage, A, mène à une déposition inhomogène, constituée de zones partiellement recouvertes, ainsi que des zones recouvertes par des multicouches. La déposition d'une goutte de suspension de billes de polystyrène a conduit dans les cas C et D, à une surface partiellement couverte par les billes, ainsi qu'à l'absence de multicouches. L'évaporation penchée est à l'origine d'un effet de vagues dans l'arrangement de la monocouche, alors que le système horizontal présente des zones bien organisées et quelques zones moins organisées dues au manque de recouvrement total.

Au vu de ces résultats, la méthode D semble apporter les meilleurs résultats pour l'obtention d'une monocouche organisée de billes de polystyrène. Afin d'obtenir un résultat homogène sur une grande échelle (dans notre cas, de l'ordre du cm^2), et un recouvrement quasi total, l'optimisation des paramètres de la goutte déposée semble nécessaire.

1.4. Optimisation de la méthode de dépôt

Le prétraitement du substrat par UV-ozone est primordial dans le cadre de la méthode de dépôt sélectionnée (méthode D). En effet, lorsque le substrat montre un angle de contact de 58° avec l'eau, la goutte de la suspension de billes de polystyrène, ne recouvre pas correctement ce dernier. Ceci risque donc de mener à un surplus de billes au centre de l'échantillon, là où la hauteur de goutte est à son maximum (Figure 9). Un substrat plus hydrophile va permettre une meilleure mouillabilité et par conséquent, disperser les billes sur une plus grande surface.

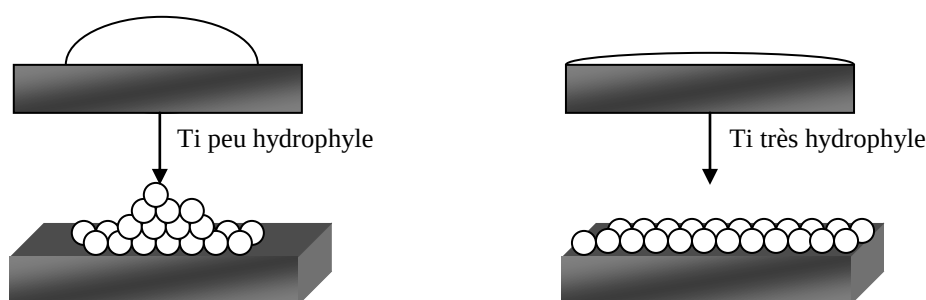


Figure 9 Représentation schématique de l'effet de la mouillabilité de la goutte sur le dépôt d'une couche de billes de polystyrène

Afin d'obtenir la couverture maximale, deux points peuvent être optimisés. Le premier est la concentration de la solution en billes de polystyrène, le second correspond au volume de la goutte déposée. Deux volumes de gouttes respectivement de $0,1\text{mL}/\text{cm}^2$ et $0,5\text{mL}/\text{cm}^2$, ainsi que 4 concentrations allant de 0,1% pds à 5,0 % pds ont été utilisés. Les images observées par microscopie électronique à balayage de chacune des couches obtenues sont reprises à la figure 10. La première conclusion générale déduite de ces résultats est que quelle que soit la concentration utilisée, un volume de goutte de $0,5\text{ mL}/\text{cm}^2$ est trop important. L'effet d'un volume excédentaire mène au

même effet que celui d'un angle de contact trop important (Figure 10), à savoir un excès de solution au niveau du centre de l'échantillon entraînant la formation locale de multicouches nombreuses sur la surface de l'échantillon et une désorganisation complète du dépôt menant à observer également des zones couvertes partiellement

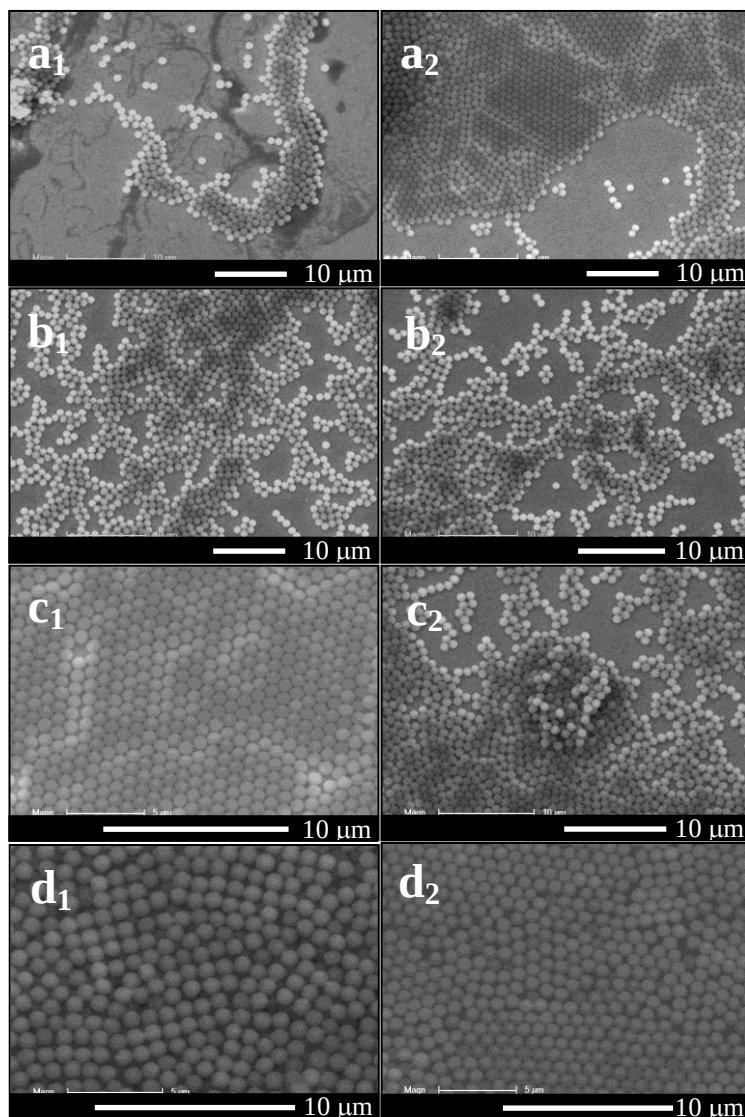


Figure 1 Images MEB de couches de billes de polystyrène obtenues par déposition d'une goutte et évaporation horizontale à température ambiante. Concentrations de la goutte : a) 0.1%pds, b) 0.5%pds, c) 1.0%pds, d) 5%pds – Volume de la goutte : 1) 0.1 mL/cm², 2) 0.5mL/cm²

d'amas (figure 10c₂). Une goutte de 0,1 mL/cm² permet une couverture totale de l'échantillon par la solution de polystyrène, sans sembler amener un surplus de billes au centre du support. Il est clair qu'une concentration de 5% pds ne convient pas pour l'obtention d'une monocouche. En effet, l'échantillon obtenu est certes homogène, mais entièrement recouvert de multicouches, qui ne sont pas opportunes dans le cadre de ce travail. Les concentrations de 0,1% pds et 0,5% pds mènent quand à elles à une couverture incomplète de l'échantillon. Des concentrations trop

faibles n'amènent pas assez de particules pour couvrir toute la surface et ne permettent pas une organisation des billes en surface. Finalement, une concentration de 1.0% pds semble apporter une monocouche organisée et compacte. Seuls les effets de bords restent problématiques, mais ces derniers peuvent être minimisés par la modification de plusieurs échantillons les uns collés aux l'autre, le nombre de bords par échantillon est ainsi diminué.

1.5. Conclusion

La formation d'une monocouche de billes de polystyrène sur un substrat de titane poli et traité à l'UV-ozone s'obtient par le dépôt en position horizontale d'une goutte de $0,1 \text{ mL/cm}^2$ d'une solution aqueuse 1,0% pds en billes. Cette structure s'auto-organise en séchant à température ambiante pour donner un résultat homogène sur de grandes surfaces de tailles macroscopiques.

**Chapitre 2: Structuration du substrat de titane par
anodisation**

2.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, il a été proposé de déposer au préalable une monocouche de billes de polystyrène sur le substrat avant l'étape d'électrodéposition de tantale. Ce dépôt de billes a pour objectif de contrôler la morphologie de cette couche mince de tantale par effet de masque. L'approche proposée dans ce chapitre est différente, elle ne consiste pas ici à contrôler la morphologie de la couche de tantale mais plutôt celle du titane avant dépôt. Parmi les nombreuses méthodes de structuration d'une surface métallique, l'anodisation est particulièrement intéressante pour sa haute contrôlabilité, pour sa facilité d'application ainsi que pour la diversité de structure qu'elle peut engendrer. Le professeur P. Schmuki a développé de nombreux travaux sur l'anodisation du titane^{90,114}, menant à des structures hautement organisées telles que des nanotubes. Les conditions de départ de notre étude sont donc inspirées de ses travaux, mais optimisées afin d'obtenir une rugosité de surface structurée du substrat de titane sans atteindre des structures trop profondes.

2.2. Partie expérimentale

La solution électrolytique utilisée est constituée de l'acide phosphorique (H_3PO_4) 1 mol.L⁻¹ et d'acide fluorhydrique (HF). L'effet de la concentration en HF est étudiée pour des valeurs variant de 0.1% pds à 0.5% pds. La cellule utilisée est constituée de deux électrodes. La pseudo-référence et la contre-électrode sont toutes deux une feuille de platine, et l'électrode de travail est l'échantillon de titane. Afin d'éviter une réactivité du verre avec l'acide fluorhydrique, la cellule utilisée est en téflon.

Effet de la concentration en HF

L'étude de l'effet de la concentration en HF sur le substrat de titane se fait par deux méthodes. La première est l'immersion du substrat durant 1h dans les différentes solutions de concentration molaire en H_3PO_4 et de concentration en HF variant de 0.0% pds à 0.5% pds. Le potentiel libre présenté par ce substrat durant ce temps d'immersion

est mesuré. La seconde partie de cette étude correspond donc à l'imposition d'un potentiel anodique fixé à 25 V/Pt durant un temps également fixé arbitrairement à 1h. Les méthodes de caractérisation développées dans cette partie du travail sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS).

Etude des conditions d'anodisation

L'étude menée au point précédent a permis de faire un choix de la solution électrolytique à utiliser pour l'obtention d'une surface structurée de titane. L'étape suivante se concentre sur l'optimisation des conditions électrochimiques d'anodisation. La première étude est celle du potentiel anodique imposé avec un temps fixé arbitrairement à 1h. L'effet du temps d'anodisation sur la morphologie obtenue est ensuite étudié par MEB.

2.3. Résultats et discussions

Optimisation de la concentration en HF

a) Potentiel libre

Les échantillons de titane plongés dans la solution de H_3PO_4 1 mol.L⁻¹ et HF de concentrations variables sont reliés à une électrode de platine. Les variations du potentiel libre en fonction du temps d'immersion du substrat sont présentées à la figure 11.

Après une heure, les substrats immergés dans les solutions de concentration 0.0% et 0.1% HF ne présentent visuellement aucune modification alors que pour des concentrations plus élevées en acide fluorhydrique, ils passent d'un aspect miroir avant trempage à un effet patiné suite à l'immersion dans ces solutions. Les courbes de potentiel libre mesuré durant cette heure confortent les observations visuelles. Les deux échantillons immergés dans une solution de faible concentration en acide fluorhydrique (0,0% et 0,1%) gardent leur aspect miroir.

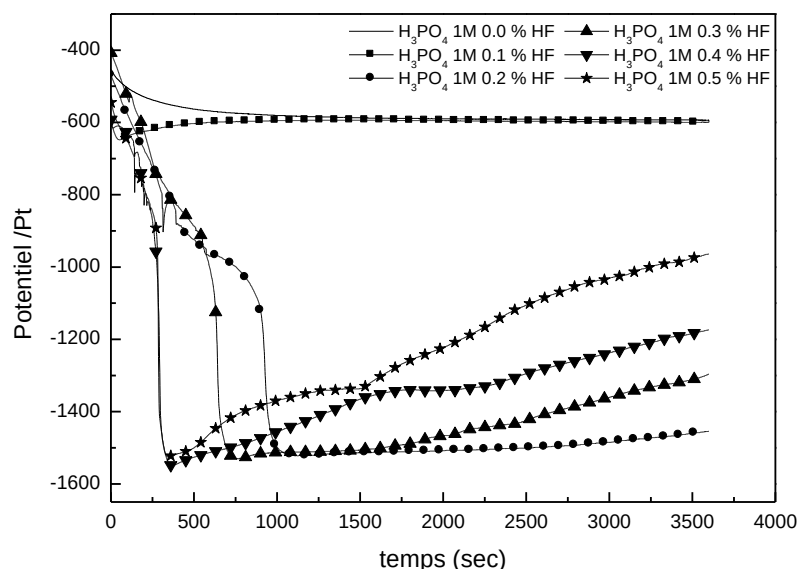


Figure 11 Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'un substrat de titane dans des solutions d'anodisation de concentrations différentes.

La figure 11 montre que ces deux échantillons présentent chacun une allure de courbe de potentiel libre se stabilisant dans la solution dans laquelle ils sont respectivement plongés. Quant aux échantillons immergés dans les solutions de concentrations plus élevées, ils sont matifiés par le décapage chimique et montrent une courbe de potentiel libre différente. L'allure générale de ces courbes est composée de trois parties représentant un processus en trois étapes (Figure 12).

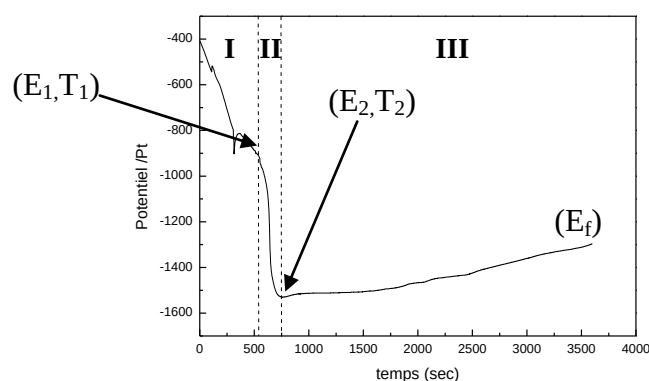


Figure 12 Evolution du potentiel libre d'un substrat de titane immergé pendant 1 heure dans les solutions d'anodisation : mise en évidence des trois parties pour une solution électrolytique contenant 0.3% pds en acide fluorhydrique et 1 mol.L⁻¹ H₃PO₄

Une première étape où le potentiel (E_1) observé tend à se diminuer graduellement vers des potentiels plus anodiques, reflétant l'oxydation importante de la couche d'oxyde naturelle du titane. Les valeurs déduites de ces graphes sont présentées

dans le tableau 1. Cette étape est suivie par une chute importante du potentiel correspondant au moment où cette couche d'oxyde va se morceler, laissant apparaître le titane métallique fortement réactif au contact de la solution. Ce moment (T_1) est atteint d'autant plus rapidement que la solution est concentrée, ce qui se comprend aisément si l'on sait que c'est la présence de l'acide fluorhydrique qui joue le rôle de décapant. D'une autre part, le potentiel mesuré au point (E_2) ne varie pas en fonction de la concentration de la solution, reflétant la mise à nu du titane équivalente dans chacun des cas. La troisième phase correspond à l'augmentation du potentiel (E_f), cette phase est d'autant plus importante que la solution d'acide fluorhydrique est concentrée.

[HF] =	0,0% pds	0,1% pds	0,2% pds	0,3% pds	0,4% pds	0,5% pds
E_1 (mV/Pt)	/	/	-970	-905	-650	-655
T_1 (sec)	/	/	649	532	131	104
E_2 (mV/Pt)	/	/	-1522	-1530	-1549	-1525
E_f (mV/Pt)	-594	-600	-1454	-1296	-1174	-964

Tableau 1: données numériques extraites des mesures du potentiel libre d'un substrat de titane immergé pendant 1 heure dans les solutions d'anodisation. E_1 et T_1 sont le potentiel et temps atteints juste avant rupture du film d'oxyde de titane. E_2 est le potentiel mesuré avant le commencement de la troisième étape. E_f est le potentiel final affiché après une heure d'immersion.

Les photographies obtenues par microscopie électronique à balayage (figure 13) permettent de mieux visualiser la différence entre ces échantillons. Pour des concentrations supérieures à 0.1 % pds le décapage du substrat de titane par la solution de trempage est observé. Comme il a été mis en évidence par la mesure du potentiel libre, il n'est pas étonnant de voir que l'intensité de l'attaque est dépendante de la concentration en acide fluorhydrique.

Pour les concentrations de 0.4% et 0.5% pds en HF, les morphologies observées à la figure 13 sont relativement similaires, cette dernière est dépendante de l'intensité du décapage apporté par la solution. Au regard des courbes de potentiel libre, le décapage, correspondant à la seconde phase, et matérialisé par la chute importante du potentiel, est également similaire pour ces deux échantillons. Cette chute commence au même moment (T_1) et atteint un même potentiel (E_2). Ces deux méthodes d'analyse sont donc

en concordance pour dire que des concentrations supérieures à 0.3% pds en acide fluorhydrique mènent à une saturation de l'activité décapante de ces solutions.

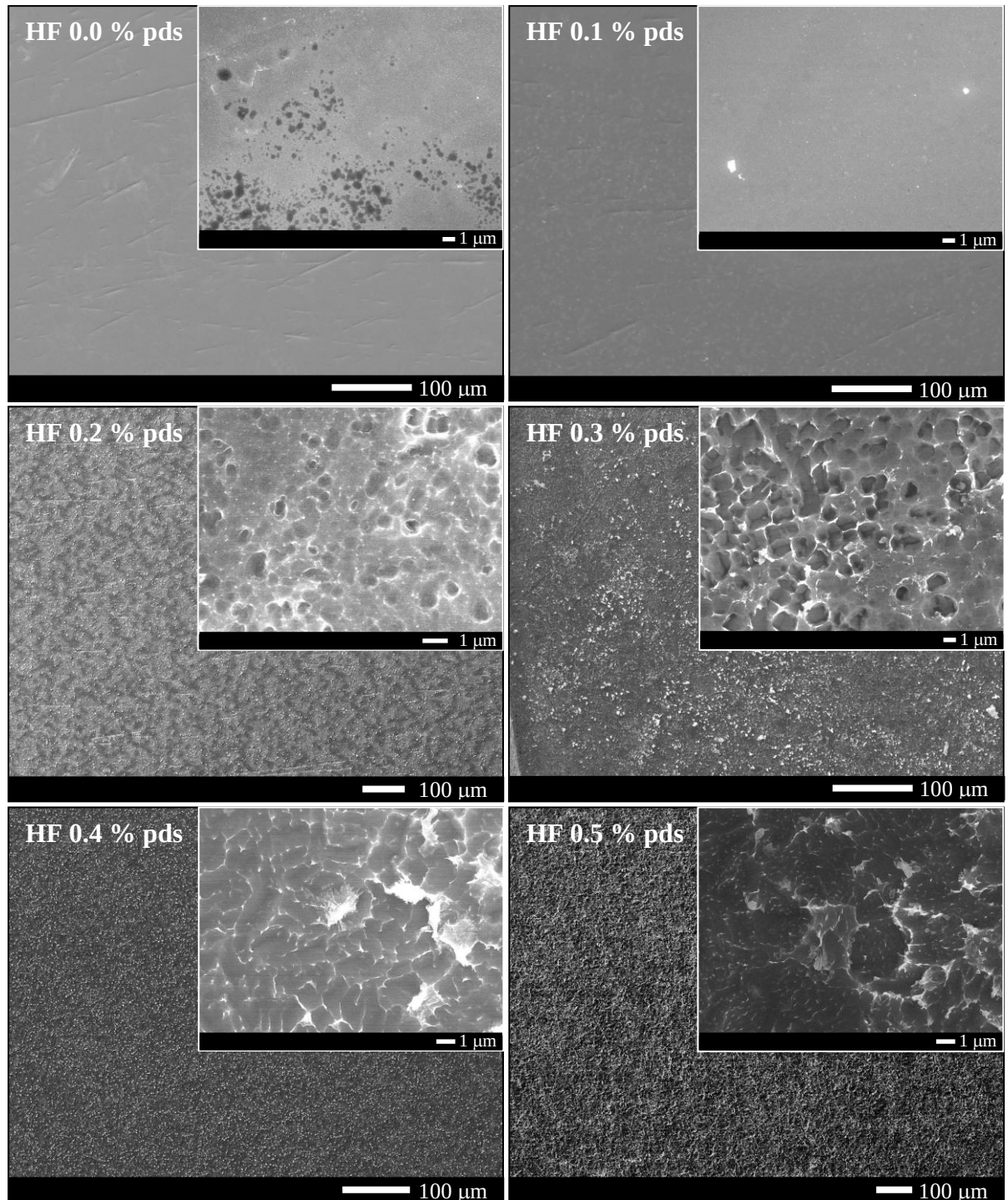


Figure 13 Images MEB des échantillons de titane après une heure de trempage dans les solutions H_3PO_4 1 mol.L^{-1} de concentration variable en HF

Pour les concentrations de 0.4% et 0.5% pds en HF, les morphologies observées à la figure 13 sont relativement similaires, cette dernière est dépendante de l'intensité du décapage apporté par la solution.

L'analyse XPS permet également d'observer une différence fondamentale entre les échantillons trempés dans les solutions 0.0% et 0.1% pds HF et les autres concentrations. Les spectres de région Ti2p montrent que les échantillons présentant une morphologie décapée par l'acide fluorhydrique (Figure 14b) ont une composante de titane métallique (453.9 eV) en surface alors que cette contribution est absente pour les concentrations en HF inférieures ou égales à 0.1% pds. Ceci indique que la couche d'oxyde est d'épaisseur moindre lors d'une immersion dans les solutions de concentration supérieure à 0,1% pds.

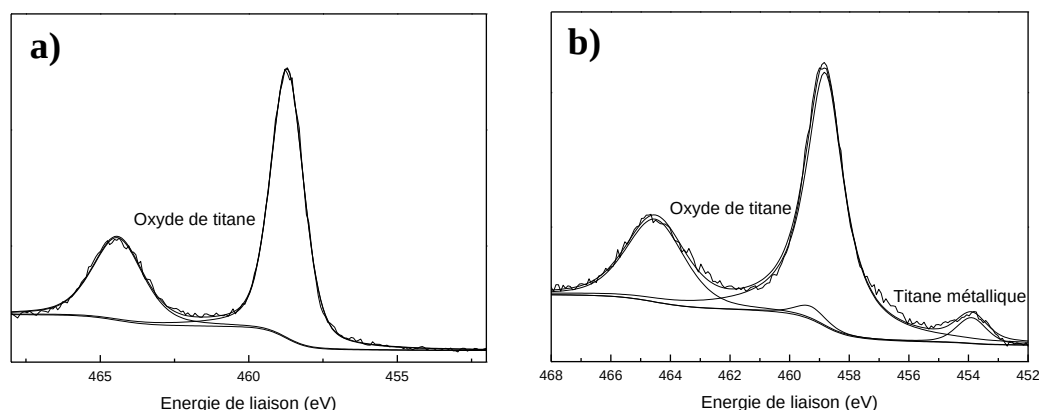


Figure 14 Spectres XPS de région Ti2p caractéristiques d'un échantillon de titane immergé pendant 1h dans une solution contenant $[H_3PO_4] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et a) $[HF] < 0.2\%$ pds, b) $[HF] > 0.1\%$ pds

Cependant, la composition de l'oxyde de titane ne varie pas d'un échantillon à l'autre, présentant toujours la même énergie de liaison (458.7 eV) et les mêmes différences d'énergie entre $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Cet oxyde est formé spontanément par le titane lorsque celui-ci est en contact avec l'air ambiant. La composante métallique représente 2% pour une solution de concentration 0.2% pds en HF, pour atteindre 6% pour les concentrations supérieures. Ces analyses confortent bien les observations effectuées par MEB. En effet, la couche d'oxyde est décapée proportionnellement à la concentration en acide fluorhydrique, laissant le titane métallique en surface. Celui-ci étant fortement réactif à l'air, il s'oxyde instantanément, menant à un profil XPS similaire pour les échantillons décapés par les solutions de concentration supérieure à 0.2% pds HF.

b) Anodisation

L'effet de la concentration en acide fluorhydrique sur la morphologie du substrat après anodisation a également été investigué. Les images MEB obtenues après une heure d'anodisation à 25V/Pt sont regroupées à la figure 15.

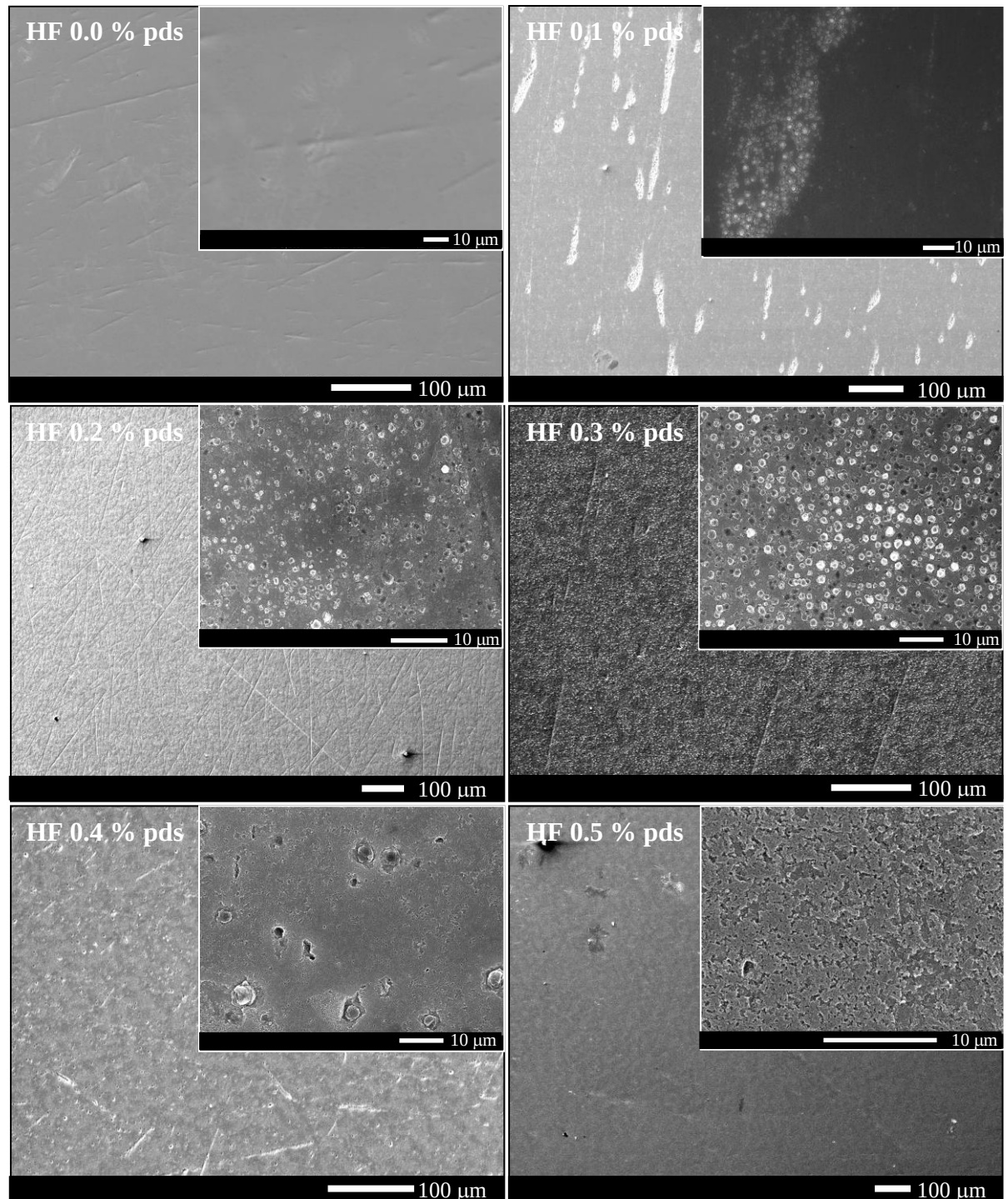


Figure 15 Images MEB des échantillons de titane anodisés sous 25V/Pt – 1 h dans des solutions 1 mol.L⁻¹ H₃PO₄ et de concentration variable en HF.

Une attaque oxydative généralisée et homogène du titane n'est atteinte que lorsque la solution électrolytique dépasse 0.2% pds en HF. On peut observer qu'avec la solution 0.1% pds HF, la surface présente deux zones bien distinctes, à savoir une zone de la surface générale peu corrodée et quelques endroits épars attaqués par le traitement. Pour des concentrations supérieures à 0.3% pds en HF, la surface montre une morphologie de substrat décapé, présentant des pores de piqûration. Pour les concentrations intermédiaires, 0.3% pds, le résultat est plus intéressant pour notre objectif. La structure obtenue comporte des amas de type « mille-feuille » dispersés de manière relativement homogène sur toute la surface. Une image à plus grande résolution de ces amas est montrée à la figure 16.

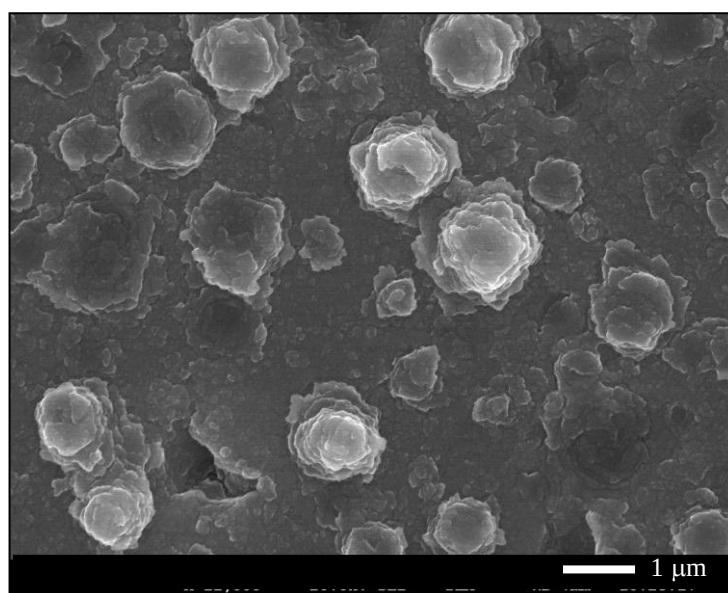


Figure 16 Image MEB d'un substrat de titane anodisé 1h à 25V/Pt dans une solution 1 mol.L⁻¹ H₃PO₄, 0.3 % pds en HF

L'obtention de ces amas de manière contrôlée et reproductible sur la surface des échantillons de titane pourrait apporter la rugosité et le profil nécessaire pour l'augmentation de la vitesse de croissance de l'hydroxyapatite. Notre travail sera donc focalisé sur une anodisation dans une solution contenant 0.3% pds en HF.

Optimisation du potentiel d'anodisation

Après le choix de la concentration de la solution électrolytique, il est important d'évaluer les effets d'autres paramètres contrôlables de l'anodisation, tel que le temps et le potentiel imposé.

Pour un temps d'anodisation fixé à 1 heure, le potentiel anodique imposé a été varié de 5 à 40 V/Pt. Pour chaque type d'anodisation, les échantillons de titane présentent un aspect visuel matifié et une coloration variant graduellement du jaune au vert avec l'augmentation du potentiel d'anodisation. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage sont présentées à la figure 17. Chacune des morphologies obtenues est uniforme, homogène et bien dispersée sur toute la surface.

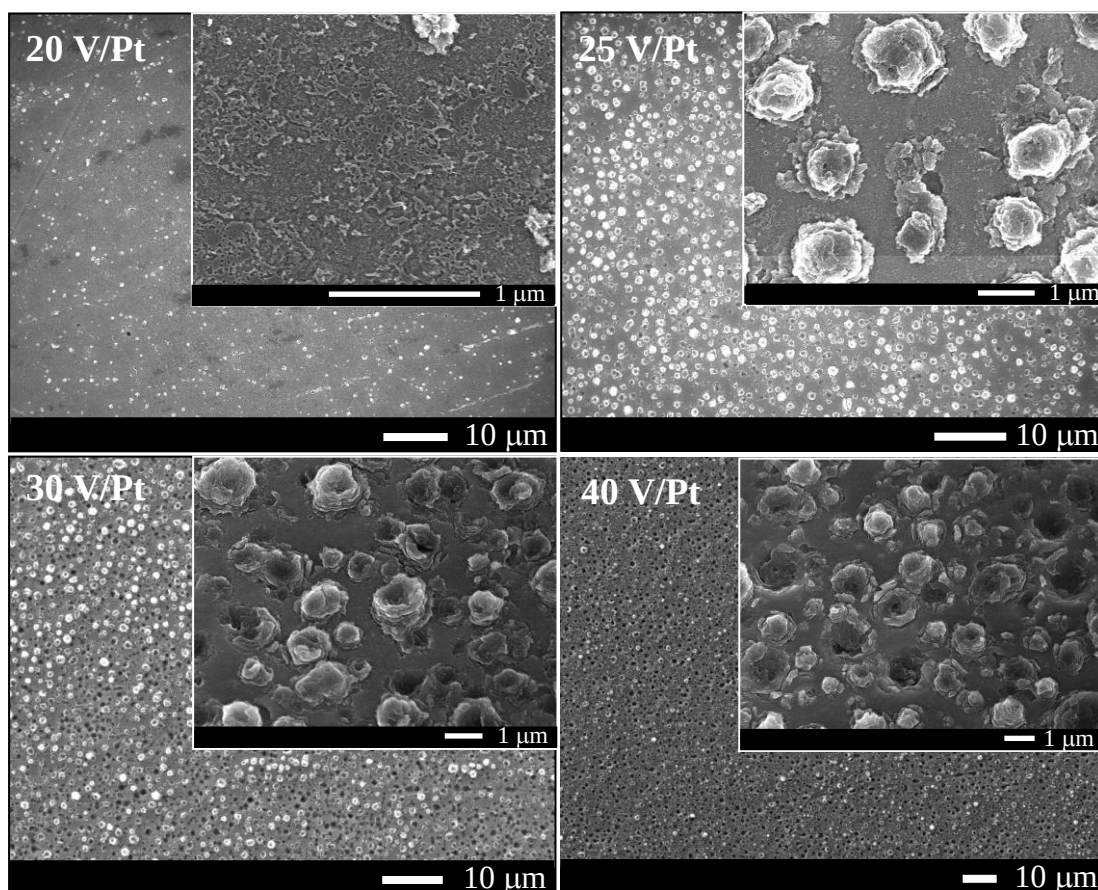


Figure 17 Images MEB obtenues pour l'optimisation du potentiel d'anodisation du titane dans une solution 1 mol.L⁻¹ H₃PO₄ et 0,3% pds en HF pour un temps arbitraire de 1h

Les structures en mille-feuilles déjà observées ne sont pas obtenues pour des potentiels inférieurs ou égaux à 20 V/Pt. La morphologie observée pour les échantillons anodisés à 5, 10, 15 et 20 V/Pt est identique. Pour cette raison, seul un de ces échantillons est présenté à la figure 17. La croissance en structure type mille-feuilles s'observe pour les potentiels de 25 V/Pt ou plus. Cependant, alors que pour l'anodisation à 25 V/Pt, seules les structures mille-feuilles sont observables, on peut remarquer que l'augmentation du potentiel mène à l'observation d'un second

phénomène. En effet, l'anodisation à 30 V/Pt laisse apparaître une alternance de croissance de mille-feuilles et de trous. Plus le potentiel imposé est important, plus l'effet prépondérant est la formation de ces trous. Dans une optique d'étude fondamentale, afin d'assurer l'homogénéité de la morphologie du substrat après anodisation, nous nous sommes focalisés sur le potentiel permettant l'obtention d'un seul type de structure, soit 25 V/Pt.

Optimisation du temps d'anodisation

L'étude de l'effet du temps d'anodisation sur la morphologie ne permet pas à elle seule de choisir les conditions optimales, il est également nécessaire d'essayer de comprendre comment ces structures croissent. Les temps d'étude s'étalent de 15 minutes à 2 heures d'anodisation pour un potentiel de 25 V/Pt. Dès 15 minutes, une attaque uniforme sur la surface de titane est observée et se densifie avec l'augmentation du temps. Les photographies MEB sont regroupées à la figure 18 pour chacun de ces échantillons.

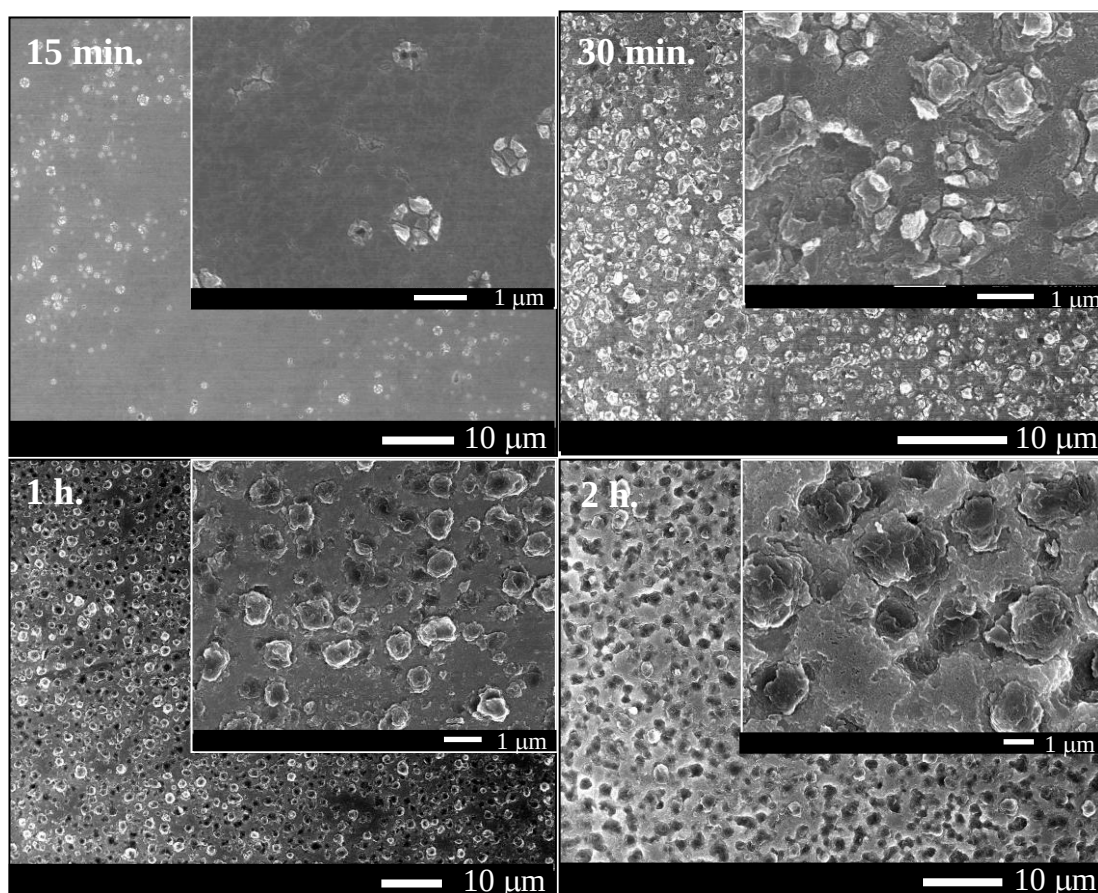


Figure 18 Images MEB obtenue lors de l'optimisation du temps d'anodisation du titane, sous un potentiel de 25V/Pt dans une solution 1 mol.L⁻¹ H₃PO₄ et 0,3% pds en HF

Le principe de formation de ces structures mille-feuilles pourrait s'expliquer sur base de ces images. L'initiation provient probablement de l'augmentation de la tension interne lors de l'oxydation du substrat¹¹⁶, menant au craquelures et au début de croissance observée après 15 minutes. Cet effet devient plus important avec l'augmentation du temps d'anodisation. Finalement, pour des temps d'anodisation longs, il est à supposer que ces structures finissent par être déstabilisées, par les conditions intenses subies, laissant place après 2 heures à une majorité de trous et quelques « mille-feuilles » résiduels.

2.4. Conclusion

Le but de ce travail n'est pas d'atteindre les structures originales de nanotubes comme présentées dans les travaux du professeur Schmuki et al., mais plutôt une augmentation de la rugosité, et du nombre de confinements permettant une meilleure croissance osseuse. Une structure de type « trous » sur toute la surface est escomptée par la méthode de patterning par une monocouche de billes de polystyrène. Dès lors il est ici plus intéressant de se focaliser sur l'autre type de structure atteint par la méthode d'anodisation, soit la dispersion d'îlots en mille-feuilles. Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que l'obtention d'une surface structurée de titane, homogène et reproductible, s'obtient par anodisation dans une solution de concentrations H_3PO_4 1mol.L^{-1} et 0.3% pds HF avec imposition d'un potentiel de 25 V/Pt durant 1h.

Chapitre 3: Formation et structuration d'une couche mince d'oxyde de tantale par électrodéposition en milieu liquide ionique

3.1. Introduction

L'électrochimie est un outil très puissant dans le domaine de la formation et de la structuration des matériaux. Cette technologie permet un haut degré de contrôlabilité, tant sur le plan de la morphologie que sur l'épaisseur du dépôt formé. L'électrodéposition du tantale n'est cependant pas aisée à cause de son potentiel de réduction très bas ($-0,81 \text{ V/ENH}$), peu de solvants montrent une stabilité dans cette gamme de potentiel. Une solution novatrice à cette problématique est l'utilisation des liquides ioniques. Ces composés éveillent un intérêt croissant dans le monde scientifique pour leur faible volatilité, et leur grande stabilité chimique. Le professeur Endres fut le premier à développer le dépôt d'une couche de tantale sur un substrat de titane. Les dépôts obtenus par le professeur Endres présentaient des problèmes d'adhérence et une épaisseur que quelques centaines de microns. Nous avons donc utilisé ses travaux comme base pour l'élaboration des conditions d'électrodéposition, mais avec pour objectif l'obtention d'un dépôt adhérent plus mince, de l'ordre du micron.

Parmi plusieurs méthodes applicables, la voltammétrie cyclique est généralement utilisée pour l'étude du comportement des espèces présentes dans le milieu. Quant aux méthodes de déposition, elles sont le plus souvent la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie. Ce chapitre démontrera le choix et l'optimisation de la méthode la plus efficace pour la déposition d'une couche mince de tantale.

3.2. Partie expérimentale

Le dépôt de métaux par voie électrochimique nécessite l'imposition de courant ou de potentiel plus ou moins élevé en fonction du métal à déposer. Dans le cas du tantale, la réduction du $\text{Ta}(+V)$ en $\text{Ta}(0)$ nécessite un potentiel réducteur très important ($-0,81 \text{ V/ENH}$), ce qui est irréalisable dans les conditions classiques de solvant organique ou de milieu aqueux dû à la non stabilité cathodique du solvant. Une possibilité est de travailler dans des conditions drastiques dans les sels ioniques,

cependant les hautes températures sont coûteuses en énergie et peuvent être destructives pour certains matériaux. Une alternative consiste en l'utilisation de liquides ioniques permettant de travailler dans une gamme de potentiel plus large à des températures beaucoup plus modérées.

La cellule utilisée est constituée de trois électrodes. La pseudo-référence et la contre-électrode sont toutes deux une feuille de platine, et l'électrode de travail est le substrat de titane. La géométrie des électrodes joue un rôle important sur la qualité des revêtements obtenus. Afin d'obtenir un dépôt homogène sur des substrats d'une surface de 1 cm², la contre-électrode et l'électrode de travail ont été disposées parallèlement en face l'une de l'autre à une distance de 2 cm.

Composition de la solution électrolytique :

Les compositions de la solution électrolytique utilisée dans cette étude sont :

Dépôt à 200°C

LiF 0.25 mol.L⁻¹

TaF₅ 0.25 mol.L⁻¹

Dépôt à 25°C

LiF 0.25 mol.L⁻¹

TaF₅ 0.10 mol.L⁻¹

Le solvant utilisé est un liquide ionique permettant le travail dans une large gamme de potentiels en absence d'eau, à savoir le butyl-méthyl-pyrolidinium bistrifluorosulfonylimide (BMPTf₂N). La structure est représentée à la figure 19.

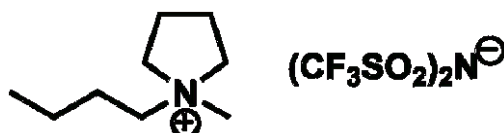


Figure 19 Structure du butyl-méthyl-pyrolidinium bistrifluorosulfonylimide

Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le liquide ionique est séché pendant 4h à 150°C sous une pression de 25 mbar. L'électrodéposition est réalisée sous boîte à gants pour laquelle la concentration résiduelle en eau dans l'atmosphère est contrôlée afin de ne jamais dépasser un taux de 20 ppm.

3.3. Résultats et discussions

La première partie de cette étude a été effectuée à 200°C suivant un mode opératoire décrit dans la littérature⁷¹. Le substrat utilisé étant de nature différente et l'épaisseur du dépôt plus faible, une optimisation de ce mode opératoire a été nécessaire à l'obtention d'un résultat concluant. Afin de diminuer la vitesse de dégradation de la solution électrolytique, mais aussi d'économiser l'énergie à mettre en œuvre pour de possibles applications industrielles, la seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'optimisation de l'électrodéposition à température ambiante.

Electrodeposition à 200°C

La voltammétrie cyclique a été utilisée afin de mieux situer le potentiel à imposer pour obtenir la réduction des ions du tantale sur la surface du titane. La figure 20 représente les voltammogrammes obtenus avec ou sans la présence de fluorure de tantale.

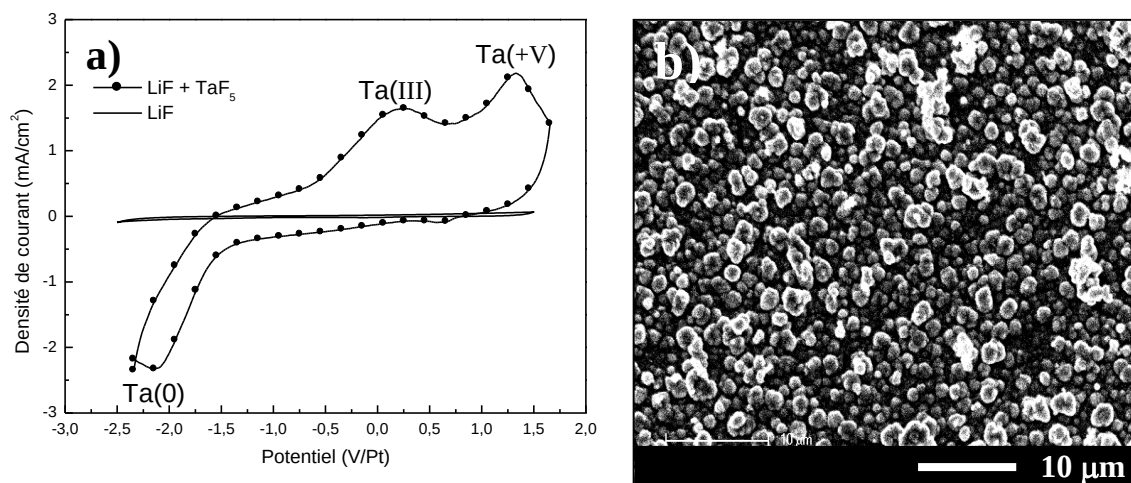


Figure 20 a) Voltammogramme cyclique obtenu par balayage en potentiel de 1.5 V/Pt à -2.5 V/Pt, T=200°C, v=100 mV/sec dans BMPTf2N, [LiF] 0,1mol.L⁻¹, avec ou sans TaF₅ 0.25 mol.l⁻¹. b) image MEB du dépôt de tantale (n_{cycles} = 5)

Le voltammogramme correspondant à la solution ne contenant pas de TaF₅ montre une absence de réactivité de la solution électrolytique et du substrat dans la gamme de potentiel étudiée [-2,5 à 2,0 V/Pt]. Dès lors, les pics d'oxydation et de

réduction observés sur le voltammogramme de la solution électrolytique contenant le TaF_5 peuvent être assignés à la réactivité du tantale. Le pic apparaissant vers -2,1 V/Pt après ajout du fluorure de tantale correspond bien à la réduction du Ta^{+5} en $\text{Ta}(0)$. Le balayage retour montre quant à lui 2 pics d'oxydation, le premier à 0.2 V/Pt peut être attribué à l'oxydation du $\text{Ta}(0)$ à l'étage d'oxydation (+III), qui est connu pour être une forme stable du tantale étant donné sa configuration électronique : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^3 6s^2$. Le second pic à 1.3 V/Pt correspond quant à lui à l'oxydation totale en $\text{Ta}(+V)$.

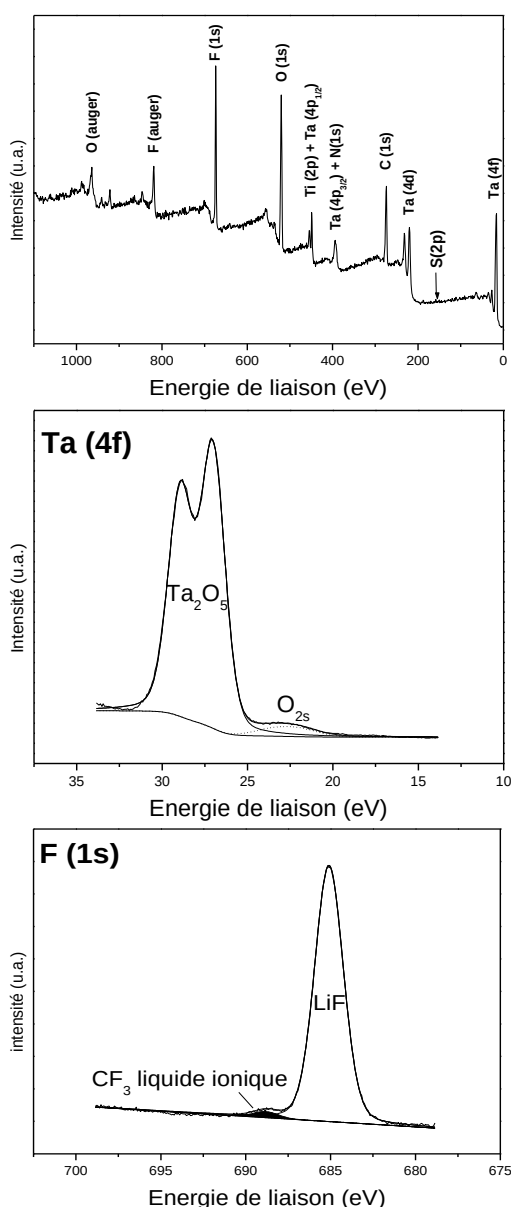


Figure 2 Analyse par XPS d'un dépôt de tantale obtenu par voltamétrie cyclique. potentiel de 1.5 V/Pt à -2.5 V/Pt, $T=200^\circ\text{C}$, $v=100$ mV/sec dans BMPTf2N, $[\text{LiF}] 0,1\text{mol.L}^{-1}$, avec ou sans $\text{TaF}_5 0,25\text{mol.L}^{-1}$ Spectre général et des niveaux de coeur Ta (4f) et F (1s)

Le dépôt obtenu après cinq cycles a l'apparence d'une couche noire épaisse et poudreuse déposée sur le substrat de titane. L'adhérence de cette couche est médiocre. En effet, un simple rinçage à l'acétone suffit à enlever ce dépôt par l'action du jet sur l'échantillon. C'est donc par un trempage précautionneux de l'échantillon dans un bain d'acétone que les résidus du bain électrolytique ont été enlevés afin de pouvoir caractériser cette couche. La photographie obtenue par microscopie électronique à balayage illustrée à la figure 20 révèle un dépôt granuleux. La taille des grains obtenus est relativement importante, de l'ordre du micromètre.

L'analyse par XPS révèle sur le spectre général (figure 21a) l'apparition des pics caractéristiques du tantale mais aussi des résidus de la solution électrolytique tels que le fluor. L'azote et le soufre sont également observés mais présentent des facteurs de Scofield (voir

annexe techniques) beaucoup plus faibles, les rendant donc moins facilement visibles sur un spectre général en quantité résiduelle.

Les spectres de niveau de cœur du tantale et du fluor confirment bien la présence des atomes observés sur le spectre général. L'analyse du spectre du tantale apporte l'information supplémentaire que le métal se trouve ici sous forme oxydée Ta_2O_5 . Quant à la région spécifique du fluor, deux pics sont observables. Le pic minoritaire vers 689,0 eV correspondant aux espèces $-CF_3$ provenant de la structure du liquide ionique utilisé pour l'électroréduction. Le pic majoritaire à 684,9 eV correspond quant à lui aux ions fluorures. Etant donné que la seule forme de tantale observée correspond à son oxyde, les fluorures ne peuvent provenir du TaF_5 , ils proviennent donc du sel LiF ajouté dans le milieu électrolytique.

Deux problèmes sont donc rencontrés dans cette méthode à savoir l'adhérence du dépôt à la surface du substrat de titane ainsi que la présence de résidus provenant de la solution électrolytique utilisée. La présence des pics d'oxydoréduction sur le voltammogramme confirme l'électroactivité du sel de tantale dans cette gamme de potentiels. La présence du dépôt noir et poudreux analysé par XPS comme étant de l'oxyde de tantale prouve l'électrodéposition du tantale ainsi que son oxydation rapide à l'air pour donner lieu à du Ta_2O_5 .

Dans les mêmes conditions de température, d'atmosphère et de composition électrolytique, des essais d'électro-réduction de l'ion Ta^{+5} ont été effectués par la méthode chronoampérométrie. L'étude par voltammétrie cyclique a révélé que la réduction du fluorure de tantale débute vers un potentiel de -1.4 V/Pt, soit le potentiel minimum à imposer lors d'une déposition par chronoampérométrie. Deux dépôts ont été formés, l'un sous un potentiel de -1,5 V/Pt et le second à -2,0 V/Pt. Dans chacun des cas le potentiel a été imposé pendant 1h. Chaque échantillon présente un dépôt poudreux et noir, non adhérent, similaire à ce qui avait été obtenu lors de l'étude par voltammétrie cyclique. Les photos obtenues par microscopie à balayage électronique (Figure 22) montrent des structures granulaires de taille croissant proportionnellement à la valeur de potentiel cathodique imposé. La morphologie des nucléis est proche de celle observée lors du dépôt par voltammétrie cyclique.

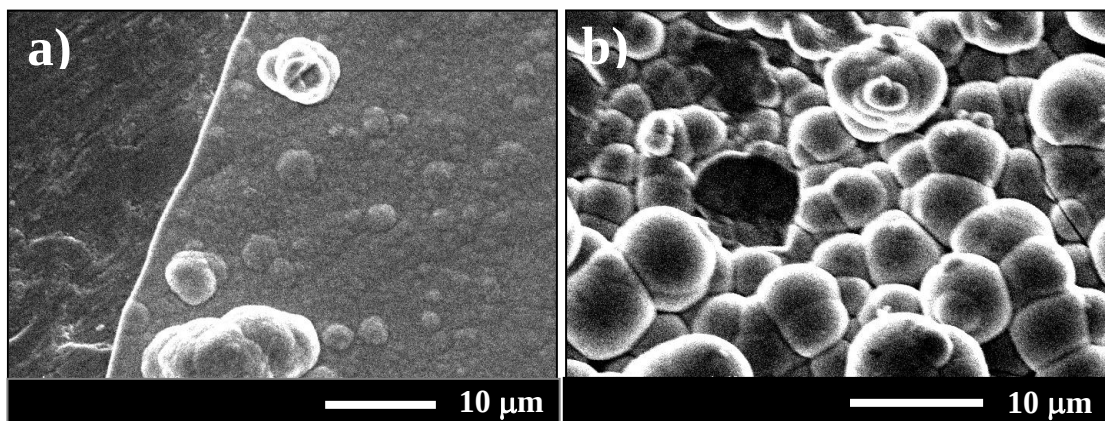


Figure 22 Images obtenues par MEB d'un dépôt de tantale électrodéposé dans BMPTf2N, LiF 0.1 mol.l⁻¹, TaF₅ 0.25 mol.l⁻¹, T=200°C, t=1h, avec un potentiel de : a) -1,5V/Pt, b) -2,0V/Pt

Des problèmes de reproductibilité ont également été observés lors de ces travaux. Notre intérêt s'est donc tourné vers la chronopotentiométrie.

Electrodéposition à courant constant

Dans l'étude suivante, la composition de la solution électrolytique, la température et l'atmosphère environnantes restent inchangées, seule la méthode de déposition est différente. La première série d'échantillons est obtenue par imposition d'un courant cathodique constant, variant de -1 μA/cm² à -1 mA/cm². La mesure du potentiel en fonction du temps écoulé est reprise figure 23.

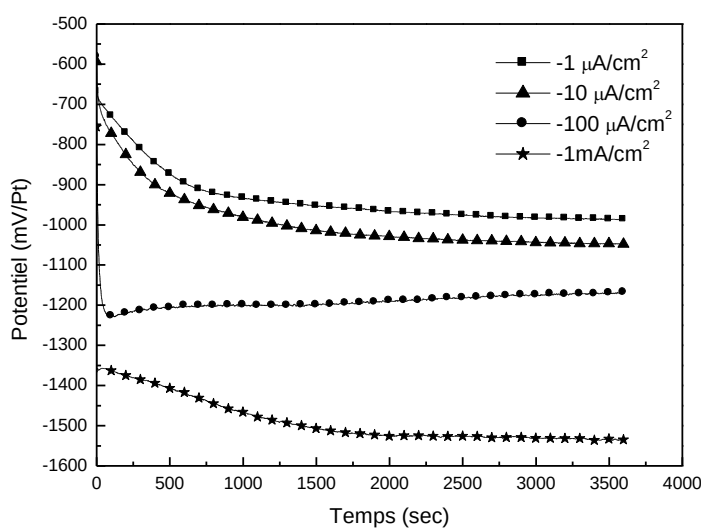


Figure 23 Electrodeposition à courant constant dans BMPTf2N, [LiF] 0,1mol.L⁻¹, [Ta F₅] 0,25 mol.L⁻¹, T = 200°C, t=1h

Le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques lorsque le courant imposé est également plus cathodique. Le potentiel observé diminue rapidement et montre une tendance à se stabiliser après 25 minutes quand un régime de diffusion doit être atteint. Lors d'une déposition à -1mA/cm^2 , le dépôt observé est similaire à ce qui avait été obtenu auparavant, c'est à dire une couche noire et poudreuse non adhérente. Les courants d'intensité inférieure mènent à un changement d'aspect visuel lié à la couleur de la surface devenant bleutée.

Les rapports Ta/Ti (Figure 24) ont été établis par spectroscopie XPS afin d'évaluer le taux de recouvrement du substrat par ces dépôts. Ces rapports augmentent avec l'intensité du courant, révélant un accroissement de la vitesse de réaction.

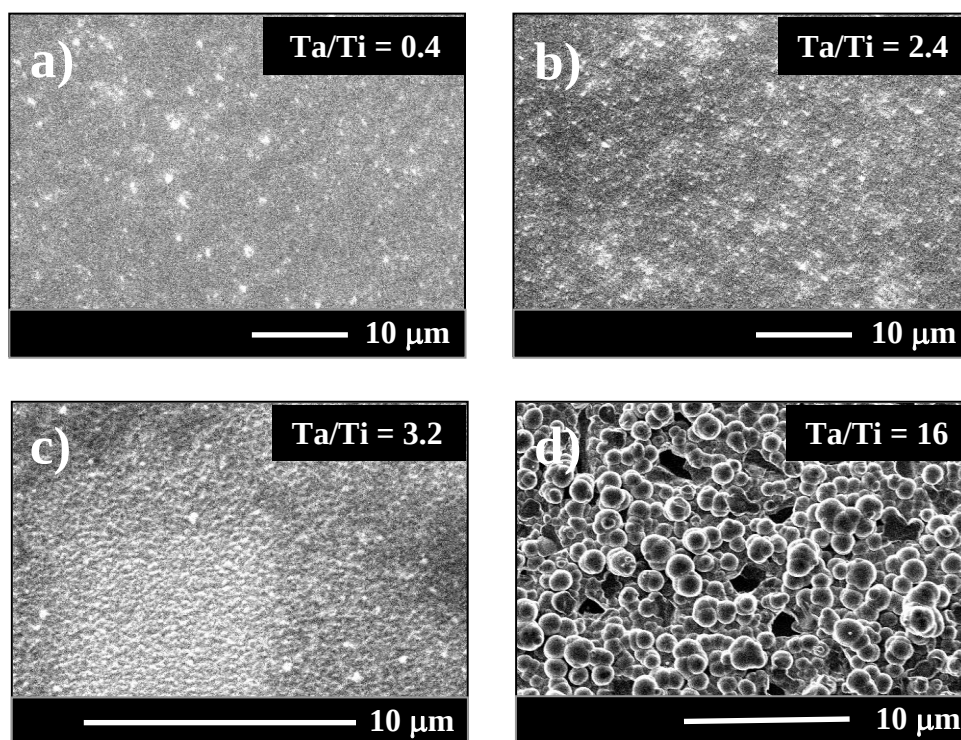


Figure 24 Images SEM des échantillons obtenus par électrodéposition à courant constant. $T=200^\circ\text{C}$, $t=1$ h dans BMPTf2N, $[\text{LiF}] 0,1\text{mol.L}^{-1}$, $[\text{Ta F}_5] 0,25 \text{mol.L}^{-1}$. a) $i = -1 \mu\text{A/cm}^2$, b) $i = -10 \mu\text{A/cm}^2$, c) $i = -100 \mu\text{A/cm}^2$, d) $i = -1 \text{mA/cm}^2$

La morphologie des différents dépôts obtenus varie graduellement avec l'intensité du courant imposé (Figure 24). La taille des grains formés sur la surface augmente avec des courants de plus en plus cathodiques, ce qui est corroboré par l'augmentation des rapports Ta/Ti observés par XPS. La microscopie électronique à balayage nous permet de conclure que pour l'obtention d'un dépôt homogène, adhérent

et couvrant entièrement la surface, un courant de $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ semble être un bon compromis pour l'obtention d'un dépôt adhérent en un temps raisonnable.

Le deuxième point à optimiser dans cette étude d'électrodéposition de tantale était le post-traitement de l'échantillon. En effet, cette étude ayant pour objectif l'utilisation des matériaux dans le domaine du biomédical, il est impératif que ces dépôts soient exempts de tout résidu provenant de leur préparation afin que l'interface ne soit constituée que d'oxyde de tantale, connu pour être biocompatible. Nous avons déjà observé la présence de fluor sur les échantillons préparés par voltammétrie cyclique, il en est de même pour les dépôts obtenus ici par imposition de potentiel (Figure 25a). Un simple rinçage abondant à l'acétone n'est pas suffisant pour nettoyer l'échantillon des résidus fluorés.

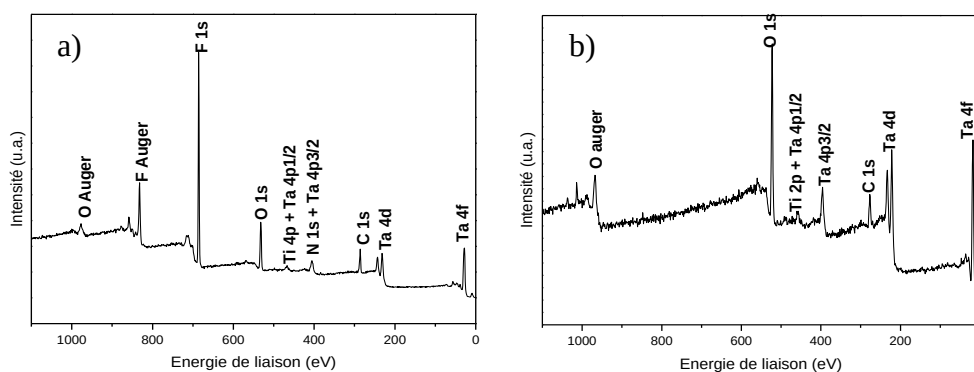


Figure 25 Spectre général obtenu par XPS pour un dépôt obtenu par électrodéposition à courant constant. $T=200^{\circ}\text{C}$, $t=1 \text{ h}$ dans BMPTf2N, $[\text{LiF}] 0,1\text{mol.L}^{-1}$, $[\text{Ta F}_5] 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. $i=-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. a) sans post-traitement, b) avec post-traitement.

Les résidus fluorés observés sont composés principalement des sels LiF. Afin de les éliminer de la surface, un traitement de 10 minutes dans l'eau bouillante, est effectué. L'utilisation de l'eau va permettre la dissolution des résidus salins, augmentée par la haute température. La seconde étape de ce post-traitement consiste en un nettoyage de 15 minutes par bain ultra-sons dans l'éthanol, suivi de 15 minutes par irradiation UV-Ozone pour la destruction des contaminations carbonées ainsi que l'oxydation du substrat. L'analyse XPS (Figure 25b) de la surface après ce traitement révèle l'absence de fluor, une proportion habituelle de composante carbonée de l'ordre de la contamination atmosphérique et du tantale à l'état de Ta_2O_5 .

Optimisation du temps

La dernière étude concernant les conditions opératoires consiste en l'optimisation du temps de dépôt. Quatre temps ont été étudiés, allant de 10 minutes à 2 heures.

Pour le temps le plus court, soit 10 minutes d'électrodéposition, l'apparition de quelques nucléis sont observés (Figure 26) mais le dépôt obtenu n'est ni homogène et ni entièrement recouvrant.

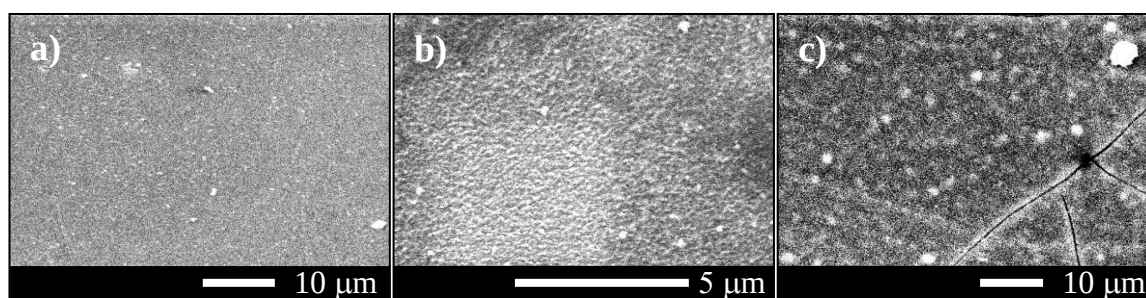


Figure 26 Images MEB de dépôts obtenus par électrodéposition à courant constant dans BMPTf2N, [LiF] $0,1\text{mol.L}^{-1}$, $[\text{Ta F}_5]$ $0,25\text{ mol.L}^{-1}$, $i=-100\text{ }\mu\text{A/cm}^2$, $T=200^\circ\text{C}$. a) $t=10\text{ min}$, b) $t=1\text{ h}$, c) $t=2\text{ h}$.

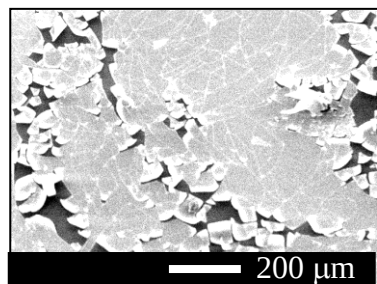


Figure 27 Images MEB de dépôts obtenus par électrodéposition à courant constant dans BMPTf2N, [LiF] $0,1\text{mol.L}^{-1}$, $[\text{Ta F}_5]$ $0,25\text{ mol.L}^{-1}$, $i=-100\text{ }\mu\text{A/cm}^2$, $T=200^\circ\text{C}$, $t=2\text{ h}$

La couche obtenue par l'imposition d'un courant cathodique $-100\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ durant 2 heures est très homogène et couvrante. Cependant, comme il est possible de le constater sur la figure 27, des craquelures sont présentes. Celles-ci peuvent être provoquées par un dépôt trop dense et des tensions trop grandes lors du processus d'électrodéposition. Par la suite, ces fissures peuvent engendrer des réactions de corrosion localisée importantes. Il est donc important de former une couche dense sans défauts.

Finalement, comme observé précédemment lors de l'étude du courant de déposition, un courant de $-100\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ pendant 1 heure mène à l'obtention d'une couche homogène. Aucune craquelure n'est observée dans ce cas, ce temps est donc suffisant pour l'obtention d'une couche dense et entièrement couvrante sans atteindre des tensions néfastes.

Le tableau 2 condense les données numériques extraites des caractérisations effectuées sur ces échantillons. Les rapports XPS Ta/Ti augmentent avec le temps d'électrodéposition, reflet de l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. Cette observation est corroborée par l'évolution décroissante de la valeur des angles de contact. Le titane nu présente un angle de 40°, tandis qu'un échantillon de tantale pur montre quant à lui un mouillage total, soit un angle considéré comme <2° (non mesurable). L'augmentation de l'épaisseur du dépôt (voir annexe technique : profilomètre) entraîne donc des propriétés de surface influencées majoritairement et proportionnellement par l'oxyde de tantale. La mesure de la rugosité est informative et peut être reliée aux différentes évolutions morphologiques au cours du processus de croissance. On observe une augmentation de la rugosité jusqu'à une heure de dépôt, correspondant à une augmentation de la taille des nucléis initiés sur la surface. Par la suite, la rugosité diminue, ceci pouvant être expliqué par un effet de colmatage des joints. En effet, les nucléis étant devenus assez gros, se joignent, couvrent toute la surface et conduisent à un aplanissement de la couche par comblement des interstices. Ce remplissage est probablement à l'origine de l'augmentation de la tension dans le film provoquant l'éclatement par fissures.

	Ti	10 min.	1 heure	2 heures
Rapports XPS Ta/Ti	/	2.8	3.2	8.6
Rugosité (Å)	22	55	400	150
Angle de contact	40°	8°	5°	<2°

Tableau 2 Quelques caractéristiques issues de l'XPS, la profilomètre et l'angle de contact pour des dépôts obtenus par électrodéposition à courant constant dans BMPTf₂N, [LiF] 0,1mol.L⁻¹, [Ta F₅] 0,25 mol.L⁻¹, i=-100 µA/cm², T=200°C en fonction du temps de déposition

L'étude électrochimique du caractère protecteur (Figure 28) de ces différentes couches a également été effectuée afin d'affirmer ou infirmer les conclusions tirées ci-dessus.

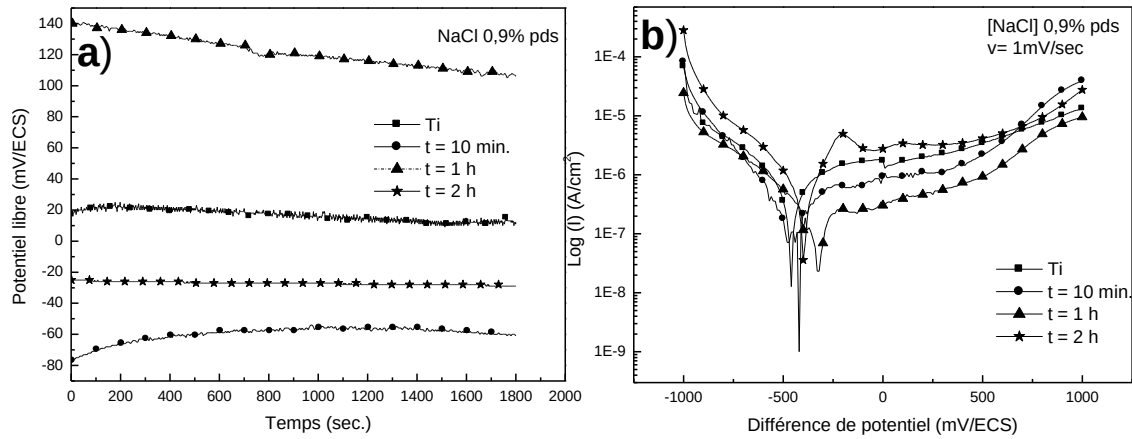


Figure 28 a) Variation du potentiel libre en fonction du temps et b) courbes de polarisation des différents électrodépôts de tantale effectués dans BMPTf2N, [LiF] 0,1mol.L⁻¹, [Ta F₅] 0,25 mol.L⁻¹, $i = -100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $T = 200^\circ\text{C}$, temps variable.

Le substrat de titane immergé dans la solution aqueuse de NaCl 0,9% pds présente un potentiel libre dans la gamme des +20 mV/ECS, ce qui est supérieur aux potentiels mesurés pour les dépôts effectués en 10 minutes et 2 heures, respectivement de -70 mV/ECS et de -20 mV/ECS. Ces dépôts présentent des inhomogénéités, l'un (10 minutes) par une couverture non complète, l'autre (2 heures) par la formation de craquelures. Ces inhomogénéités sont responsables de cette diminution du potentiel libre, représentant une diminution du caractère noble de la surface. Par contre, pour l'échantillon obtenu après une heure d'électrodéposition, menant à une couche homogène d'oxyde de tantale en surface, nous observons un potentiel libre plus élevé de l'ordre de 130 mV/ECS. L'effet escompté est donc obtenu, à savoir un caractère passivant de l'oxyde de tantale. Les courbes de polarisation mènent aux mêmes observations. La couche mince d'oxyde de tantale obtenue après une heure d'électrodéposition présente un potentiel (-320 mV/ECS) plus élevé que celui du substrat de titane nu (-460 mV/ECS). Ce déplacement va de paire avec la décroissance du courant de corrosion de $3 \cdot 10^{-7}$ à $5 \cdot 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$. Une fois de plus, nous observons que les deux autres films ($t = 10 \text{ min.}$ et 2 h) ne sont pas efficaces avec des potentiels de corrosion respectivement de -420 mV/ECS et -400 mV/ECS et des courants de corrosion aux alentours de $1 \cdot 10^{-7}$ et $4 \cdot 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$, valeurs similaires à celles du titane nu. Comme expliqué précédemment, l'inhomogénéité et les défauts de la couche formée peuvent être néfastes aux qualités passivantes attendues de ce dépôt.

Ces études ont permis de définir les conditions optimales pour la formation d'une couche mince d'oxyde de tantale par électrodéposition dans un milieu liquide ionique. Les conditions de concentration et de température ont été reprises des travaux de Endres and al et n'ont pas été modifiées, soient : dépôt à 200°C, LiF 0.25 mol.L⁻¹, TaF₅ 0.25 mol.L⁻¹, sous atmosphère inerte.

L'optimisation effectuée a porté sur le choix du courant et du temps nécessaire à l'obtention d'une couche mince de tantale, adhérente et homogène. Il s'est avéré qu'un courant de -100 µA/cm² permettait un temps optimal de déposition assez rapide d'une heure sans causer un manque d'adhérence. Cette adhérence a été évaluée qualitativement par le test d'adhérence ASTM D3359 (voir annexe technique).

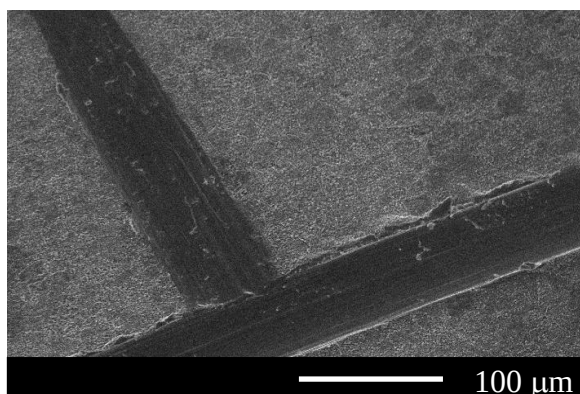


Figure 29 Images MEB du test d'adhérence effectué sur le dépôt de tantale obtenue par électrodéposition à courant continu, $i = -100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans BMPTf2N, [LiF] 0,1 mol.L⁻¹, [Ta F₅] 0,25 mol.L⁻¹,
 $T = 200^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$

La figure 29 est une image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un échantillon sur lequel l'électrodéposition a été effectuée selon les conditions optimales définies auparavant, soit -100 µA/cm² durant 1h. On observe que la couche n'a pas été décollée du substrat après avoir subi le test d'adhérence, elle est donc bien adhérente à la surface.

Ces conditions de dépôts permettent donc l'obtention d'une couche homogène et adhérente. Cependant, l'imposition d'une température de 200°C durant tout le processus de déposition apporte des inconvénients tels qu'un coût élevé en énergie et une dégradation accélérée de la solution électrolytique et des billes de polystyrène utilisées

pour la structuration (voir §3.3.5). Nous nous sommes dès lors intéressés à étudier la formation d'un tel dépôt sous une température de 25°C.

Electrodéposition à 25°C

A 25°C, le TaF_5 présente une solubilité plus faible que celle rencontrée à 200°C dans le liquide ionique. Pour cette raison, la concentration a été diminuée à 0.100 mol.L^{-1} et une forte agitation (1000 rpm) a été appliquée pendant 30 minutes avant l'utilisation de ce bain électrolytique. Les conditions optimales obtenues précédemment ($100 \mu\text{A/cm}^2$ - 1h) ont été gardées pour le premier test de déposition. Les résultats liés à la couche obtenue sont repris à la figure 30 ci-dessous.

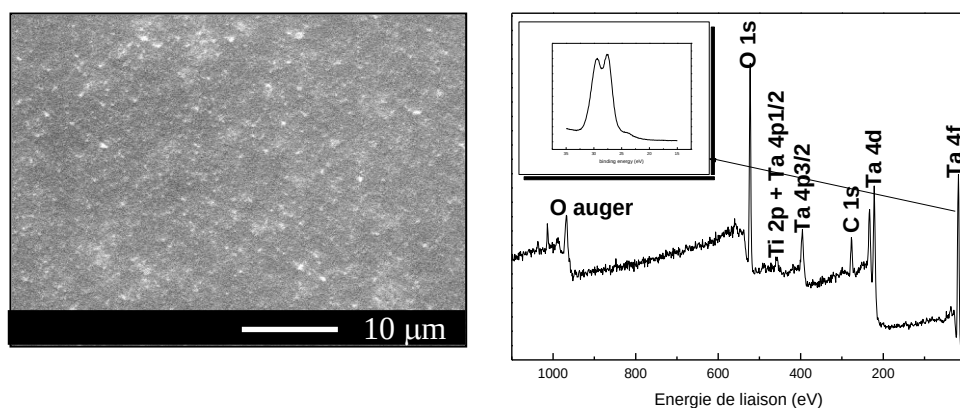


Figure 30 Images MEB et spectres XPS d'un dépôt obtenu par électrodéposition à courant constant, dans BMPTf2N, $[\text{LiF}] 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ta F}_5] 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=1 \text{ h}$, $i=-100 \mu\text{A/cm}^2$

Une couche mince et homogène de Ta_2O_5 est obtenue dans ces conditions. La taille des grains est quant à elle inférieure à celle observée à 200°C comme illustré par l'image MEB, ce qui se répercute sur la rugosité qui atteint ici une valeur de l'ordre de $100 \text{ \AA}$. Cela provient de l'augmentation de la vitesse de la réaction électrochimique par la température. Cet effet de la vitesse de l'électrodéposition sur la taille des grains et la morphologie du dépôt avaient déjà été observés lorsque des courants plus élevés avaient été appliqués. L'analyse XPS montre les pics du titane, du tantale, de l'oxygène, et quelques contaminations carbonées. Le rapport calculé de Ta/Ti est de 2,6. Ce résultat comparé à la valeur de 3,2 obtenue pour un dépôt effectué à 200°C confirme en effet une épaisseur plus faible due sans doute à une vitesse de croissance légèrement plus

faible de la couche. Comme précédemment, la procédure de nettoyage de l'échantillon après la déposition est efficace car le pic du fluor est absent du spectre XPS général. Le tantale se présente sous la forme de son oxyde passivant, Ta_2O_5 .

Les caractérisations électrochimiques (Figure 31) montrent que la couche obtenue à 25°C est également passivante. Le potentiel libre observé (+115 mV/Pt et +139 mV/Pt respectivement pour les dépôts à 25°C et 200°C) est supérieur au potentiel libre du substrat de titane (+69 mV/Pt), il est cependant inférieur au potentiel libre atteint par un dépôt réalisé à 200°C. Ce dernier, plus épais, apporte une meilleure étanchéité et donc minimise l'accès au substrat de titane. Il est donc normal d'avoir un potentiel libre beaucoup plus influencé par le caractère passivant de la couche de tantale.

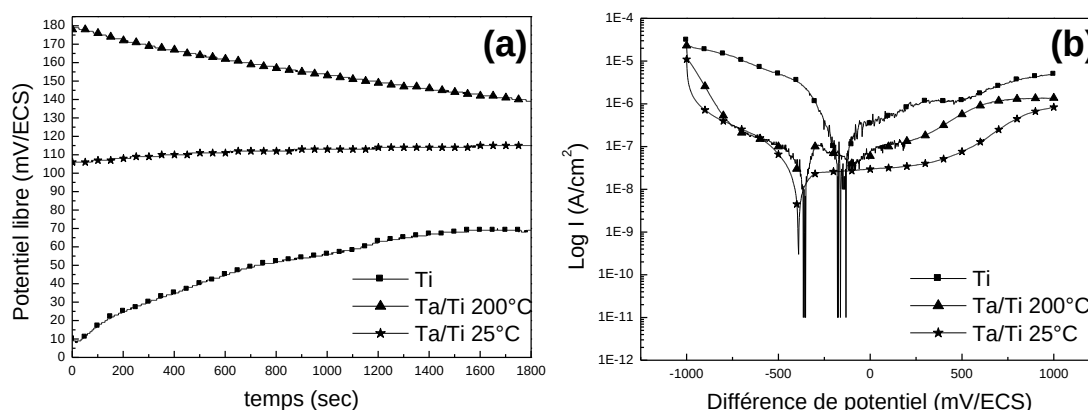


Figure 31 Mesures du potentiel libre (a) et courbes de polarisation (b) de titane et de dépôts obtenus par électrodéposition à courant continu, dans BMPTf2N, $[LiF] 0,1 mol.L^{-1}$, $[Ta F_5] 0,1 mol.L^{-1}$, $t=1 h$, $i=-100 \mu A/cm^2$, $T=25^\circ C$ ou $T=200^\circ C$

Les courbes de polarisation nous renseignent quant à elles d'avantage sur l'aptitude de l'échantillon à résister à la corrosion. Pour les dépôts formés à 25°C comme à 200°C, une protection cathodique non négligeable et similaire est observée. La protection de type anodique est cependant plus marquée pour un dépôt formé à 25°C. La formation plus lente de la couche d'oxyde de tantale obtenue par la formation de nucléis plus petits mènera à une couche plus dense et par conséquent, plus protectrice.

Les propriétés recherchées de la couche d'oxyde de tantale, soit l'homogénéité, l'adhérence et la protection, ne sont pas affectées mais de plus améliorées par la diminution de la température du bain électrolytique. Les nouvelles conditions

d'optimisation sont donc définitivement fixées à $i=-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $t=1\text{h}$ et $T=25^\circ\text{C}$ dans un bain électrolytique de butyl-méthyl-pyrrolidinium bistrifluorosulfonylimide (BMPTf_2N) contenant 0.25 mol.L^{-1} en LiF et 0.10 mol.L^{-1} TaF_5 .

L'étude des conditions optimales de dépôt électrochimique du tantale a également été effectuée à 25°C , mais n'est pas détaillée ici dans un souci de fluidité du manuscrit. La conclusion de cette nouvelle étude a mené aux mêmes conditions que le dépôt à 200°C hormis la concentration en TaF_5 diminuée à 0.10 mol.L^{-1} .

Structuration de la couche d'oxyde de tantale

La structuration de la couche d'oxyde de tantale (Figure 32) est obtenue à la suite de la formation préalable d'une monocouche organisée de billes de polystyrène d'un diamètre de $0.1 \mu\text{m}$. L'électrodéposition du tantale sur cette assemblée va entraîner une croissance de la couche dans les interstices du réseau de billes, là où le liquide électrolytique peut entrer en contact avec le substrat de titane. L'enlèvement des billes après l'électrodéposition laissera la place à des pores organisés, suivant une image inverse de la monocouche de billes de polystyrène.

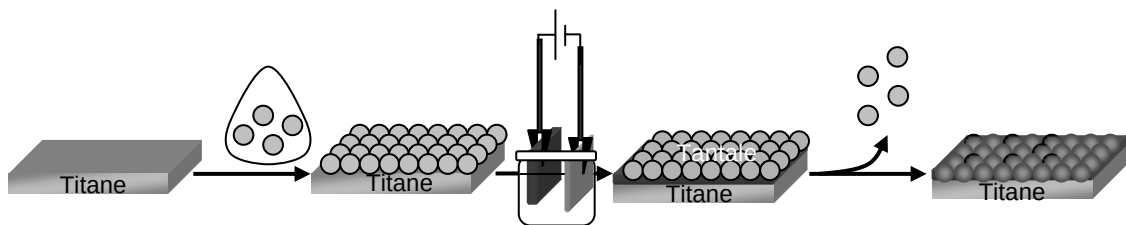


Figure 32 Représentation du principe utilisé pour la structuration de la couche d'oxyde de tantale par les billes de polystyrène

La formation de la monocouche de billes de polystyrène a fait l'objet d'une optimisation dans le chapitre 1. Ici, ne seront discutés que l'électrodéposition du tantale sur les motifs organisés ainsi que la formation de la structure inverse.

a) Etude du post-traitement

Le premier point étudié lors de cette étape de structuration du dépôt de tantale est le post-traitement. En effet, afin de pouvoir caractériser chaque étape de cette étude,

il est essentiel d'obtenir un échantillon propre de résidus afin de pouvoir mesurer la composition chimique de surface mais aussi d'observer la microstructure obtenue. D'autre part, le traitement à effectuer après l'électrodéposition du tantale sur le titane couvert d'une monocouche de billes de polystyrène est capital. En effet, l'objectif appliqué de ce substrat étant son utilisation dans un milieu physiologique, il est indispensable d'enlever tous les résidus de la solution électrolytique ainsi que les billes de polystyrène. Un traitement à l'eau bouillante suivi d'une irradiation sous UV-Ozone a été démontré efficace précédemment pour l'enlèvement des résidus de la solution électrolytique. Ces deux étapes sont donc gardées pour le post-traitement des échantillons formés dans ce chapitre. Il reste cependant la problématique de l'enlèvement des billes de polystyrène. Pour ce faire, trois modes opératoires ont été investigués.

- a) 15 min. H₂O 100°C – 3h 500°C – 15 min. UV-ozone
- b) 15 min. H₂O 100°C – rinçage au toluène – 15 min. UV-ozone
- c) 15 min. H₂O 100°C – 2x15 min. ultrasons dans toluène – 15 min. UV-ozone

La figure 33 présente les images MEB et analyses XPS obtenues après les 3 post-traitements étudiés. Une méthode proposée dans la littérature est la calcination de ces billes¹¹⁷. L'ajout d'une étape de chauffage à 500°C pendant 3h (méthode a) au traitement de nettoyage de la surface n'a pas permis d'éliminer tous les résidus (figure 33 a), que ce soit ceux du bain électrolytique ou ceux des billes de polystyrène. En effet, l'analyse XPS révèle la présence de soufre et de fluor, provenant respectivement du liquide ionique et des sels utilisés lors du processus d'électrodéposition.

Le pourcentage de carbone de 42% est également bien plus élevé que celui observable pour une simple contamination carbonée atmosphérique. Ces composantes carbonées peuvent provenir du liquide ionique ainsi que des résidus de billes. L'image MEB (figure 33 a) montre qu'en plus d'un manque d'efficacité du nettoyage de la surface, le traitement thermique cause une perte de la morphologie apportée au dépôt par les billes de polystyrène. La hausse de température active une restructuration de la couche de tantale menant à un resserrement des pores.

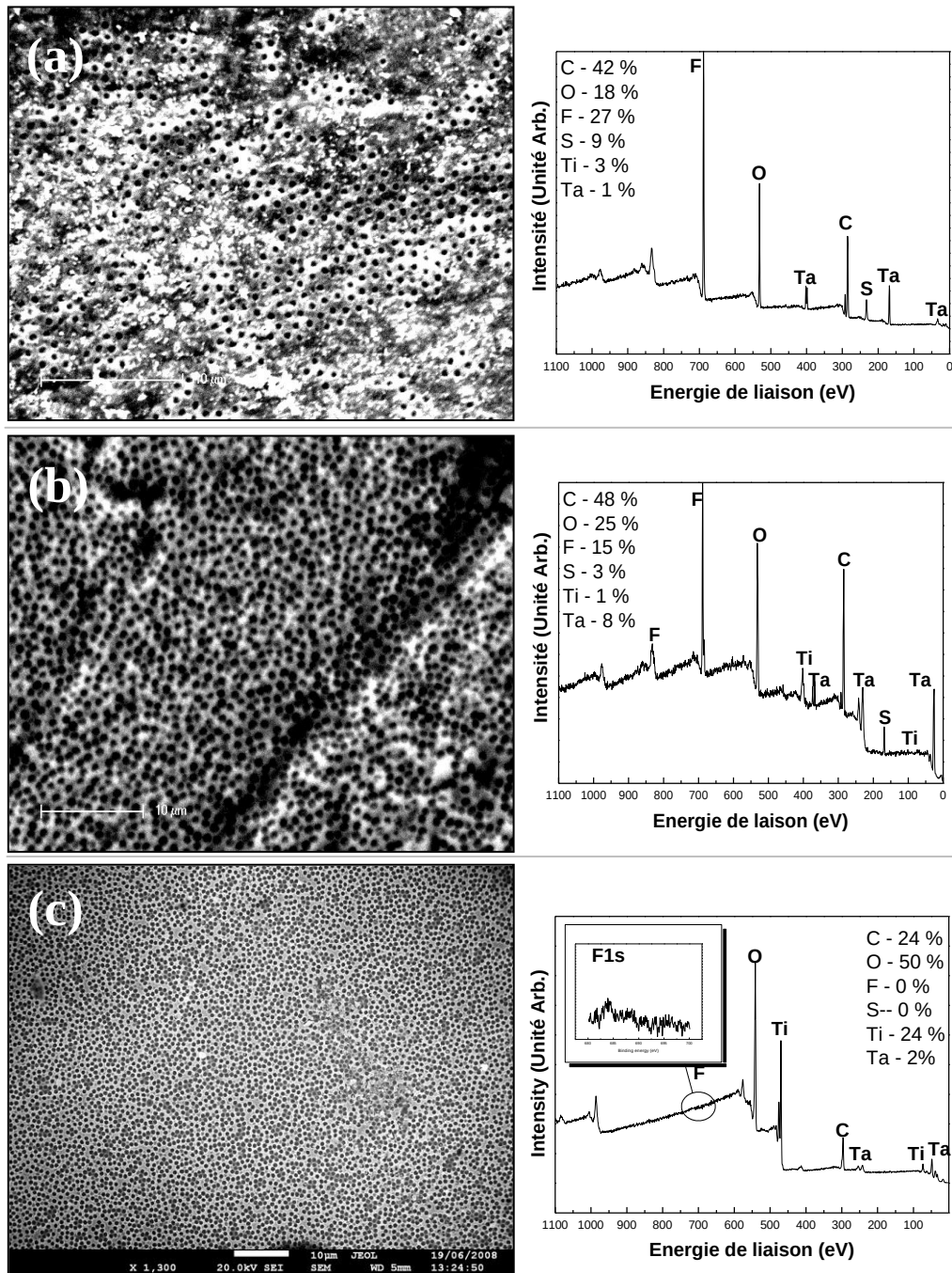


Figure 33 Images MEB et spectres XPS de couches d'oxyde de tantale microstructurées obtenues par électrodéposition à courant continu, dans BMPTf2N, [LiF] $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ta F}_5]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $t=1 \text{ h}$, $i=-100 \mu\text{A/cm}^2$, $T=25^\circ\text{C}$ sur une monocouche de billes de polystyrène organisée. Etude du post-traitement :

- a) 15 min. H_2O 100°C – 3h 500°C – 15 min. UV-ozone
- b) 15 min. H_2O 100°C – rinçage au toluène – 15 min. UV-ozone
- c) 15 min. H_2O 100°C – 2x15 min. ultrasons dans toluène – 15 min. UV-ozone

Un autre moyen d'éliminer les billes de polystyrène consiste en l'utilisation d'un solvant tel que le toluène¹¹⁴. Un rinçage abondant a donc été effectué (méthode b) malgré le fait que la morphologie du dépôt n'a pas été dégradée par ce type de

traitement, les images MEB comme les spectres XPS (figure 33 b) montrent une présence encore très importante de résidus sur la surface, résidus qui ne peuvent être tolérés dans le but d'applications biomédicales.

Afin d'augmenter l'efficacité du toluène, le rinçage a été remplacé par deux bains successifs sous ultra-sons (méthode c). L'imagerie MEB (figure 33 c) nous montre une surface qui semble être exempte de résidus comparativement à ce que nous avons obtenus avec un rinçage. Ceci est confirmé par une absence de soufre et de fluor sur les spectres XPS généraux ainsi que de niveaux de cœur. Alors que les méthodes a et b présentaient des taux de contaminations carbonées supérieurs à 40% attribuées aux résidus électrolytiques ainsi que de polystyrène, ce taux diminue à 20% pour la méthode c prouvant une grande diminution de résidus électrolytiques compte tenu également qu'une grande part des ces 20% peut être attribuée à une contamination atmosphérique généralement observée lorsque l'échantillon analysé est en contact avec l'air ambiant entre l'étape de traitement et l'étape d'analyse.

b) Etude de l'influence du temps d'électrodéposition

Un post-traitement adapté étant mis au point afin d'obtenir une surface d'oxyde de tantale propre, après structuration sur les billes de polystyrène. Il est donc maintenant important de s'intéresser à l'optimisation des conditions de formation du film pour l'obtention d'une morphologie uniforme. Les conditions choisies précédemment étaient optimales pour le dépôt d'une couche mince sur le substrat de titane. Dans cette partie du travail, la présence de billes de polystyrène diminue la surface active du titane, mais également la possibilité de diffusion du liquide électrolytique vers la surface. Il est donc normal que les conditions optimales puissent être différentes avec la présence de billes de polystyrène. Le temps d'électrodéposition joue ici un rôle très important. Les images MEB des dépôts obtenus après 2h et 4h d'électrodéposition de tantale (figure 34 a et b) montrent que la morphologie inverse est effectivement bien observée. Le titane sous-jacent reste visible à l'endroit où les billes de polystyrène étaient en contact et jouaient leur rôle d'isolant, empêchant la solution électrolytique d'accéder à ces points d'ancrage.

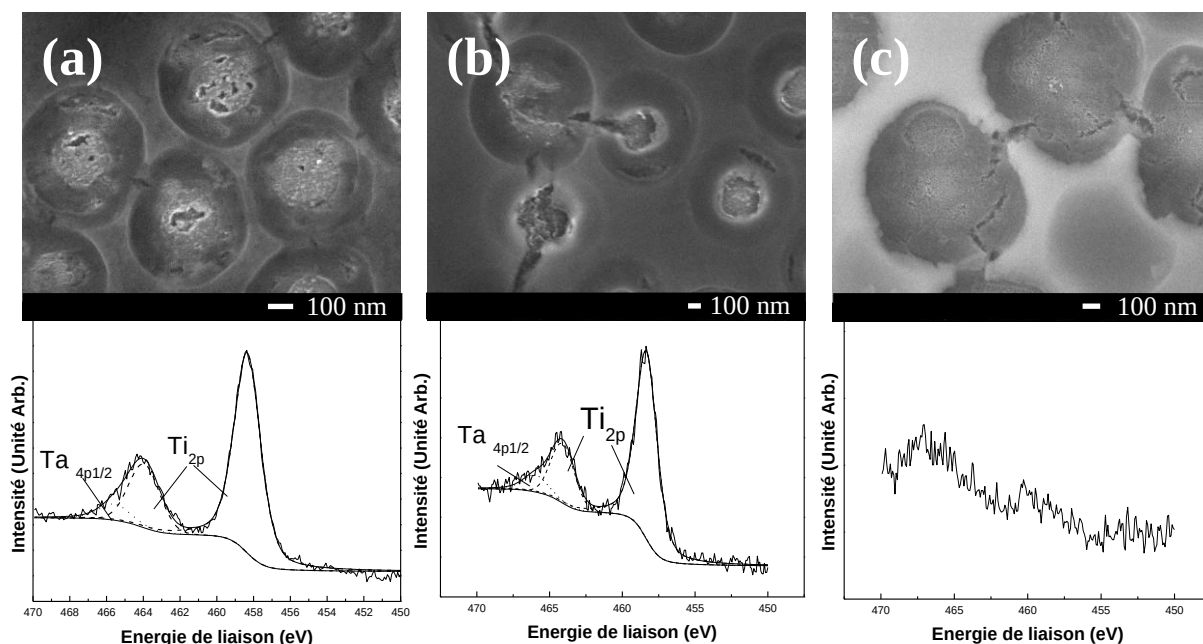


Figure 34 Images MEB et spectres XPS de cœur de couches d'oxyde de tantale microstructurées obtenues par électrodéposition à courant constant, dans BMPTf₂N, [LiF] 0,1 mol.L⁻¹, [Ta F₅] 0,1 mol.L⁻¹, $i = -100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $T = 25^\circ\text{C}$ sur une monocouche de billes de polystyrène organisée. Variation du temps d'électrodéposition a) 2h, b) 4h, c) 6h

Après 6 heures d'électrodéposition (figure 34c), la structuration de surface est toujours observée, cependant, le substrat de titane est totalement recouvert par le tantale, y compris les zones de contact avec les billes de polystyrène. Ces dernières ont probablement été poussées par l'épaisseur grandissante du dépôt de tantale, ouvrant ainsi l'accès à la solution électrolytique.

L'analyse XPS de la région de cœur du titane confirme cette observation. Cette région présente les pics caractéristiques du titane ($2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$), mais aussi le pic du tantale ($4p_{1/2}$). Pour des dépôts de 2h et 4h (figure 34 a et b), le signal du titane peut être détecté, révélant que la couche de tantale obtenue est mince et pas totalement couvrante.

Après 6h, la couche de tantale recouvre totalement le substrat et atteint une épaisseur assez conséquente pour que les pics correspondant aux photoélectrons du titane soient quasi imperceptibles sur le spectre de région (figure 34c). Pour obtenir une couverture totale de l'échantillon de titane afin d'éviter les effets néfastes occasionnés par des différences de composition de surface, il est nécessaire d'effectuer des

dépôts de 6h avec un courant de $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui est très long si l'on envisage une application de ce processus.

c) Pré-déposition d'une couche mince de tantale

La solution proposée pour l'obtention d'une couverture complète du substrat de titane par une couche de tantale de morphologie contrôlée est de commencer par la déposition d'une couche mince de tantale sur la surface du titane. Ensuite, la déposition d'une monocouche de billes de polystyrène est effectuée, pour après, déposer une couche de tantale microstructurée. La première couche mince d'oxyde de tantale est réalisée selon les conditions optimisées auparavant, soit $i=-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $t=1\text{h}$ et $T=25^\circ\text{C}$. Cette étape est suivie par le nettoyage, puis la déposition de la monocouche organisée de billes de polystyrène par déposition d'une goutte de 0.1 mL d'une solution aqueuse 1% pds, et séchage à température ambiante. L'électrodéposition de la couche structurée se fait dans les conditions suivantes : $i=-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, et $T=25^\circ\text{C}$, seul le temps est une variable (Figure 35).

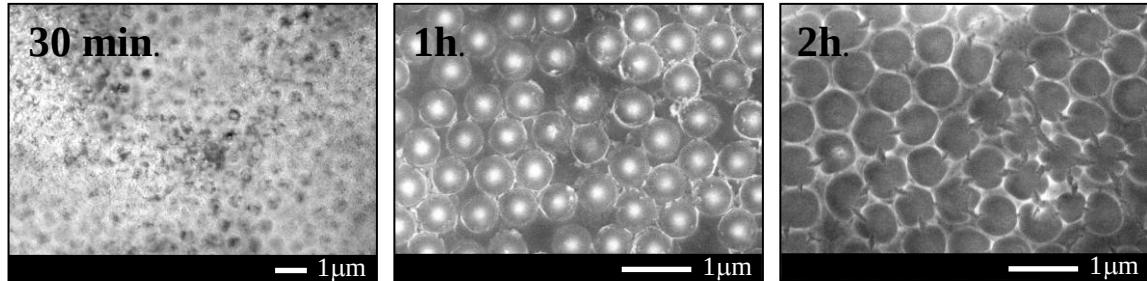


Figure 35 Images MEB de la couche d'oxyde de tantale microstructurée en 4 étapes.

- 1- électrodéposition à courant constant, dans BMPTf2N, $[\text{LiF}] 0,1\text{mol.L}^{-1}$, $[\text{Ta F}_5] 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $t=1 \text{ h}$, $i=-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $T=25^\circ\text{C}$
- 2- dépôt d'une monocouche organisée de billes de polystyrène
- 3- électrodéposition à courant constant, dans BMPTf2N, $[\text{LiF}] 0,1\text{mol.L}^{-1}$, $[\text{Ta F}_5] 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $i=-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $T=25^\circ\text{C}$ variation du temps d'électrodéposition
- 4- post-traitement pour enlèvement des billes et des résidus de liquide électrolytique : 15 min. H_2O 100°C – 2x15 min. ultrasons dans toluène – 15 min. UV ozone

Après 30 minutes d'électrodéposition, on peut observer à la Figure le début de la structuration de la surface, mais celle-ci n'apparaît bien clairement qu'après une heure. Un très bon résultat est obtenu pour un temps d'électrodéposition atteignant 2h, où la structuration de la surface est nette, la couverture du titane par le tantale est totale et uniforme. Les spectres XPS sont similaires pour chacun des échantillons (figure 36).

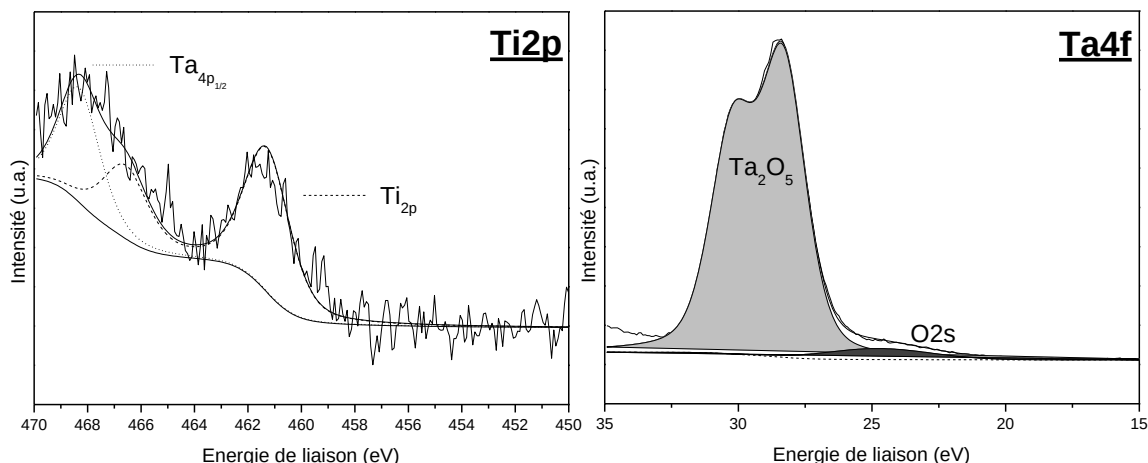


Figure 36: spectres XPS de niveau de cœur Ti_{2p} et Ta_{4f} d'un dépôt de tantale obtenu en 4 étapes,

- 1- électrodéposition à courant constant, dans BMPTf2N, $[LiF] 0,1mol.L^{-1}$, $[Ta F_5] 0,1 mol.L^{-1}$, $t=1$ h, $i=-100 \mu A/cm^2$, $T=25^{\circ}C$
- 2- dépôt d'une monocouche de billes de polystyrène
- 3- électrodéposition à courant constant dans BMPTf2N, $[LiF] 0,1mol.L^{-1}$, $[Ta F_5] 0,1 mol.L^{-1}$, $t=2$ h, $i=-100 \mu A/cm^2$, $T=25^{\circ}C$
- 4- post-traitement pour enlèvement des billes et des résidus de liquide électrolytique : 15 min. H_2O $100^{\circ}C$ – 2×15 min. ultrasons dans toluène – 15 min. UV ozone

En effet, par cette technique, le substrat de titane est entièrement couvert d'une couche mince de quelques nanomètres de tantale déposé lors de la première étape. On obtient un rapport Ta/Ti de 9, la seconde étape n'amène qu'un recouvrement partiel de la surface par le tantale et ne modifie donc que très peu les rapports atomiques ($Ta/Ti = 10$) calculés par XPS.

Electrodéposition sur le titane anodisé

L'anodisation du titane avant l'étape d'électrodéposition du tantale a le même but que l'effet de masque par la couche de polystyrène vue précédemment, à savoir, structurer la surface finale de manière à créer des aspérités, des confinements propices à

la croissance osseuse. Le masque obtenu par la monocouche de billes de polystyrène a permis d'obtenir une morphologie contrôlée de la couche de tantale. Dans cette partie du travail, le but escompté est de modifier directement la morphologie du titane et de garder cette structure après l'électrodéposition de la couche mince d'oxyde de tantale.

Le titane anodisé selon les conditions optimisées au chapitre précédent présente des amas, sous forme de mille-feuilles, de taille sub-micrométrique. Une image MEB de ces amas est reprise à la figure 37a.

Malgré un aspect visuel fort différent, l'échantillon apparaît bleu foncé, à la limite noir, après électrodéposition, aucune différence morphologique n'est observable entre les échantillons avant ou après électrodéposition du tantale. La structuration apportée par l'étape préliminaire d'anodisation est donc préservée après l'électrodéposition du tantale.

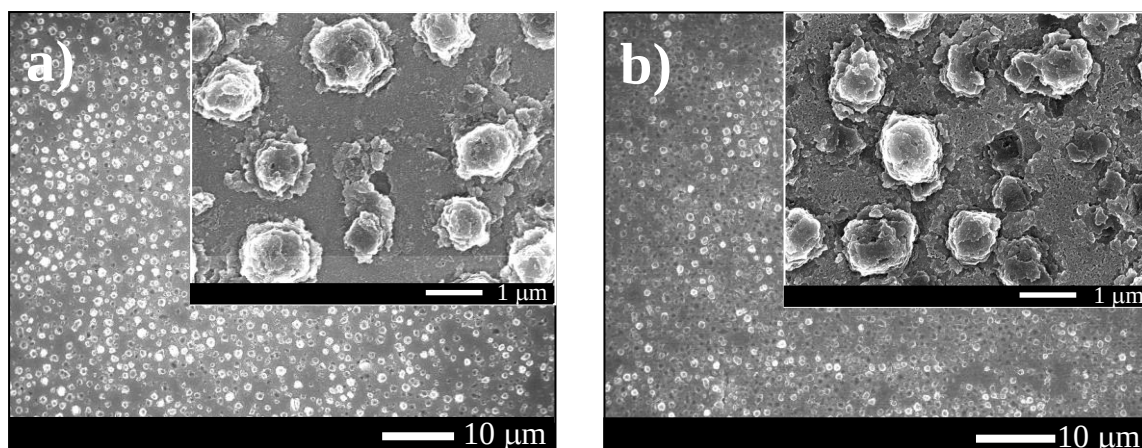


Figure 37 Images MEB a) titane anodisé sous 25V/Pt pendant 1h dans H_3PO_4 1 mol.L^{-1} et HF 0.3%pds, b) titane anodisé sur lequel une couche mince de tantale a été électrodéposée sous courant constant, dans BMPTf2N, $[\text{LiF}]$ 0,1 mol.L^{-1} , $[\text{Ta F}_5]$ 0,1 mol.L^{-1} , $t=1$ h, $i=-100$ $\mu\text{A/cm}^2$, $T=25^\circ\text{C}$

L'analyse XPS de l'échantillon après dépôt du tantale nous permet de nous assurer que ce dernier est effectivement présent en surface (Figure 38) après une anodisation, le titane montre une allure similaire au substrat de titane oxydé naturellement. Cependant, une légère contamination par le phosphore et le fluor provenant de la solution électrolytique d'anodisation est observable. Une couche mince de tantale oxydé est obtenue sur ce système par électrodéposition suivant les conditions optimisées précédemment pour le titane poli mécaniquement. Le spectre XPS général présente l'apparition des pics caractéristiques du tantale. Les spectres de niveau de cœur

confirment que ce dernier est sous sa forme oxydée. L'analyse quantitative présente un rapport Ta/Ti de 8,6. Il s'agit d'une valeur plus importante que celle obtenue pour les mêmes conditions sur un substrat de titane poli mécaniquement (2,6). Cet effet s'explique par l'augmentation de la rugosité de surface du titane lors de l'étape d'anodisation entraînant une augmentation de la surface active.

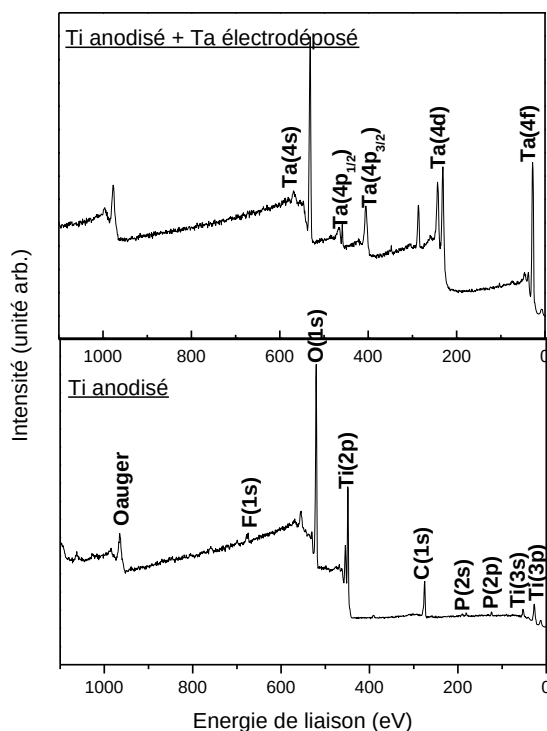


Figure 38 Spectre XPS général d'un échantillon de titane anodisé sous 25V/Pt pendant 1h dans H_3PO_4 1 mol.L^{-1} et HF 0.3% pds, et d'un échantillon de titane anodisé sur lequel une couche mince de tantale a été électrodéposée sous courant continu, dans BMPTf₂N, [LiF] 0,1 mol.L^{-1} , [Ta F₅] 0,1 mol.L^{-1} , t=1 h, i=-100 $\mu\text{A/cm}^2$, T=25°C

3.4. Conclusion

Trois systèmes intéressants ont été élaborés dans ce chapitre. Le premier, est une couche mince d'oxyde de tantale, homogène, adhérente et protectrice sur un substrat de titane. Cette couche a été réalisée par électrodépôt en milieu liquide ionique, le butyl-methyl-pyrolidinium bistrifluorosulfonylimide (BMPTf₂N) contenant du LiF avec TaF₅ comme source de tantale. L'avantage de travailler dans le liquide ionique étant de pouvoir réduire des ions Ta^{+5} , ce qui est impossible à faire dans des solvants classiques. Les conditions optimales à appliquer pour l'obtention d'une couche très mince de

quelques nanomètres sont l'imposition d'un courant cathodique de $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 1h sur titane ou titane anodisé.

L'adaptation de ces conditions de dépôt au système de monocouche de billes de polystyrène permet d'obtenir le second système, un matériau de titane en volume présentant une surface de morphologie contrôlée de tantale oxydé. Ce matériau nécessite toutefois 2 étapes d'électrodépôt. Une première étape dans le but de couvrir entièrement le titane par une couche mince de tantale. L'échantillon est ensuite couvert de la monocouche de billes de polystyrène avant d'entamer la seconde étape d'électrodépôt dans les mêmes conditions, mais pour une durée de 2h. Une couche d'oxyde de tantale structurée et entièrement couvrante est ainsi obtenue.

Le troisième système consiste quant à lui en l'anodisation au préalable du substrat de titane. Par l'imposition d'un potentiel anodique de 25V/Pt dans une solution $1 \text{ mol}/\text{L}^{-1}$ en H_3PO_4 et 0.3%pds en HF, une structuration en « mille feuilles » du titane est obtenue. L'électrodéposition ultérieure d'une couche mince de tantale est effectuée de la même manière que pour les deux systèmes précédents et permet une conservation de la morphologie de surface obtenue par l'anodisation.

**Chapitre 4: Formation d'une couche mince d'oxyde
de tantale par méthode sol-gel, et insertion de
MWCNT's**

4.1. Introduction

Comme expliqué précédemment, la dépôt d'une couche mince d'oxyde de tantale peut être réalisée à l'aide de diverses méthodes. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, la méthode électrochimique est très efficace pour l'élaboration des dépôts structurés de tantale. Néanmoins, nous souhaitons également investiguer une autre approche de technologie radicalement différente. La déposition par méthode sol-gel possède l'énorme avantage de ne pas nécessiter de matériel sophistiqué, la simplicité de cette technique la rend particulièrement intéressante.

Principe

Le principe réactionnel de la déposition sol-gel d'une couche d'oxyde de tantale sur un substrat de titane est présenté à la figure 39. La substitution nucléophile du butoxyde de tantale forme dans un premier temps des liaisons Ti-O-Ta, permettant un greffage chimique et résistant de la couche de tantale sur le substrat de titane. Ensuite, le film s'épaissit suite à l'hydrolyse et à la formation d'un réseau Ta-O-Ta.

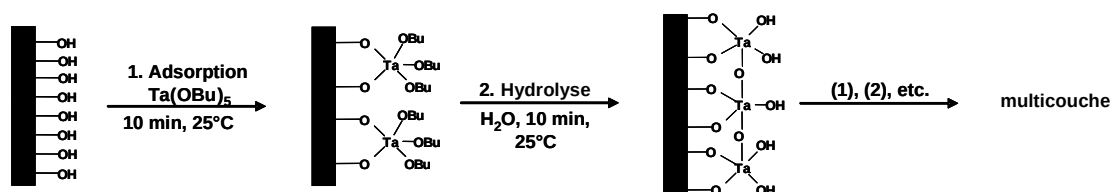


Figure 39 Représentation des réactions intervenant dans la formation d'une couche d'oxyde de tantale par méthode sol-gel

Dans ce chapitre, la formation d'une couche mince d'oxyde de tantale par méthode sol-gel est détaillée. Le mode opératoire utilisé pour la déposition du butoxyde de tantale est bien connu au sein du laboratoire CES⁷.

4.2. Partie expérimentale

L'étude se portera sur trois points particuliers. Le premier étant la méthode choisie pour l'hydrolyse des fonctions $\text{Ta}(\text{OBU})_5$. Une première partie de ce travail montrera l'importance de cette étape et détaillera les travaux effectués en vue de l'optimiser. Deuxièmement, des essais de structuration contrôlée de la couche ainsi formée seront effectués par l'intermédiaire de la formation d'une monocouche de billes de polystyrène jouant le rôle de masque. Le troisième point particulier de ce travail correspond à l'insertion de nanotubes de carbone multiparois oxydés (MWCNTs) dans la matrice du film d'oxyde de tantale.

Déposition d'oxyde de tantale

Nombreux sont les travaux reportés dans la littérature sur le dépôt de l'oxyde de tantale. Pour ses facilités d'application, la méthode sol-gel présente un grand intérêt. De nombreuses formulations sont proposées dans la littérature impliquant différents solvants, des concentrations variables, l'influence de la température, ...¹¹⁸. Le choix de la composition de la solution de précurseur SG_1 utilisée est basé sur son applicabilité dans le domaine biomédical (composition exacte ci-dessous). Le solvant et l'acide utilisés sont biocompatibles et peu ou non toxiques. Ceci permet de diminuer les problèmes dans le cas où quelques résidus sont emprisonnés dans la couche formée.

SG_1 est donc la solution précurseur du sol-gel, elle est composée de 1.0 mL de butoxyde de tantale, 0.2 mL d'acide acétique concentré pour catalyser la réaction, dans 4.0 mL d'éthanol absolu. Cette solution est agitée 2 heures avant son utilisation. Les échantillons de titane sont immergés 10 minutes dans une solution SG_1 , puis retirés de la solution pour passer à l'étape d'hydrolyse.

Trois méthodes d'hydrolyse sont étudiées. Chacune de ces méthodes a été effectuée sur deux types d'échantillons immergés dans la solution SG_1 respectivement avec ou sans séchage avant l'hydrolyse de cet échantillon. Les trois méthodes sont les suivantes :

- dépôt d'une goutte d'eau sur la surface

- immersion de l'échantillon 10 minutes dans l'eau
- 1 heure dans une atmosphère saturée en eau

Chaque échantillon a ensuite été séché à température et air ambiants avant d'être analysé.

Insertion des nanotubes de carbone dans la couche d'oxyde de tantale⁶

Les nanotubes de carbone multi-parois, MWCNT7000 sont oxydés pendant 6h dans une solution $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 3/1 v/v à 100°C ^{118,119}. Un volume de 75 mL de cette solution est utilisé par gramme de nanotubes de carbone. Après le processus d'oxydation, les MWCNTs sont lavés à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre de l'eau de rinçage puis, isolés par lyophilisation.

La solution précurseur^{51, 121} (SG_2^{NT} décrite ci-dessous) pour la déposition combinée de MWCNT et d'oxyde de tantale est différente de la solution précédente afin de permettre une bonne dispersion des nanotubes de carbone et un bon ancrage sur la surface de titane.

SG_2^{NT}

12,0 mL isopropanol	}	Ultra-sons ¹ 30 minutes	}	agitation 2h
1,0 mL acide chlorhydrique cc				
25 mg MWCNT oxydés				
1,0 mL butoxyde de tantale				

La solution SG_2 présentant la même composition que SG_2^{NT} à l'exception de l'absence de nanotubes de carbone, servira de point de comparaison pour l'évaluation de l'efficacité des MWCNT dans le dépôt.

Le mode opératoire suivi pour le dépôt de la couche mince du composite est le même que pour le dépôt sol-gel de l'oxyde de tantale. L'échantillon de titane poli est plongé 10 minutes dans la solution précurseur SG_2^{NT} . L'hydrolyse de la couche a également été étudiée car l'insertion des nanotubes de carbone dans le système pourrait fortement influencer sa réactivité.

4.3. Résultats et discussions

Elaboration du revêtement d'oxyde de tantale

Cette partie du travail commence par la mise en évidence de l'importance de l'étape d'hydrolyse dans ce procédé. Après immersion ($t = 10$ min.) du substrat de titane dans la solution SG₁, un échantillon est séché à l'air ambiant, tandis que le second échantillon est directement immergé dans l'eau distillée, puis ensuite séché à l'air ambiant. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage de ces deux échantillons sont reprises à la figure 40.

Le revêtement obtenu sans l'étape d'hydrolyse présente une morphologie de type « débris » et peu adhérente à la surface du substrat de titane alors qu'une couche relativement homogène est réalisée après l'étape d'hydrolyse. Le schéma réactionnel de la formation de la couche d'oxyde de tantale permet de comprendre aisément l'importance de l'eau dans l'obtention d'une couche homogène et adhérente (Figure 39), tel qu'introduit dans ce chapitre. L'humidité atmosphérique n'est pas suffisante pour permettre une réticulation complète lors de l'étape de séchage du film d'oxyde de tantale.

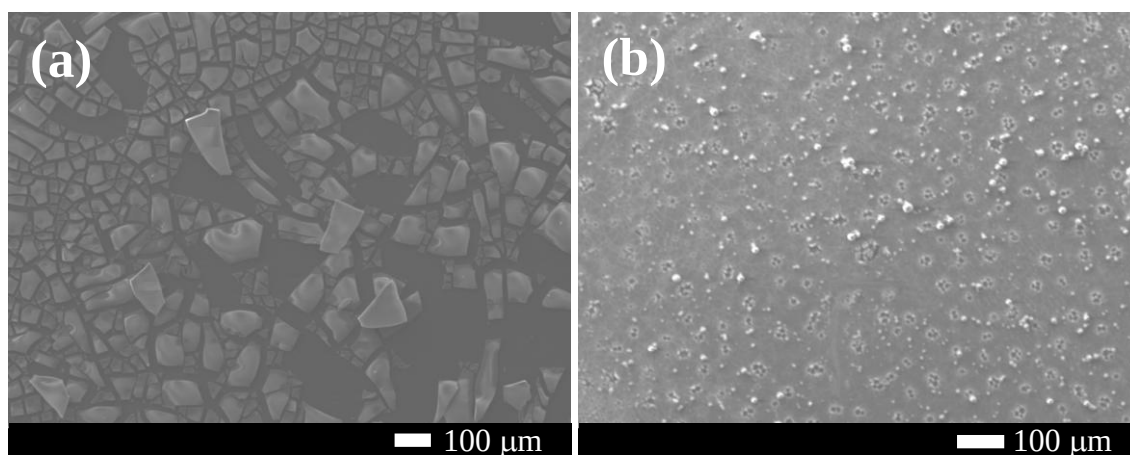


Figure 40 Photographies MEB de couches d'oxyde de tantale obtenues par trempage d'un échantillon de titane dans une solution SG₁, a) sans hydrolyse, b) avec hydrolyse

Ce raisonnement est confirmé par l'analyse XPS présentée à la figure 41. Pour chacun des échantillons, les pics caractéristiques du carbone, de l'oxygène, du titane, mais aussi de la couche d'oxyde de tantale sont observables sur le spectre général.

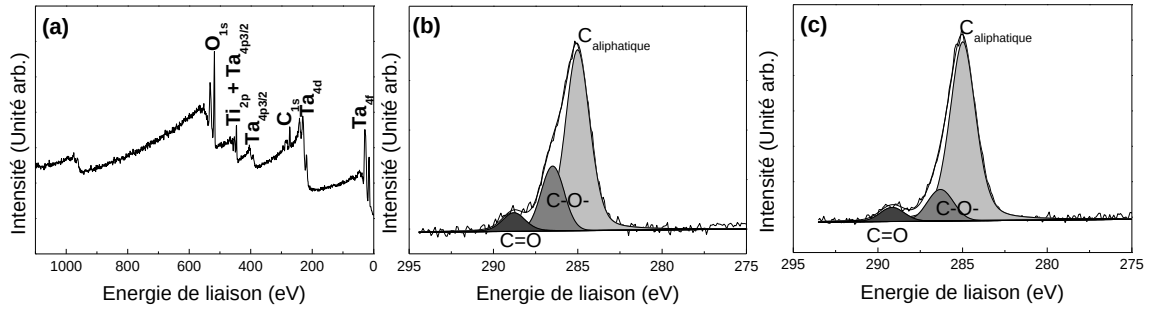


Figure 41 Analyse XPS de couches d'oxyde de tantale obtenues par trempage d'un échantillon de titane dans SG1

- a) Spectre général d'un échantillon non-hydrolysé
- b) Spectre de région de cœur C1s d'un échantillon non-hydrolysé
- c) Spectre de région de cœur C1s d'un échantillon hydrolysé

Une analyse plus précise de la région de cœur du carbone C1s apporte une information supplémentaire, à savoir la présence accrue de carbone de type C-O- (286.5 eV) pour une couche obtenue sans hydrolyse. Ces carbones peuvent être attribués aux groupements butoxydes n'ayant pas été hydrolysés.

Les images MEB de ces dépôts, obtenues après avoir effectué le test d'adhérence, sont présentées à la figure 42. Ce test nous permet de conforter les observations faites ci-dessus.

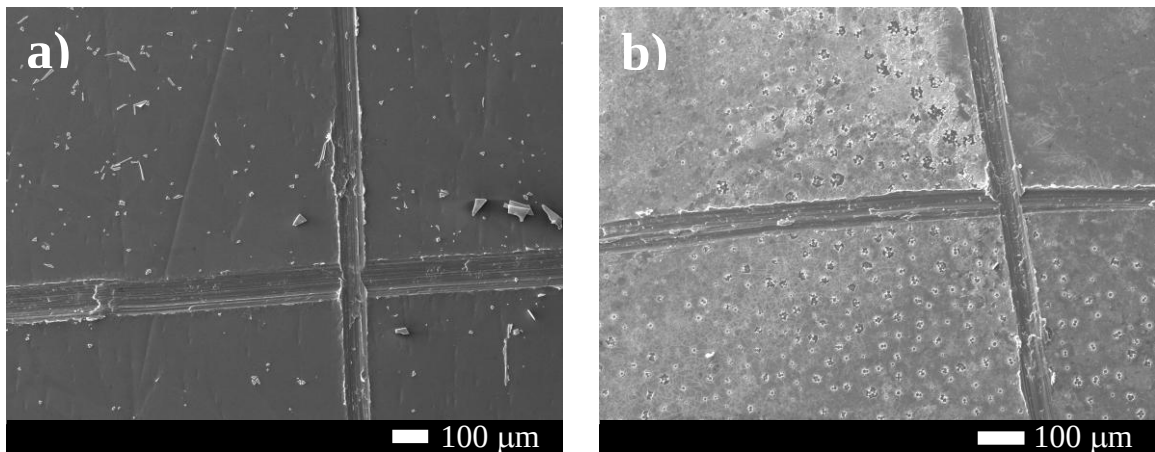


Figure 42 Photographies MEB après le test d'adhérence de couches d'oxyde de tantale obtenues par trempage d'un échantillon de titane dans SG₁, a) sans étape d'hydrolyse, b) avec étape d'hydrolyse

L'hydrolyse ne permet pas seulement de créer les liens Ta-O-Ta du sol gel, elle permet aussi la formation des liaisons Ti-O-Ta, responsables de la solidité et de l'adhérence de la couche à la surface du substrat. Lorsque l'hydrolyse est effectuée par immersion dans l'eau, on observe qu'après le test d'adhérence, la couche est adhérente dans son intégralité à la surface de titane, confirmant une interface substrat/sol-gel plus robuste due à des liaisons Ti-O-Ta. Dans le cas d'un simple séchage à l'air ambiant, l'humidité atmosphérique n'est pas suffisante pour hydrolyser tous les butoxydes, comme montré par XPS. Dans ce cas, le greffage chimique de la couche sur le titane n'est donc pas effectif. Cela s'observe par la disparition de la couche d'oxyde de tantale suite au test d'adhérence.

L'importance de l'étape d'hydrolyse au niveau de la formation d'une couche homogène, réticulée et adhérente a donc ainsi été démontrée. Il faut néanmoins souligner que lors de l'immersion dans l'eau, on observe un mince film de sol-gel d'oxyde de tantale formé dans la solution elle-même, ce qui n'est pas notre objectif. L'étape d'hydrolyse effectuée peut donc être étudiée dans le but d'améliorer encore la qualité du revêtement. Afin de contrecarrer le problème et d'éviter cette perte de matière en solution, deux autres méthodes d'hydrolyse sont proposées. La première consiste en la déposition d'une goutte d'eau à la surface du substrat disposé horizontalement après trempage dans SG₁. La deuxième est une hydrolyse des fonctions butoxydes dans une atmosphère saturée en eau. L'échantillon est mis dans une boîte hermétique compartimentée dont certains compartiments sont remplis d'eau.

La figure 43 regroupe les images MEB des couches minces d'oxyde de tantale obtenues par trempage dans la solution SG₁ et pour lesquelles la méthode d'hydrolyse a été variée. Le dépôt d'une goutte d'eau sur l'échantillon comme étape d'hydrolyse (Figure 43 a), aussi délicat soit-il, mène à un échantillon très inhomogène, avec beaucoup de craquelures sur toute la surface. Ce mauvais résultat est probablement dû à l'effet de la goutte d'eau qui tombe sur le substrat de titane couvert d'une couche mince de solution SG₁. Le séchage sous atmosphère saturée en eau (Figure 43 b) permet l'obtention d'un dépôt beaucoup plus homogène sur l'entière surface. Cependant, quelques fines craquelures sont observables sur les images MEB à plus gros grossissement. Finalement, la méthode utilisée initialement consistant à effectuer une simple immersion de l'échantillon dans un berlin d'eau, pendant 10 minutes suivi d'un

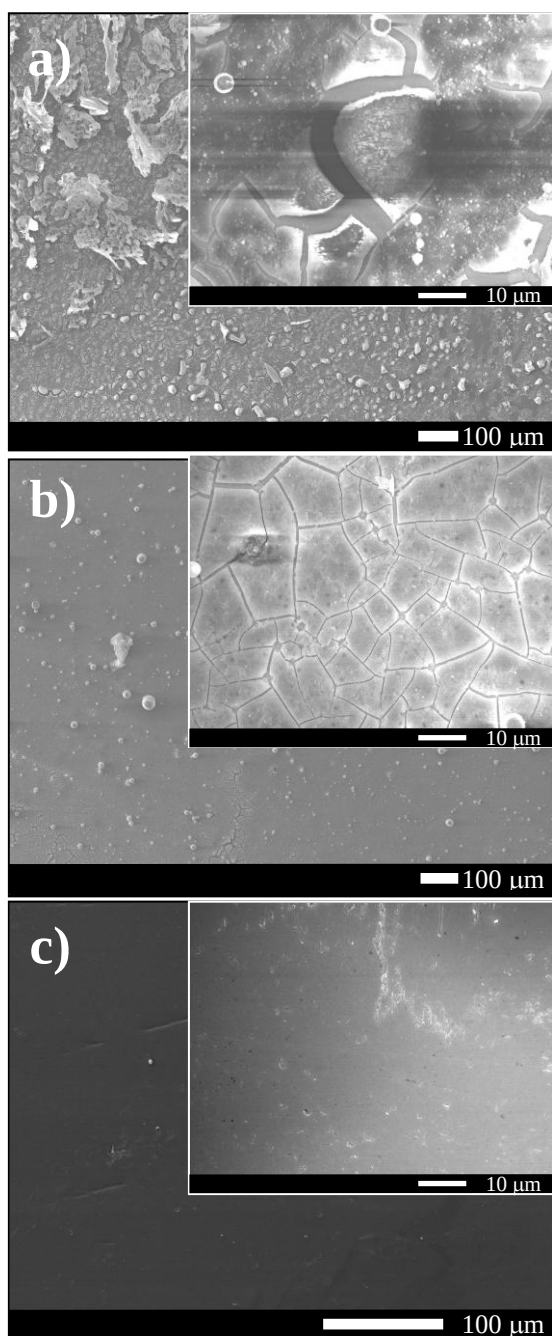


Figure 43 Photographies MEB de couches d'oxyde de tantale par trempage dans SG₁. Hydrolyse a) par dépôt de goutte, b) séchage humide, c) par trempage

séchage à l'air ambiant (Figure 43 c) est la méthode qui présente morphologiquement le meilleur résultat, une surface homogène et présentant peu de défauts.

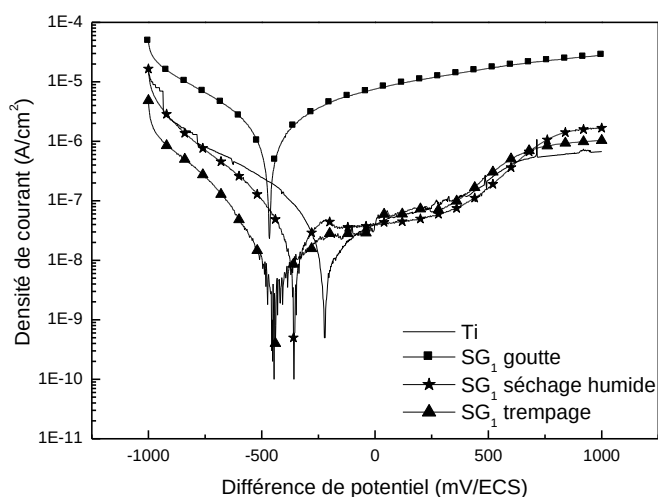
L'analyse XPS de ces trois différents revêtements permet d'identifier la présence des pics caractéristiques du titane, de l'oxygène et du carbone, mais également les pics du tantale. Deux informations sont particulièrement intéressantes, la première est le rapport Ta/Ti permettant de quantifier le taux de recouvrement du substrat par le sol-gel. La seconde information utile est le taux de carbone. Celui-ci provient d'une part de l'air, mais également des butoxydes n'ayant pas réagi complètement durant l'hydrolyse. Un tableau récapitulatif de ces deux rapports est présenté au tableau 3. Un écart-type est annoté pour chacune de ces valeurs. Etant donné l'inhomogénéité observée par MEB, 4 points de mesures ont été pris par échantillon.

	Goutte	Séchage humide	Trempage
Ta/Ti	1,01 ± 0,61	1,75 ± 0,16	1,38 ± 0,11
C/(Ta+Ti)	3,65 ± 0,51	2,11 ± 0,09	1,42 ± 0,13

Tableau 3 Analyse XPS quantitative de l'effet de l'étape d'hydrolyse sur le taux de recouvrement d'un substrat de titane trempé dans SG₁

L'échantillon hydrolysé par la déposition d'une goutte d'eau présente un écart relativement important entre les différents rapports expérimentaux ($\pm 0,61$ pour Ta/Ti et $\pm 0,51$ pour C/(Ta+Ti)), reflétant son inhomogénéité alors que les rapports liés aux deux autres méthodes d'hydrolyse montrent des valeurs reproductibles (écarts de l'ordre de $\pm 0,10$). L'échantillon présentant un taux de recouvrement plus élevé est celui qui a subi le séchage humide. Ceci peut facilement se comprendre car cette méthode n'entraîne à aucune étape une possible perte de la matière déposée sur le substrat. Lors de l'hydrolyse par trempage, une partie de la matière non adhérente à la surface se dissout et s'hydrolyse dans l'eau. Dans le cas du dépôt d'une goutte, la perte de matière est causée par la chute de la goutte sur le substrat de titane, une partie s'écoule au-delà de l'échantillon, entraînant une part de SG₁. La présence des pics du titane lors de l'analyse XPS après dépôt des couches selon les différentes méthodes nous informe que ces dernières sont d'un ordre de grandeur de quelques nanomètres. Cet ordre de grandeur convient parfaitement à notre objectif qui est d'apporter des propriétés spécifiques de surface à l'échantillon sans altérer ses propriétés volumiques. De plus, les images MEB nous ont permis de voir que la couverture était complète. Le taux de contaminations carbonées en surface est le plus faible pour la méthode par trempage, révélant une hydrolyse du système plus complète et un départ des résidus butanol dans la solution aqueuse.

La caractérisation électrochimique des dépôts par courbe de polarisation mène aux résultats représentés à la figure 44. L'hydrolyse par déposition d'une goutte d'eau mène à une surface totalement inhomogène comme cela a été montré par les mesures XPS et MEB. Cette observation est confortée par l'étude électrochimique. En effet, le courant de corrosion mesuré de $1,9 \cdot 10^{-6}$ A/cm² est plus élevé que le celui du titane non modifié ($3,3 \cdot 10^{-8}$ A/cm²). Les dépôts homogènes obtenus après hydrolyse par séchage humide ou par trempage présentent des courants de corrosion respectivement de $1,6 \cdot 10^{-8}$ et $4,0 \cdot 10^{-9}$ A/cm² inférieurs au courant de corrosion du substrat de titane. La protection apportée par la couche mince d'oxyde de tantale est majoritairement cathodique. En effet, les potentiels de corrosion mesurés pour les couches hydrolysées par séchage humide (-347 mV/ECS) et par trempage (-443 mV/ECS) sont fortement déplacés vers des valeurs cathodiques par rapport au potentiel de corrosion du titane de -191 mV/ECS.



	Ecorr (mV/ECS)	Icorr (A/cm²)
Ti	-191	$3,3 \cdot 10^{-8}$
Goutte	-470	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Séchage humide	-347	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Trempage	-443	$4,0 \cdot 10^{-9}$

Figure 44 Courbes de polarisation (NaCl 0.9 % pds/H₂O, $v=1\text{mV/s}$) obtenues pour les couches d'oxyde de tantale formées par trempage d'un échantillon de titane dans SG1, variation de la méthode d'hydrolyse.

Il s'avère donc que pour la déposition sol-gel d'un oxyde de tantale, l'étape d'hydrolyse, qui a été démontrée comme étant primordiale, se fait au mieux par une méthode simple de trempage dans l'eau.

Insertion de nanotubes de carbone oxydés (MWCNT) dans la couche d'oxyde de tantale

Afin d'obtenir une bonne insertion de nanotubes de carbone dans la matrice d'oxyde de tantale, ceux-ci doivent être dispersés dans la solution précurseur de butoxyde de tantale avant le dépôt sur le substrat de titane. Une étape supplémentaire de sonication au bain ultra-sons est indispensable à la bonne dispersion des nanotubes de carbone au sein de la solution. La composition de la solution précurseur (SG_2^{NT}) (voir partie expérimentale) est également modifiée, afin de pouvoir évaluer les propriétés apportées par l'insertion des nanotubes de carbone dans la matrice de Ta_2O_5 , la solution SG_2 , identique à SG_2^{NT} à l'exception de l'absence de nanotubes de carbone sera utilisée comme point de comparaison.

La méthode de dépôt reste inchangée et consiste en un trempage et retrait de l'échantillon de la solution contenant le butoxyde de tantale. L'effet des trois différentes méthodes d'hydrolyse est étudié également pour ce type de solution.

La première grande différence observée suite à l'insertion des nanotubes de carbone dans la matrice est l'influence du traitement d'hydrolyse. En effet, précédemment nous avons pu remarquer que pour un dépôt obtenu avec la solution SG₁ mais sans hydrolyse, la couche obtenue était cassante, inhomogène et non adhérente à la surface de l'échantillon de titane. Les mêmes observations sont tirées pour la déposition sol-gel de la solution de référence SG₂. Sans hydrolyse (Figure 45a), seuls quelques résidus d'oxyde de tantale sont observés à la surface de l'échantillon. Par manque d'eau, les liaisons n'ont pas pu se former entre le substrat et le tantale, laissant cependant quelques amas d'oxyde de tantale se former par liaisons Ta-O-Ta grâce à l'eau de l'humidité environnante. L'ajout d'un traitement d'hydrolyse (Figure 45b) permet l'obtention d'une couche mince d'oxyde de tantale adhérente. Cependant, des fissures sont présentes sur toute la surface de l'échantillon.

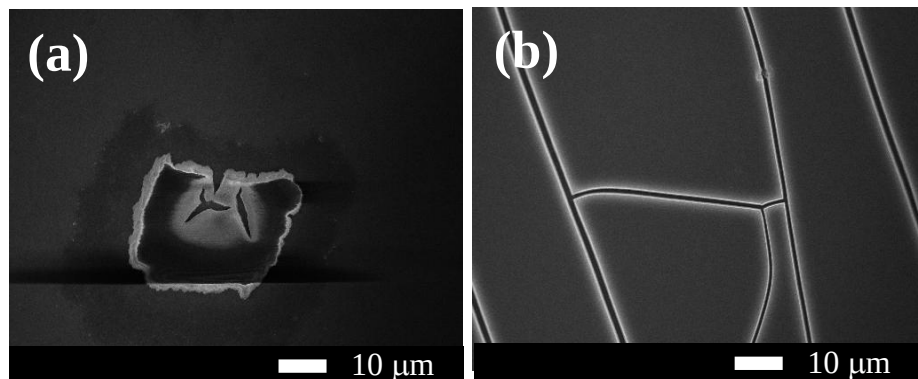


Figure 45 Photographies MEB de la couche mince d'oxyde de tantale obtenue par trempage d'un substrat de titane dans SG₂ a) sans hydrolyse, b) avec hydrolyse

Le composite obtenu avec insertion de nanotubes de carbone dans la solution d'oxyde de tantale et MWCNTs réagit différemment. Le séchage de l'échantillon sans hydrolyse ne mène pas à une couche cassante et non adhérente, mais à une couche aussi homogène et adhérente qu'après le traitement d'hydrolyse.

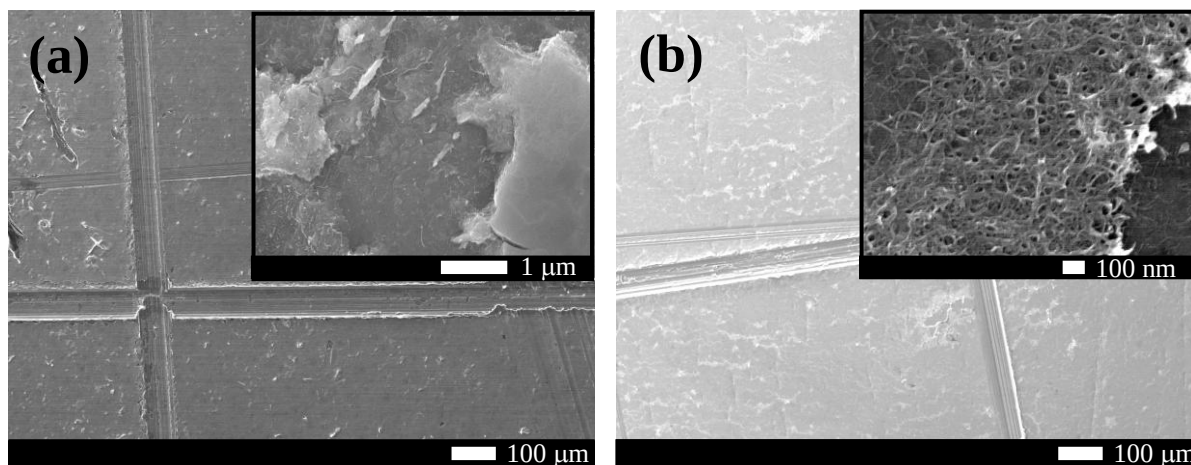


Figure 46 Photographies MEB obtenues après test d'adhérence de la couche mince d'oxyde de tantale par trempage d'un substrat de titane dans SG_2^{NT} a) sans hydrolyse, b) avec hydrolyse

Comme le montre les photos MEB à la figure 46, les couches obtenues par déposition de SG_2^{NT} sont très résistantes au test d'adhérence. L'explication de cette différence de comportement provient des groupements hydroxyles présents en surface des nanotubes de carbone qui ont été au préalable oxydés. Ces fonctions peuvent effectuer la même réaction que celle attendue de l'eau, soit hydrolyser les fonctions butoxyde du tantale et créer ainsi les liens forts au sein de la matrice. Une observation supplémentaire nous permettant de confirmer cette explication est la stabilité de la solution SG_2^{NT} comparativement aux solutions SG_2 et SG_1 . Ces deux dernières solutions peuvent être préparées, gardées et utilisées plusieurs jours sous atmosphère inerte sans que le résultat obtenu ne soit différent. Ceci n'est pas le cas pour la solution SG_2^{NT} qui passe de l'état liquide à un gel en quelques heures sous atmosphère inerte. De plus, lors de l'ouverture du récipient, une forte odeur de butanol se dégage de ce dernier. Ceci confirme donc bien la réactivité des nanotubes de carbone oxydés envers les groupements butoxyde de la solution, créant la matrice CNT-O-Ta... Il n'est dès lors pas étonnant d'obtenir une couche de composite plus adhérente et consolidée uniquement par l'insertion de nanotubes de carbone, leur efficacité et utilité étant ainsi démontrée.

Ayant observé une réactivité différente de la solution SG_2^{NT} par rapport aux solutions SG_1 et SG_2 , les trois méthodes d'hydrolyse ont également été étudiées. De nouveau, la méthode de la goutte présente le résultat le moins satisfaisant, alors que le séchage humique et le trempage en solution aqueuse permettent l'obtention d'une couche relativement homogène (Figure 47).

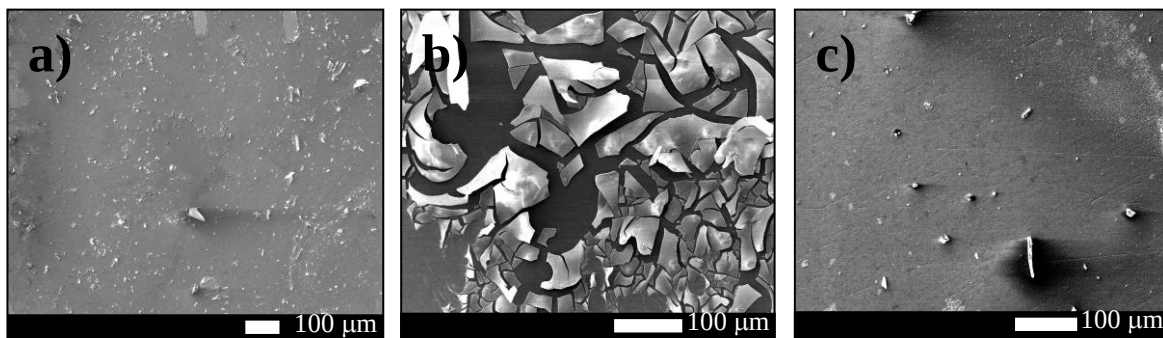


Figure 47 Photographies MEB de couches composites d'oxyde de tantale-MWCNT obtenues par trempage d'un substrat de titane dans SG_2^{NT} . Variation de la méthode d'hydrolyse a) par trempage, b) par dépôt de goutte, c) séchage humide

Les méthodes de trempage et de séchage humide permettent l'obtention de couches adhérentes présentant peu de défauts. A l'échelle micrométrique, elles semblent équivalentes. Cependant, à l'échelle nanoscopique, une différence importante est observée entre ces deux méthodes. Les images MEB à haute magnification obtenues pour ces deux échantillons sont présentées à la figure 48.

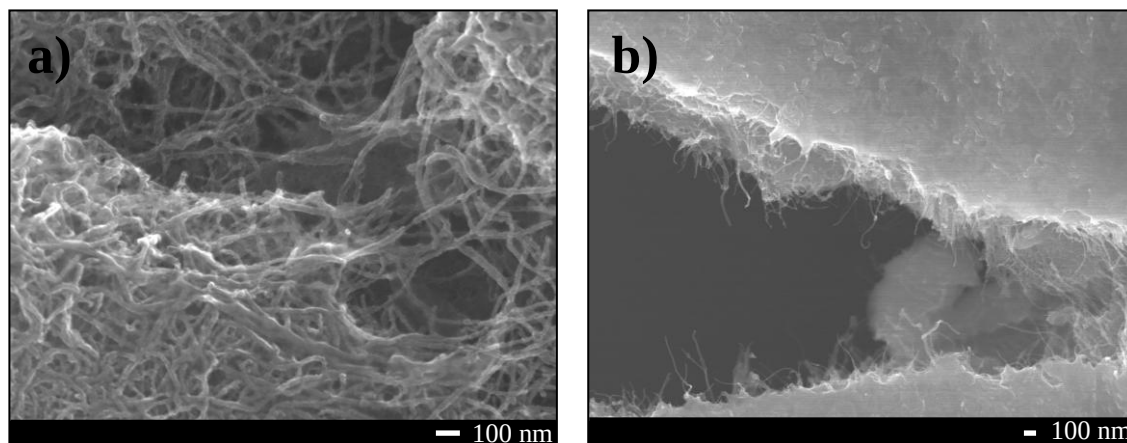


Figure 48 Photographies MEB de couches composites d'oxyde de tantale-MWCNTs obtenue par trempage d'un substrat de titane dans un SG_2^{NT} . Variation de la méthode d'hydrolyse a) par trempage, b) séchage humide.

L'hydrolyse par trempage mène à une nanostructure de nanotubes de carbone enrobés d'oxyde de tantale (Figure 48a), répartis de manière homogène sur l'entière surface de l'échantillon. La surface présente une texture fibreuse. La morphologie observée après une hydrolyse sous atmosphère humide est quelque peu différente (Figure 48b). Les nanotubes de carbone sont bien dispersés dans toute la couche de

composite, mais ne présentent pas d'enrobage. L'échantillon ne présente plus la texture fibreuse obtenue par hydrolyse par trempage, mais une surface lisse où les nanotubes de carbone ne sont observables que par focalisation sur les défauts de la couche.

Les rapports Ta/Ti et C/(Ta+Ti) révélés par les analyses XPS (Tableau 4) confortent les observations obtenues par MEB. Des résultats très variables sont obtenus pour les différents points d'analyse de l'échantillon hydrolysé par la goutte et présentant de nombreux défauts.

	Trempage	Goutte	Séchage humide
Ta/Ti	2,50 ± 0,13	1,51 ± 1,61	2,75 ± 0,05
C/(Ta+Ti)	3,02 ± 0,11	2,65 ± 1,65	3,41 ± 0,09

Tableau 4 Analyse XPS quantitative de l'effet de l'étape d'hydrolyse sur la composition atomique d'une couche mince de composite d'oxyde de tantale/MWCNTs obtenue par trempage d'un substrat de titane dans un SG₂^{NT}

Les deux autres méthodes présentent des résultats similaires. Il est intéressant d'observer que les rapports atomiques Ta/Ti et C/(Ta+Ti) sont plus élevés (respectivement 2,50 et 3,02) dans le cas d'une couche mince de composite comparativement à une couche mince d'oxyde de tantale (respectivement 1,38 et 1,42). D'une part, le rapport Ta/Ti plus important révèle la plus grande stabilité du sol en surface de l'échantillon grâce aux groupements hydroxyles des nanotubes, menant à moins de perte de matière lors de l'étape d'hydrolyse. D'autre part, il n'est pas étonnant de voir le rapport C/(TiTa) augmenter dans le cas d'une couche mince de composite, étant donné la contribution supplémentaire des nanotubes dans l'aire du pic de carbone. Le spectre de niveau de coeur du carbone (Figure 49) permet également de confirmer leur présence en surface par l'apparition de deux contributions très caractéristiques des nanotubes de carbone, à savoir une composante à 284,6 eV, représentative des carbones insaturés et aromatiques et le pic satellite à 294,0 eV. Ces pics étaient bien sur absents lors de la mesure XPS d'une couche mince d'oxyde de tantale exempte de MWCNT.

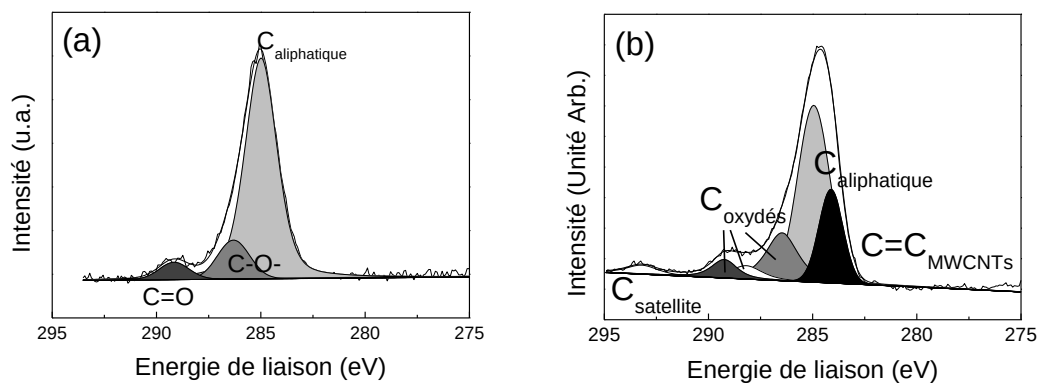


Figure 49 Analyse XPS, spectre de la région du carbone C1s de couches a) d'oxyde de tantale déposé sur un substrat de titane par trempage dans SG₂ b) de composite oxyde de tantale/nanotubes de carbone déposé sur un substrat de titane par trempage dans SG₂^{NT}

4.4. Conclusion

L'étude du dépôt par méthode sol-gel d'une couche mince d'oxyde de tantale a permis de mettre en évidence l'importance de l'étape d'hydrolyse du système. Une couche mince, de l'ordre de quelques nanomètres, homogène, et adhérente peut être obtenue par trempage de 10 minutes d'un substrat de titane dans une solution contenant de l'éthanol absolu, de l'acide acétique et du butoxyde de tantale (respectivement 4,0 mL, 0,2 mL et 1,0 mL). L'étape d'hydrolyse consiste également en un trempage de 10 minutes dans l'eau. Le substrat est par la suite séché à température ambiante.

L'insertion des nanotubes de carbone dans le sol-gel de tantale a été réalisée en suivant le même mode opératoire, mais pour une solution de composition différent. 25 mg de MWCNT sont dispersés par sonication dans une solution contenant 1,0 mL d'acide chlorhydrique, 1,0 mL de butoxyde de tantale 12,0 mL d'isopropanol. Cette solution est ensuite agitée pendant 2 heures avant d'être utilisée pour former les dépôts. L'obtention d'une surface fibreuse pouvant présenter un caractère biomimétique s'obtient après hydrolyse par trempage.

**Chapitre 5: Evaluation de l'efficacité ostéoinductive
des dépôts d'oxyde de tantale**

5.1. Introduction

L'objectif de notre travail est de créer des revêtements particuliers d'oxyde de tantale sur un substrat de titane. Bien que ces travaux puissent être intéressants du point de vue fondamental ainsi que dans de nombreuses applications de divers domaines, il nous tient à cœur de finaliser ce travail par une évaluation du caractère ostéoinducteur du matériau élaboré au cours de ce travail. Les systèmes à évaluer sont résumés à la figure 50.

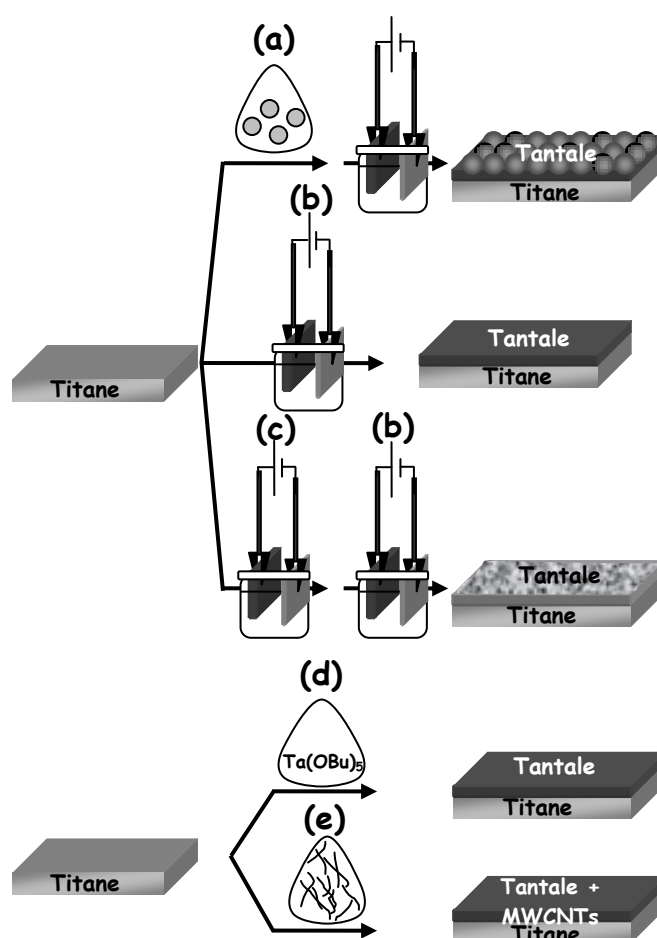


Figure 50 Schéma récapitulatif des étapes de modification du substrat suivies lors de cette recherche.

- a) formation d'une monocouche organisée de billes de polystyrène
- b) électrodéposition du tantale
- c) anodisation du titane
- d) dépôt par sol-gel de l'oxyde de tantale
- e) insertion de nanotubes de carbone dans l'oxyde de tantale

L'évaluation du caractère ostéoinducteur se fait donc sur ces 5 différents types de matériaux. Par souci de comparaison, le titane sera également étudié dans cette perspective.

5.2. Partie expérimentale

Dans cette partie du travail, les échantillons sont préparés selon les modes opératoires optimisés dans les chapitres précédents. L'évaluation du caractère ostéoinducteur se fera donc sur le substrat de titane poli (Ti) de manière à avoir une référence. La modification du titane par une couche mince d'oxyde tantale obtenue par électrodéposition (Ta/Ti) (Figure 50b) ou par voie sol-gel (SG₁) (Figure 50d) nous permettra d'étudier l'effet de cet oxyde sur la croissance osseuse. La morphologie de la couche de tantale électrodéposée peut être contrôlée par deux méthodes afin de voir son influence sur le caractère ostéoinductif d'un matériau. La première est l'utilisation d'une monocouche de billes de polystyrène faisant effet de « masque » menant à l'obtention de l'image inverse après électrodéposition du tantale (PS) (Figure 50a+b). La seconde quant à elle consiste en l'anodisation du titane avant l'étape d'électrodéposition du tantale (Ta/Ti^a) (Figure 50c+b). L'effet de l'insertion de nanotubes de carbone (SG₂^{NT}) (Figure 50e) dans la matrice d'oxyde de tantale déposée par méthode sol-gel est également investigué dans cette partie du travail.

Evaluation du caractère ostéoinductif

Chaque échantillon décrit ci-dessus avec ou sans modification organique est plongé dans une solution simulant le liquide physiologique (SLP)³⁶ de composition suivante : Na⁺ 142,0, K⁺ 5,0, Ca²⁺ 2,5, Mg²⁺ 1,5, Cl⁻ 147,8, HCO₃⁻ 4,2 HPO₄²⁻ 1,0, SO₄²⁻ 0,5 mM – pH 7,4. Aux termes de 1 jour, et de 1 semaine, des analyses XPS, des images MEB et l'épaisseur de la couche sont étudiées pour évaluer le taux de croissance de l'apatite sur chacun de ces systèmes.

5.3. Résultats et discussions

Tous les systèmes décrits dans la partie expérimentale ci-dessus ont été plongés dans une solution simulant le liquide physiologique durant 24h. Un rinçage abondant à l'eau est effectué afin d'enlever tous les résidus de sels physisorbés afin d'analyser la quantité d'hydroxyapatite chimiquement ancrée sur les différentes surfaces à tester. Les images obtenues par MEB ne sont pas informatives. En effet, le taux d'hydroxyapatite après seulement un jour d'immersion est très faible et difficilement observable. L'analyse la plus efficace pour l'étude du taux de croissance est l'XPS.

Chacun des échantillons présente les pics caractéristiques du phosphore et du calcium par analyse XPS, prouvant un début de croissance d'apatite à la surface. Pour exemple le spectre général ainsi que les spectres de niveau de cœur du calcium et du phosphore de TiTa après un jour d'immersion dans SLP sont présentés à la figure 51.

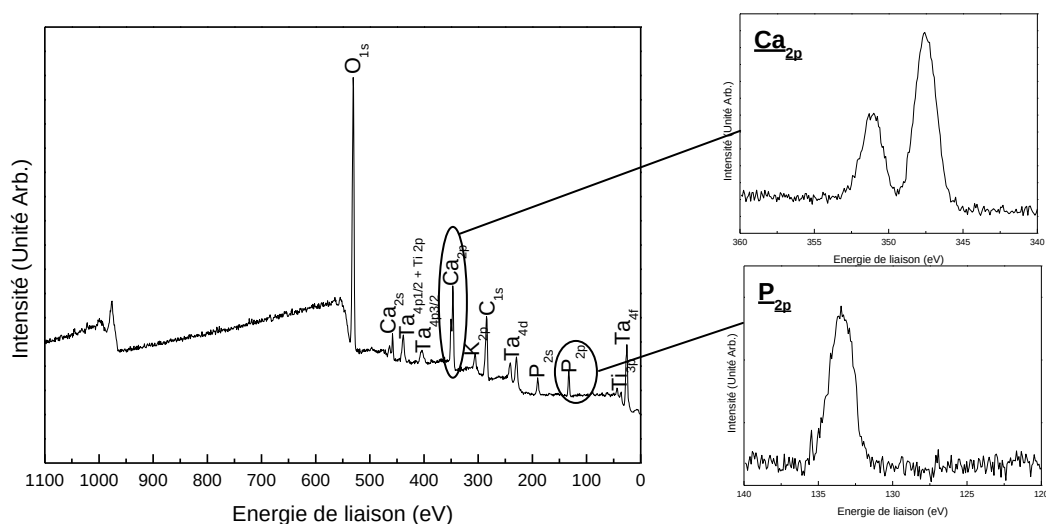


Figure 51 Spectres XPS général et des régions Ca_{2p} et P_{2p} caractéristiques d'un échantillon de titane couvert par une couche mince d'oxyde de tantalum obtenue par électrodéposition après un jour d'immersion dans SLP.

L'étude quantitative consiste en l'établissement des rapports atomiques $\text{Ca}/(\text{Ti}+\text{Ta})$, $\text{P}/(\text{Ti}+\text{Ta})$ et Ca/P révélant l'état d'avancement de la croissance osseuse en surface des différents échantillons (Tableau 5).

L'hydroxyapatite (HAp) présente la composition chimique suivante $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)^{26,55}$, donnant donc un rapport Ca/P théorique de 1,6. Dans la première étape de croissance de l'HAp sur le substrat, si la surface est chargée négativement, par la présence d'hydroxyde métallique ou des groupements phosphoniques dans la solution SLP à pH 7,4, ce sont les ions calcium qui vont initier la croissance puis ensuite, les phosphates approcheront la surface (voir introduction). Le degré d'avancement de la croissance d'HAp peut donc être observé qualitativement par l'évolution du rapport Ca/P, plus ce dernier se rapproche de la valeur théorique de 1,6, plus la quantité d'HAp est élevée.

	Ca/Ti+Ta	P/Ti+Ta	Ca/P
Ti	0.38	0.24	1.54
Ta/Ti	0.68	0.44	1.52
PS	0.64	0.42	1.41
Ta/Ti^a	0.54	0.37	1.48
SG₁	0.73	0.50	1.48
SG₂^{NT}	1.14	0.81	1.41

Tableau 5 Rapports atomiques obtenus par XPS après 1 jour d'immersion dans solution simulant le liquide physiologique pour les différentes surfaces

L'ajout d'une couche mince de tantale sur le substrat de titane, quelle que soit la méthode, augmente l'initiation de la croissance osseuse. L'apport d'une morphologie contrôlée, que ce soit par la monocouche de billes de polystyrène ou par l'anodisation du titane, ne permet pas à ce stade d'apporter une différence notable sur la vitesse d'initiation de la croissance osseuse. Le dépôt par méthode sol-gel semble être plus efficace dans le cadre d'une augmentation du caractère ostéoinducteur du matériau. L'insertion de nanotubes de carbone montre également un taux de croissance plus élevé que les autres surfaces de tantale après un jour d'immersion.

Après une semaine d'immersion des échantillons dans la solution SLP, la croissance osseuse est beaucoup plus importante, masquant les pics du titane et du tantale lors de l'analyse XPS (tableau 6). De plus, tous les rapports Ca/P présentent une

valeur proche de 1,4. Il est donc impossible par cette méthode de classer le caractère ostéoinducteur des différents systèmes élaborés.

Non-modifiés	Ca/Ti+Ta	P/Ti+Ta	Ca/P
Ti	/	/	1.37
Ta/Ti	/	/	1.41
PS	/	/	1.38
Ta/Ti^a	/	/	1.47
SG₁	/	/	1.41
SG₂^{NT}	/	/	1.46

Tableau 6 : Rapports atomiques obtenus par XPS après 1 semaine d’immersion dans SLP pour les différents échantillons

La mesure par profilométrie de l’épaisseur du film d’HAp obtenu après une semaine d’immersion dans la solution simulant le liquide physiologique nous donne les résultats présentés dans le tableau 7.

	Epaisseur (nm)
Ti	70
Ta/Ti	220
PS	300
Ta/Ti^a	620
SG₁	510
SG₂^{NT}	630

Tableau 7 Epaisseur des couches d’HAp après une semaine de croissance dans la solution simulant le liquide physiologique

De la même manière que les mesures XPS nous l’avaient montré après un jour de croissance, l’épaisseur nous renseigne ici que la modification de la surface de titane par une couche mince d’oxyde de tantale augmente la bioactivité du système. De plus, les deux méthodes préconisées pour augmenter la rugosité de surface tendent également

à favoriser la croissance osseuse. En résumé, l'induction de la croissance osseuse en surface des différents échantillons est favorisée selon l'ordre suivant :

$$SG_2NT > SG_1 > Ta/Ti^a > PS > Ta/Ti > Ti$$

Comme déjà observé après un jour, les dépôts sol-gel semblent plus propices à la croissance osseuse. Celle-ci se trouve encore améliorée lorsque des nanotubes de carbone sont insérés.

Afin de pouvoir effectuer les mesure d'épaisseur, tous les échantillons n'ont été plongés que partiellement dans la solution SLP. Cela a également permis d'observer un changement visuel de couleur important sur tous les échantillons. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage ne donnent qu'une information qualitative. La présence d'hydroxyapatite montrée à la figure 52 pour quelques échantillons caractéristiques, est prouvée par XPS, par profilométrie et par imagerie MEB. Ces images permettent d'évaluer la structure adoptée par l'hydroxyapatite lors de sa croissance.

Les échantillons *Ti* et *Ta/Ti* présentent des agrégats plus gros dispersés sur la surface par rapport aux autres systèmes. L'observation de *PS* est très intéressante car on peut voir que la majorité de la croissance se fait sur l'excroissance de tantale créée par la structuration. Ce type de morphologie a donc un grand effet sur le caractère ostéoinductif du substrat. *Ta/Ti^a* est quant à lui recouvert de manière plus homogène. On observe bien l'hydroxyapatite sur la zone plane, mais il est très compliqué de faire la différence entre l'hydroxyapatite et le tantale lorsque l'on focalise sur les structures type « mille-feuille ». Quant aux méthodes sol-gel, elles induisent une formation de type plus « nuageuse ».

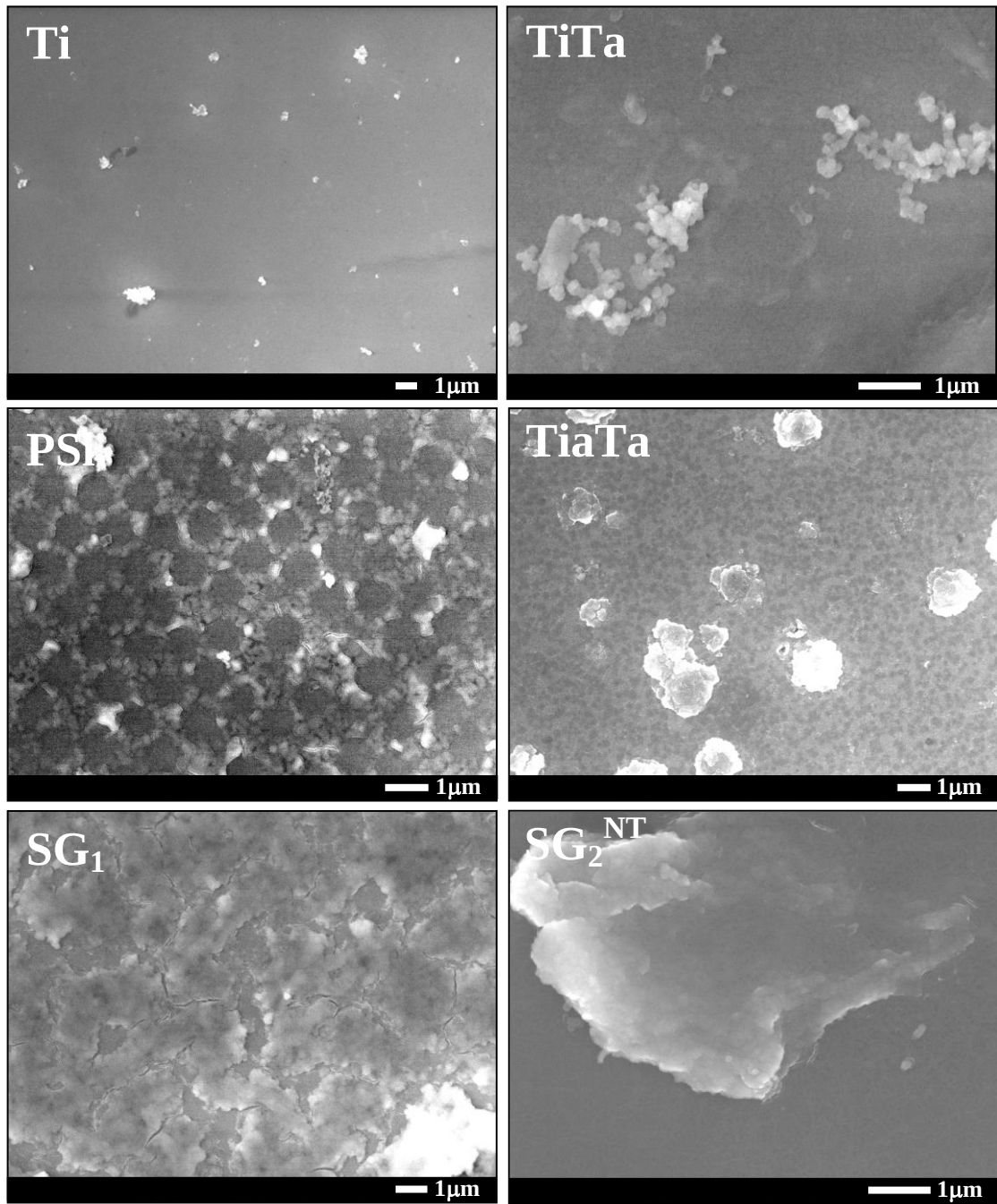


Figure 52 Images MEB caractéristiques obtenues pour les différents systèmes élaborés : Ti, TiTa, PS, Ta/Ti^a, SG₁ et SG₂^{NT}

5.4. Conclusion

Dans cette partie finale du travail, l'efficacité des traitements effectués sur le titane dans le but d'accroître le caractère ostéoinductif du matériau a été évaluée. Il s'est avéré que le dépôt d'une couche mince d'oxyde de tantale, quelle que soit la méthode ou la morphologie, augmentait systématiquement la bioactivité du système formé. De plus, l'augmentation contrôlée de la rugosité de surface permet d'accroître encore cet effet, et ce, plus spécifiquement sur les arêtes de la structure formée. Bien que l'électrodéposition ait prouvé son efficacité, la meilleure des méthodes est la déposition sol-gel, améliorée par l'insertion de nanotubes de carbone.

**Chapitre 6: Modification moléculaire de la surface de
tantale oxydé par des acides organophosphoniques**

6.1. Introduction

La modification de type organique peut également apporter des propriétés intéressantes aux matériaux. La modification de l'oxyde de tantale par des acides organophosphoniques présentée dans ce chapitre a pour but d'apporter une fonction ostéoinductive en extrême surface.

Cette étude comprendra une étape d'élaboration du greffage des acides phosphoniques sur le substrat suivie de l'étude de l'efficacité ostéoinductrice de cette modification. Dans un premier temps, le greffage d'une monocouche d'acides organophosphoniques sur l'oxyde de tantale sera étudié pour les quatre molécules représentées à la figure 53. La qualité des monocouches sera évaluée par mesure XPS, d'angle de contact et par courbe de polarisation. Cependant, l'intérêt de greffer ce type de molécule sur les substrats réalisés dans ce travail n'est pas l'obtention d'une monocouche protectrice, mais bien la fonctionnalisation de la surface par des groupements phosphoniques, induisant l'ostéoinduction. C'est donc l'étude de la croissance de l'hydroxyapatite sur ces couches qui guidera le choix de la molécule la plus optimale.

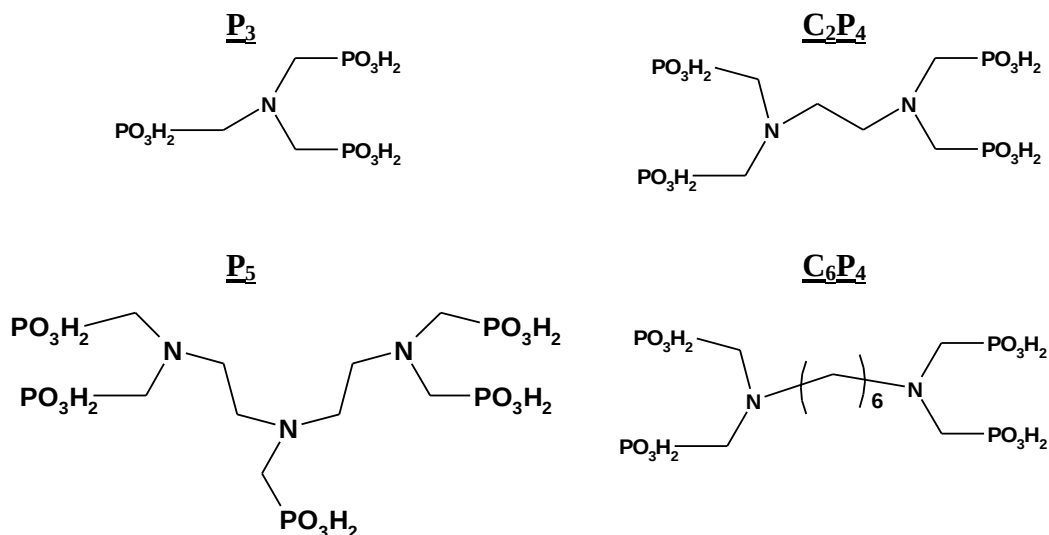


Figure 53 Structure des molécules organophosphoniques étudiées pour le greffage. **P₃** : acide amino tri(méthylène phosphonique), **P₅** : acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique), **C₂P₄** : acide éthylène diamine tétra(méthylène phosphonique), **C₆P₄** : acide hexène diamine tétra(méthylène phosphonique)

Une fois notre intérêt focalisé sur la molécule présentant le meilleur caractère ostéoinductif, l'optimisation des conditions de greffage de cette molécule sur une couche mince de tantale sera effectuée en faisant varier le pH et le temps d'immersion.

Principe

Le greffage d'un acide phosphonique (Figure 54) se base sur la réactivité acido-basique de ces groupements avec les hydroxyles présents en surface de l'oxyde métallique.

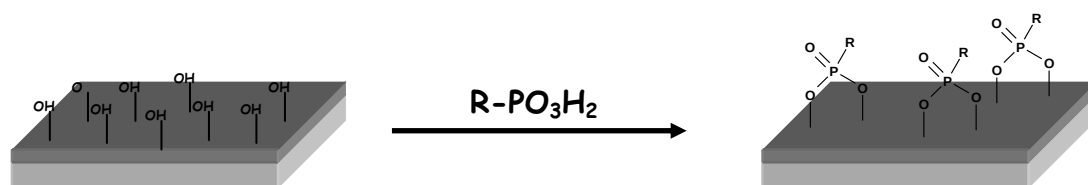


Figure 54 Représentation du greffage d'un acide organophosphonique sur une surface d'hydroxyde métallique

Les molécules présentées dans ce travail sont choisies pour leur particularité à présenter plusieurs groupements phosphoniques. L'objectif est que certains de ces groupements se greffent en surface alors que d'autres restent disponibles pour induire la croissance osseuse.

6.2. Partie expérimentale

Comme expliqué précédemment, la première étape de ce chapitre consiste en le greffage de chacune des molécules présentées à la figure 53. Ensuite, grâce à la comparaison de la qualité des couches formées et du caractère ostéoinducteur, une de ces molécules sera sélectionnée pour la suite des travaux.

a) Préparation du substrat

Le greffage des acides organophosphoniques est étudié sur une couche mince de tantale (Ta/Ti) électrodéposée sur le titane selon les conditions optimisées au chapitre 3

(solution électrolytique : TaF_5 0.1 mol.L⁻¹, LiF 0.25 mol.L⁻¹ dans BMPTf2N, $i = -100$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $t=1\text{h}$, $T=25^\circ\text{C}$). L'échantillon est directement rincé à l'acétone, plongé 15 minutes dans l'eau bouillante, puis 15 minutes sous ultra-sons dans l'éthanol absolu. La dernière étape correspond à 15 minutes d'irradiation sous UV-Ozone.

b) Modification organique de Ta/Ti

Le greffage de chacune des molécules se fait par un trempage de 24h à température ambiante de l'échantillon de Ta/Ti dans une solution aqueuse d'acide organophosphonique de concentration 1,0 millimolaire. L'échantillon est alors retiré de la solution puis rincé abondamment à l'eau.

c) Etude de la croissance de l'hydroxyapatite (HAp)

Pour tous les matériaux destinés à être implantés dans un système osseux, il est important d'évaluer leur capacité à s'intégrer dans le milieu biologique. Cela peut se faire d'une part, dans un système acellulaire, nommé solution simulant le liquide physiologique « SLP ». Cette solution contient une concentration ionique quasi-équivalente à celle rencontrée dans le plasma sanguin humain (Tableau 8).

SLP	Na^+	K^+	Ca^{++}	Mg^{++}	SO_4^{--}	HPO_4^{--}	Cl^-	HCO_3^-
[] (mmol.L ⁻¹)	142	5	2.5	1.5	0.5	1	147.8	4.2

Tableau 8 Concentrations ioniques d'une solution simulant le liquide physiologique (SLP), pH ajusté à 7,4 par TRIS-HCl, $T=37^\circ\text{C}$

Le test de la bioactivité du matériau se fera par trempage des échantillons modifiés pendant 1 jour et pendant 1 semaine et la caractérisation de la croissance de l'HAp par XPS, MEB et par profilométrie.

d) Optimisation des conditions de greffage

Les points précédents ont pour objectif de déterminer la molécule la plus efficace en termes d'activation de croissance osseuse. Le greffage de cette molécule sera optimisé, en commençant par l'étude de l'effet du pH (de 1 à 13). Ensuite, le temps de greffage sera étudié sur base d'un pH optimal défini.

6.3. Résultats et discussion

Etude du caractère ostéinductif des acides organophosphoniques

Le greffage des 4 molécules d'acide organophosphonique (P_3 , C_2P_4 , P_5 et C_6P_4) sur un échantillon de TiTa a été caractérisé par XPS. Un spectre général ainsi qu'un spectre de la région P2p caractéristique de ces échantillons est montré à la figure 55.

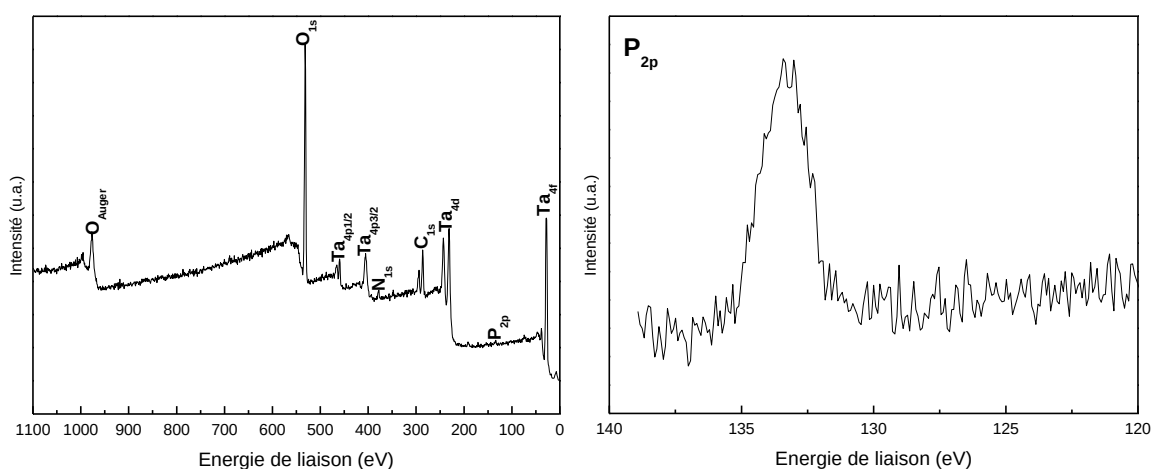


Figure 55 Spectre XPS général et de la région P2p d'une monocouche d'acide organophosphonique (P_3) greffé sur TiTa

Les pics caractéristiques du substrat Ta/Ti, à savoir celui du titane, du tantale, du carbone et de l'oxygène sont visibles sur le spectre général. Les pics du phosphore et de l'azote provenant du greffage des molécules sont également présents, même s'ils sont plus difficilement discernables. L'analyse de la région du phosphore (P_{2p}) permet de confirmer sa présence à une énergie de liaison de 133,1 eV typique du groupement acide phosphonique. Dans le tableau 9 sont repris les rapports $P/(Ti+Ta)$ issus des analyses XPS et les angles de contact obtenus pour chacune des couches. $P_n/(Ti+Ta)$ correspond au rapport normalisé en fonction du nombre d'atomes de phosphore rencontré dans la molécule.

Les taux de recouvrement sont quasi équivalents pour chacune des molécules, les différences observées sont peu significatives.

	P₃	C₂P₄	C₆P₄	P₅
P/(Ti+Ta)	0.07	0.04	0.12	0.03
P_n/(Ti+Ta)	0.02	0.01	0.03	0.01
Angle de contact	4°±2°	4°±2°	6°±2°	<2°±2°

Tableau 9 Présentation des rapports P/(Ti+Ta) et angle de contacts pour les 4 monocouches réalisées sur Ta/Ti

L'angle de contact de l'eau avec la couche mince d'oxyde de tantale est inférieur à 2°. Au vu des résultats repris dans le tableau 9, ce caractère très hydrophile est donc toujours présent après le greffage des organophosphoniques (angle mesuré = 4°). Un angle légèrement supérieur (6°) est observé pour la molécule C₆P₄. Ceci peut s'expliquer par la présence de la chaîne carbonée trop longue, permettant à la molécule de se greffer par les deux extrémités (Figure 56). Ce type de greffage afficherait la chaîne carbonée en surface et mènerait à une légère diminution de l'hydrophilicité.

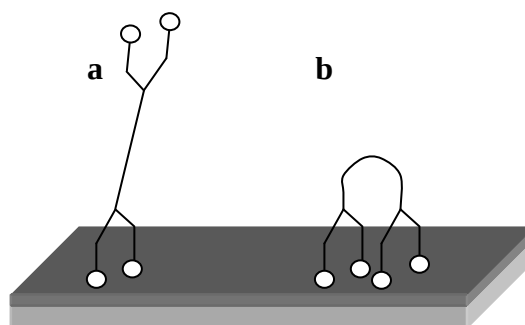


Figure 56 Représentation a) de la configuration de greffage souhaitée de C₆P₄, b) de la configuration de greffage pontée possible

La figure 57 regroupe les courbes de polarisation obtenues pour un substrat simple de Ta/Ti superposé à la courbe obtenue après modification par chacune des molécules ciblées. La conclusion est sensiblement la même pour chacune des molécules, une légère protection est apportée par la présence des organophosphoniques en surface, cette protection est majoritairement cathodique. Celle-ci n'est cependant pas de grande ampleur, ce qui se peut comprendre par le choix des molécules. Les monocouches auto-assemblées utilisées dans le but de protéger une surface de la corrosion comprennent une longueur de chaîne carbonée supérieure à 10, et un groupement ancreur de volume raisonnable, permettant l'auto-assemblage ordonné de la monocouche en un film mince et compact. Dans le cas des molécules étudiées, un

arrangement compact et ordonné n'est pas possible, ce qui explique le faible taux de protection.

Le but recherché lors du greffage de ces molécules est la fonctionnalisation de surface par des groupements ostéoinductifs, la légère protection contre la corrosion est un plus apporté par ces molécules. Le caractère ostéoinductif de chacune de ces molécules a été caractérisé après un jour et après une semaine de trempage dans une solution SLP.

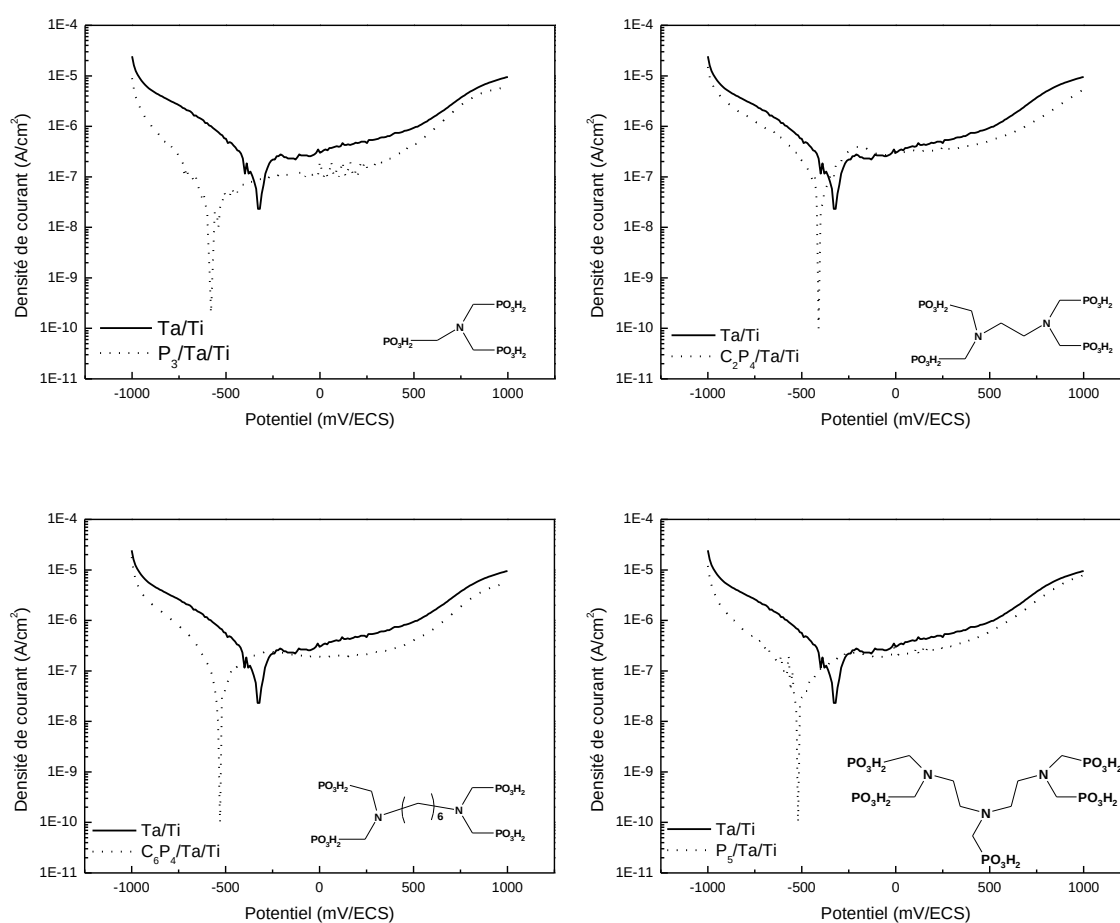


Figure 57 Courbes de polarisation de substrats de Ta/Ti modifiés par les acides organophosphoniques P₃, C₂P₄, C₆P₄ et P₅

Les spectres XPS caractéristiques obtenus après un jour de croissance d'hydroxyapatite sont repris à la figure 58.

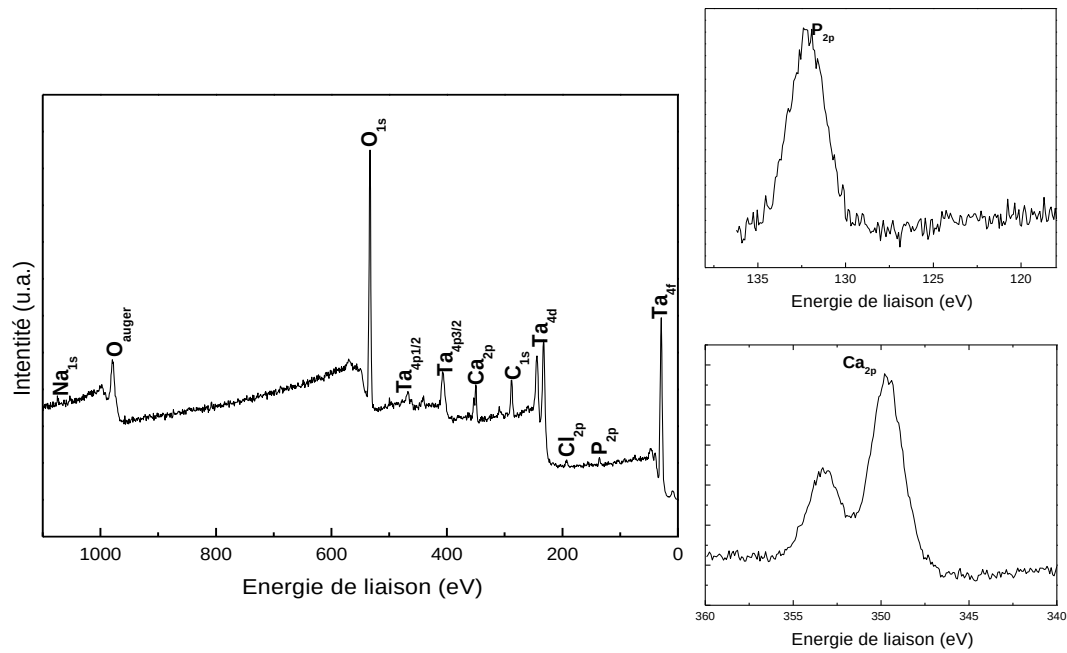


Figure 58 Spectre XPS général, et spectres des régions P2p et Ca2p représentatif d'un échantillon de Ta/Ti modifié par un organophosphonique puis immergé 1 jour dans SLP

Sur le spectre général, les pics provenant des atomes du substrat de tantale sont aisément observables. Les pics caractéristiques de l'hydroxyapatite se formant en .0surface tels que celui du calcium, du chlore, du sodium, et du phosphore qui est plus intense apparaissent également sur le spectre XPS général. Les rapports atomiques repris dans le tableau 10 nous permettent de mieux quantifier l'effet ostéinductif de chacune des molécules comparativement au substrat de base.

	Ti	Ta/Ti	Ta/Ti +P ₃	Ta/Ti +C ₂ P ₄	Ta/Ti +C ₆ P ₄	Ta/Ti +P ₅
Ca/Substrat	0.14	0.18	0.22	0.26	0.18	0.22
P/substrat	0.09	0.13	0.14	0.18	0.16	0.13
Ca/P (1.6)	1.5	1.4	1.5	1.5	1.1	1.6

Tableau 10 Présentation des rapports Ca/(Ti+Ta) et P/(Ti+Ta) ainsi que Ca/P après un jour de croissance osseuse dans SLP

Les résultats obtenus montrent que le simple dépôt d'une couche mince d'oxyde de tantale permet d'améliorer la vitesse de croissance de l'hydroxapatite. En effet, le taux de calcium et de phosphore est plus important que sur un substrat de titane. Le

rapport Ca/P se rapproche de la valeur théorique qui est de 1,6. Cette observation est encore plus marquée lorsque le système Ta/Ti est modifié par les molécules d'acide organophosphonique. C_6P_4 présente cependant une efficacité moindre que les trois autres molécules (P_3 , C_2P_4 et P_5). Comme nous l'avons observé par l'angle de contact, il est probable que certaines molécules C_6P_4 soient greffées sur le titane par les deux extrémités, affichant ainsi la chaîne carbonée en extrême surface, et menant à des régions moins propices à une croissance osseuse. L'efficacité des trois autres molécules est indéniable.

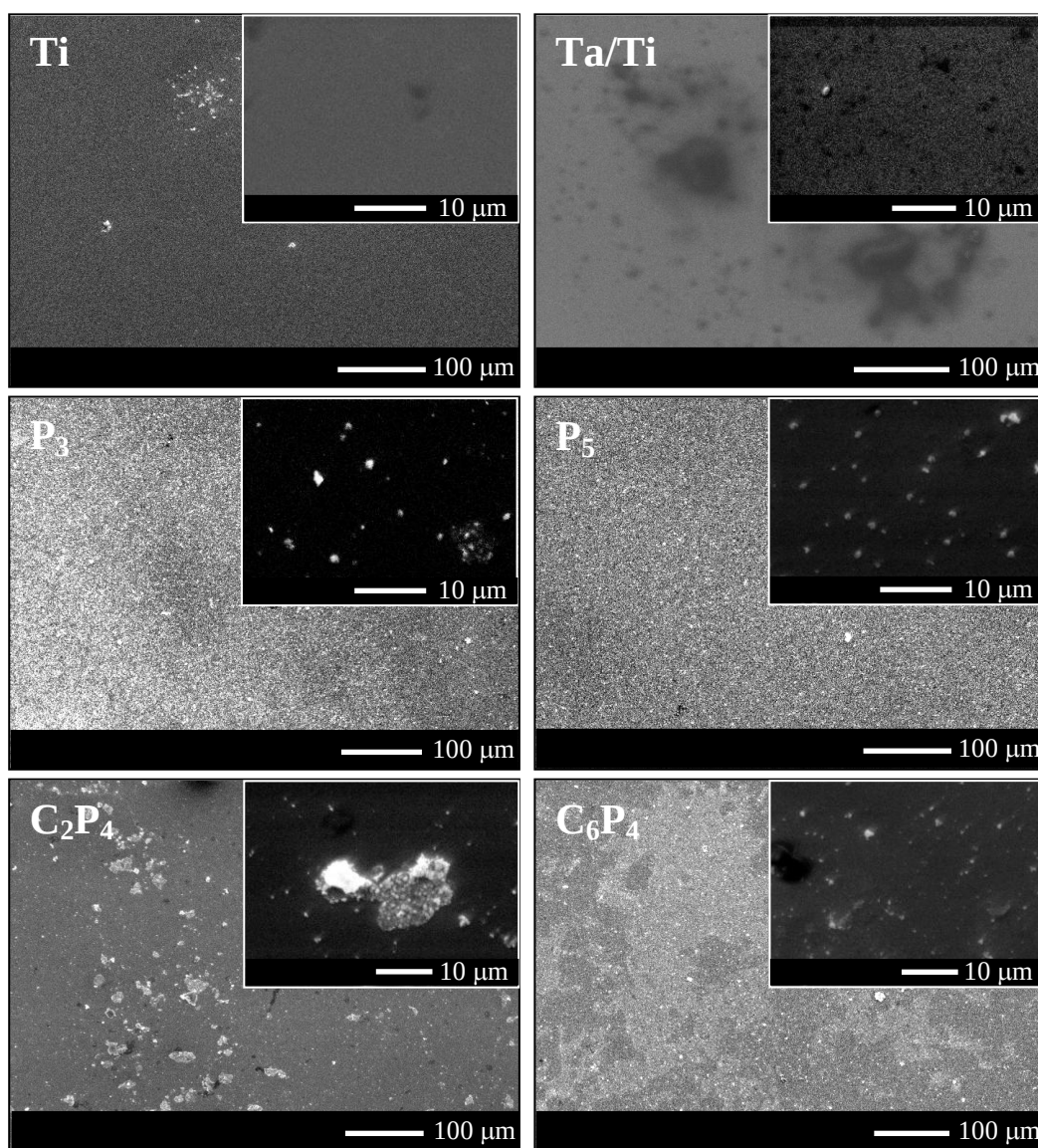


Figure 59 Photographies MEB des différents échantillons investigués (Ti, TiTa ainsi que TiTa modifié par P_3 , P_5 , C_2P_4 et C_6P_4) après un jour d'immersion dans une solution SLP

Les images obtenues par MEB (figure 59) confirment les observations faites par analyse XPS. La modification des surfaces pour l'obtention de groupements

phosphoniques libres mène à une croissance de l'hydroxyapatite plus rapide après un jour d'immersion dans la solution « SLP ». Il semble cependant que les molécules P_3 et P_5 mènent à une croissance plus homogène, comparativement aux molécules C_2P_4 et C_6P_4 qui forment de plus gros agrégats moins bien dispersés sur la surface.

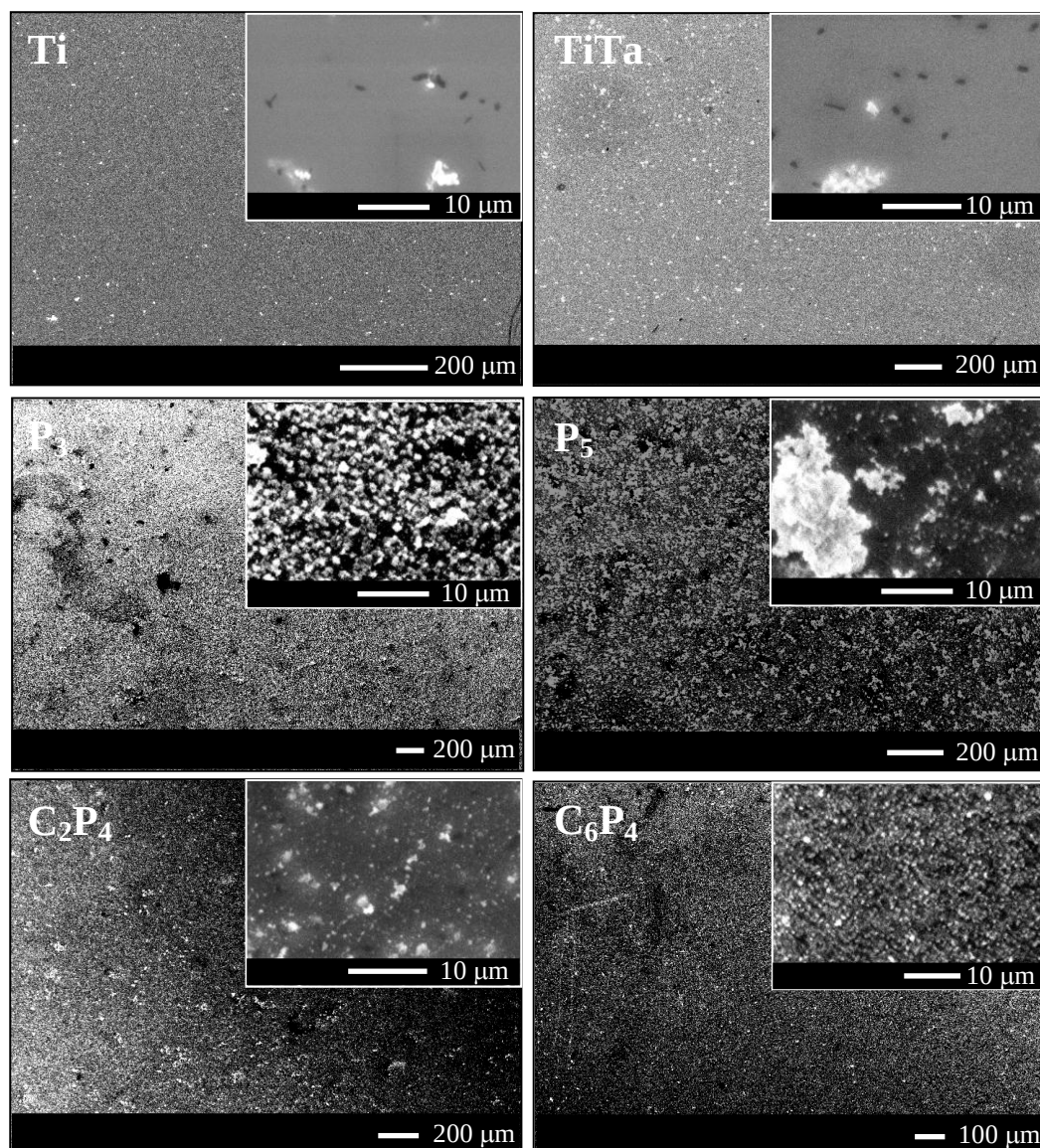


Figure 60 Photographies MEB des différents échantillons investigués (Ti, TiTa ainsi que TiTa modifié par P_3 , P_5 , C_2P_4 et C_6P_4) après une semaine d'immersion dans une solution SLP

Après une semaine d'immersion des échantillons dans une solution SLP (figure 60), on observe qu'une mince couche d'hydroxyapatite a commencé à croître sur les substrats vierges de couche organique (Ti et Ta/Ti). Les échantillons modifiés par des acides phosphoniques présentent à leur surface une couche plus dense et plus épaisse. Les images à grande résolution nous montrent que l'obtention d'une croissance

d'hydroxyapatite homogène s'obtient principalement pour les molécules P_3 et C_6P_4 . Cependant, l'évaluation de la rugosité et de l'épaisseur de la couche (Tableau 11) montre que le taux de croissance est largement plus élevé avec le greffage de P_3 .

	Ti	Ta	P_3	C_2P_4	C_6P_4	P_5
Epaisseur(nm)	/	/	500	350	100	450
Rugosité (nm)	150	160	80	150	40	300

Tableau 11 Présentation de l'épaisseur et de la rugosité d'une couche d'hydroxyapatite après une semaine d'immersion des différents échantillons investigués (Ti, TiTa ainsi que TiTa modifié par P_3 , P_5 , C_2P_4 et C_6P_4) dans SLP

Comme observé sur les images MEB (figure 60Figure), l'échantillon modifié par P_3 mène à une couche d'hydroxyapatite plus homogène, reflétée par une rugosité plus faible. La croissance de l'hydroxyapatite sur P_3 atteint une épaisseur de 500 nm, qui est la valeur la plus élevée pour tous les échantillons étudiés. Les analyses XPS n'apportent pas plus d'informations pertinentes. Ce type de mesures est sensible aux atomes d'extrême surface (maximum 10 nm), l'épaisseur des couches d'hydroxyapatite étant toutes supérieures ou égales à 100 nm, les atomes du substrat tels que Ti et Ta ne sont plus visibles par cette méthode et ne permettent donc pas d'effectuer une quantification comme ce fut le cas après un jour de croissance. Les rapports Ca/P (~1.5) sont proches de la valeur théorique de l'hydroxyapatite (1.6) dans chacun des échantillons analysés.

En conclusion de cette partie de travail sur le greffage des acides phosphoniques, la molécule d'acide amino tri(méthylène phosphonique) (P_3) montre un caractère ostéinductif supérieur aux autres molécules, pour un taux de greffage équivalent. La suite du travail et particulièrement l'optimisation du greffage d'un acide phosphonique sur le substrat de Ta/Ti se fera donc avec cette molécule.

Optimisation du greffage de l'acide amino tri(méthylène phosphonique) P_3

Le mécanisme avancé de greffage d'une molécule de type acide phosphonique sur un oxyde métallique est de type acido-basique. De plus, la composition surfacique d'un substrat oxydé est fortement dépendante de l'acidité de la solution dans laquelle il baigne. Ceci laisse donc à penser que le pH de la solution aqueuse de modification pouvait avoir une influence sur le taux de greffage. C'est donc ce premier point qui a été optimisé pour un temps de greffage arbitraire de 1h. Des solutions millimolaires en P_3 sont réalisées avec des pH variant d'une valeur minimale de 1 à une valeur maximale de 13. Les valeurs de pH exactes sont les suivantes : 1,2 – 2,5 – 4,5 – 6,6 – 8,4 – 10,7 – 13,4.

La mesure de l'angle de contact des différents échantillons après modification nous apporte une première information. Tous les échantillons modifiés à un pH inférieur à 8 présentent un angle de contact quasi nul, alors que pour un pH supérieur à 8 l'angle observé atteint une valeur de 15°.

Cette différence est confortée par l'analyse XPS qualitative, une modification dans une solution de pH supérieur à 8 ne permet pas d'observer la présence de phosphore sur la surface indiquant un non-greffage de P_3 . Pour des pH inférieurs à 8, le taux de greffage est évalué par le calcul du rapport $P/(Ti+Ta)$, ces rapports sont présentés dans le tableau 12.

pH	1,2	2,5	4,5	6,6
P/(Ti+Ta)	0,39	0,30	0,25	0,09
C/P	6,3	7,0	7,2	23,0

Tableau 12 Analyse XPS de l'influence du pH sur le taux de greffage de P_3 , rapport $P/(Ti+Ta)$

Plus le pH de la solution de modification est acide, plus le taux de greffage est élevé. Cela peut s'expliquer par la nécessité d'acidifier les groupements OH des groupements phosphoniques pour faciliter le départ d'une molécule d'eau lors de la réaction avec l'oxyde de tantale. Le rapport C/P renseigne sur le taux de contamination

de la surface. Théoriquement, il est attendu d'observer un rapport C/P de 1, cependant, les taux analysés sont bien supérieurs, révélant une contamination de surface importante. Il n'est néanmoins pas surprenant de voir que le rapport expérimental décroît proportionnellement avec le pH. En effet, ces molécules d'acide phosphoniques sont connues pour déplacer les molécules de contamination en surface du substrat.

L'étude électrochimique par courbe de polarisation n'apporte aucune information supplémentaire. Le substrat non modifié organiquement Ta/Ti présentait déjà une très bonne résistance contre la corrosion. Il est donc difficile pour une monocouche organique de type P₃ d'améliorer encore ce résultat.

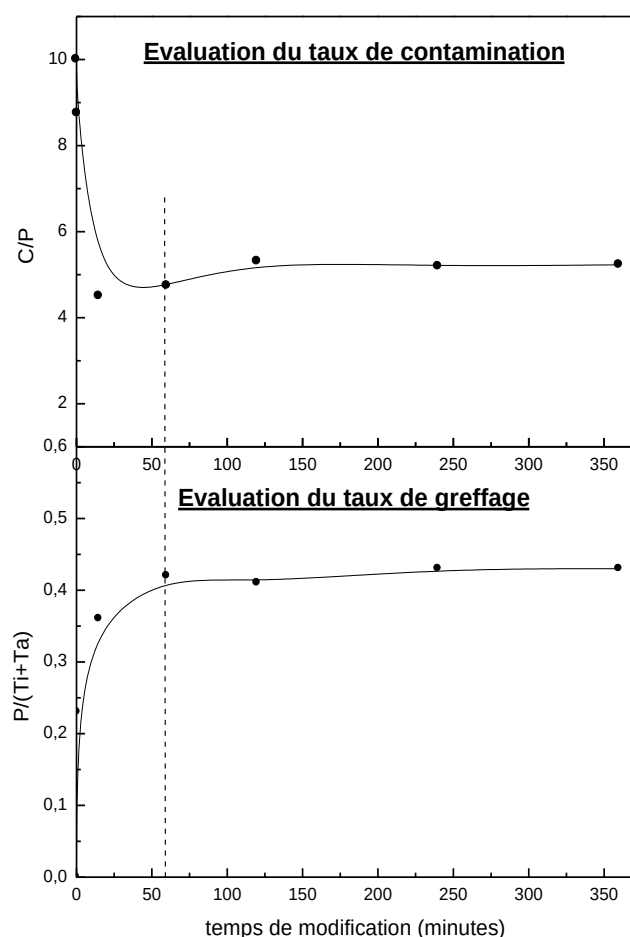


Figure 61 Graphe représentant le taux de greffage ($P/(Ti+Ta)$) et le taux de contamination en fonction du temps de modification du substrat de titane par la molécule P3

Le second paramètre étudié fut la concentration en acide phosphonique dans la solution aqueuse, menant à la confirmation qu'une solution millimolaire est suffisante pour un bon greffage. Le taux $P/(Ti+Ta)$ n'augmente pas avec des concentrations supérieures.

L'étude de l'effet du temps de modification sur le greffage est nécessaire pour savoir à quel moment la modification atteint une saturation. Que ce soit après 30 secondes ou après 6 heures, aucune différence significative n'est observable par les méthodes d'angle de

contact ou électrochimique. Le taux de recouvrement est évalué comme précédemment par mesure quantitative XPS, par le rapport $P/(Ti+Ta)$ en fonction du temps de

modification et le rapport C/P nous permet d'évaluer le taux de contamination résiduelles en surface du substrat (Figure 61). Le taux de greffage (P/Ti+Ta) évolue d'une valeur de 0,23 après les 30 premières secondes de modification pour atteindre une saturation après 1 heure à 0,42. De la même manière, on observe le taux de contamination (C/P) décroître rapidement de 8,7 pour un temps de modification court de 30 secondes à une valeur inférieure à 5 après 10 minutes. Cependant, au-delà d'une heure, le taux de contamination mesuré tend à se stabiliser à des valeurs légèrement supérieures à 5.

6.4. Conclusion

La part de travail présentée dans ce chapitre consistait en la modification d'une surface d'oxyde métallique, ici, une couche mince de tantale électrodéposée sur un substrat de titane par des acides organophosphoniques. La première étape fut la détermination parmi 4 molécules étudiées de celle qui présentait le caractère le plus ostéoinducteur, les conditions de greffage étant une immersion dans une solution 1,0 millimolaire à température ambiante durant 24h. La molécule d'acide amino tri(méthylène phosphonique) (Figure 62) s'est avérée très efficace.

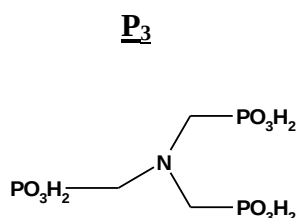


Figure 62 Structure de P₃ : acide amino tri(méthylène phosphonique)

La seconde étape fut l'élaboration des conditions de greffage de cette molécule. Il a été montré qu'une concentration millimolaire était suffisante pour un bon recouvrement de la surface par la molécule. Ce taux de greffage augmente graduellement avec la diminution du pH de la solution de modification. Dans cette étude, nous avons également montré qu'un temps de trempage d'une heure est nécessaire et suffisant pour atteindre le taux de recouvrement maximal de la surface par la molécule P₃.

Conclusions et perspectives

Le titane et ses alliages sont couramment utilisés dans le domaine biomédical pour leurs bonnes propriétés mécaniques. Cependant, la résistance chimique et la bioactivité de ces matériaux ne sont pas suffisantes. Le travail effectué durant cette thèse a permis de trouver des traitements de surface permettant d'améliorer ces deux points problématiques. Différentes méthodes ont été investiguées permettant un accroissement du taux de la croissance osseuse. Parmi les modifications proposées, la déposition d'une couche mince de tantale a été retenue pour son excellente biocompatibilité et une bonne bioactivité dans ce domaine. Deux méthodes ont été investiguées, l'électroréduction dans un milieu liquide ionique à température ambiante ainsi que la déposition sol-gel. Toutes deux ont permis l'obtention de couches homogènes et adhérentes présentant des propriétés protectrices (Figure 63).

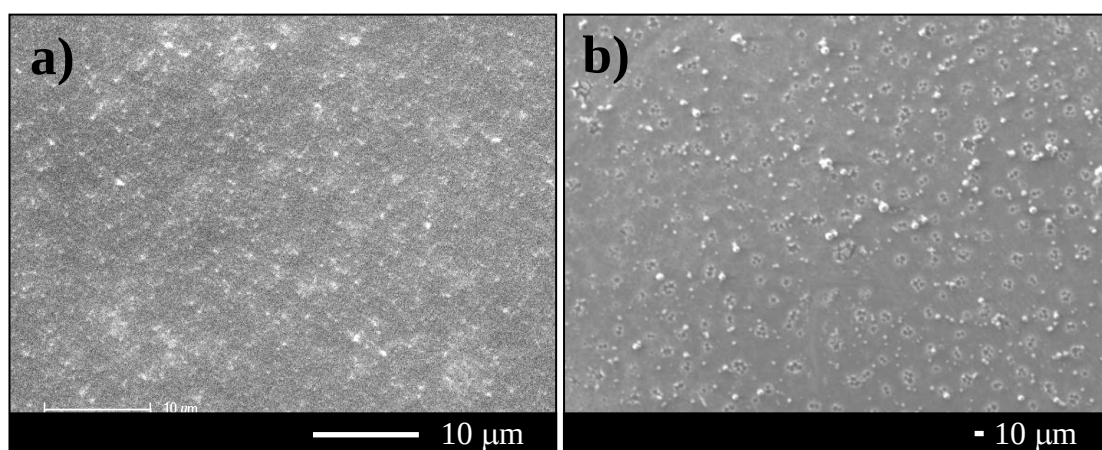


Figure 63 Images MEB de couches minces d'oxyde de tantale sur un substrat de titane, obtenue a) par électroréduction b) par déposition sol-gel

Il est apparu aussi que la rugosité de surface pouvait jouer un rôle prépondérant sur la croissance osseuse, nous avons donc proposé de structurer la surface d'oxyde de tantale (Figure 64). Cette structuration s'est fait soit par l'anodisation au préalable du substrat de titane, apportant une morphologie contrôlée de type « mille-feuille », soit par la déposition d'une couche organisée de billes de polystyrène ayant le rôle de masque lors de l'électroréduction du tantale et menant à une morphologie de type « pores ».

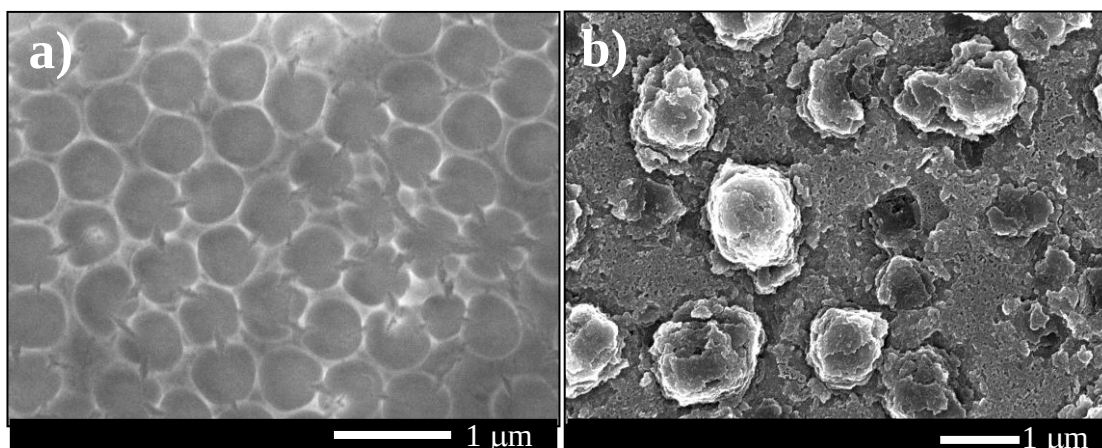


Figure 64 Images MEB de couches minces d'oxyde de tantale structurée a) par déposition d'une couche de billes de polystyrène comme patterning b) par anodisation au préalable du substrat de titane

En plus de ces premières optimisations, une modification de type organique a été proposée. Les groupements fonctionnels de type COOH , PO_4H_2 , SO_3H et PO_3H sont connus dans la littérature pour être de bons initiateurs de croissance osseuse. L'étude de 4 molécules différentes présentant plusieurs acides phosphoniques dans leur structure a mené au choix d'une structure en particulier : acide amino tri(méthylene phosphonique) (Figure 65). Une monocouche dense composée de ce type de molécule a été obtenue par modification après seulement une heure de trempage dans une solution acidifiée.

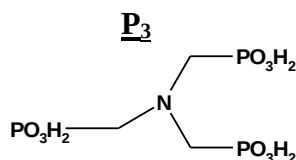


Figure 65 Structure de P_3 : acide amino tri(méthylene phosphonique)

La dernière amélioration proposée pour la modification d'une surface en vue d'augmenter la vitesse de croissance osseuse, est l'insertion de nanotubes de carbone mutliparois oxydés dans la matrice de tantale. La méthode sol-gel a présenté des résultats très satisfaisants (Figure 66) conduisant à des nanotubes dispersés sur toute la surface et enrobés d'oxyde de tantale.

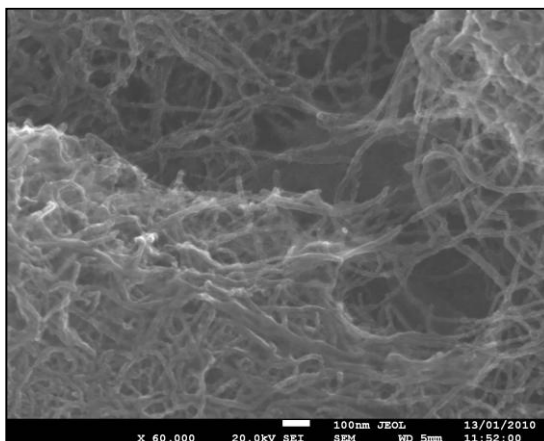


Figure 66 Images MEB de couche mince de composite d'oxyde de tantale/carbone nanotubes

L'obtention de ces différents systèmes représente bien sur une grande partie de ce travail, mais l'évaluation de leur efficacité ostéoinductive fut le point le plus important pour finaliser cette thèse. Plusieurs observations sont très intéressantes et à prendre en compte pour la suite de la recherche dans ce domaine. La première est que pour tous systèmes, la déposition d'une couche mince de tantale en surface du substrat de titane augmente la croissance osseuse. L'apport d'une rugosité à morphologie contrôlée améliore encore plus cet effet, et ce plus spécifiquement sur les arêtes formées par la déposition patternées par les billes de polystyrène (Figure 67)

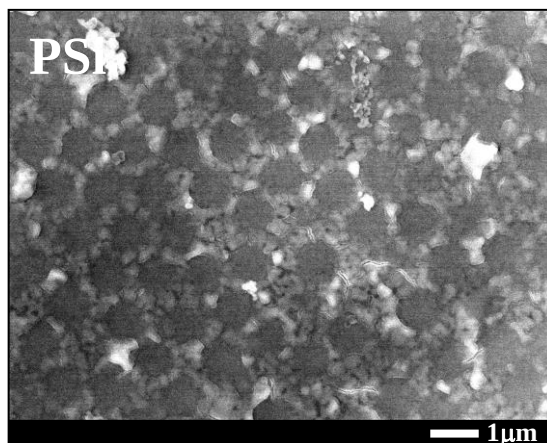


Figure 67 Images MEB d'une couche mince d'oxyde de tantale structurée par une monocouche organisée de billes de polystyrène

L'efficacité de la modification du substrat par les acides organophosphoniques a bien été démontrée dans ce travail.

Le modèle présentant le meilleur résultat est la couche mince d'oxyde de tantale obtenue par une méthode de déposition solgel avec insertion de nanotubes de carbone. Dès le premier jour d'immersion dans une solution SLP, cet échantillon présentait une croissance osseuse plus avancée, confirmée par une épaisseur d'hydroxyapatite supérieure aux autres échantillons après une semaine d'immersion.

Cette thèse a permis de développer différents types de matériaux basés sur l'idée principale de déposer une couche de tantale sur un substrat de titane. L'adaptation des techniques utilisées ici sur d'autres substrats tels que les alliages de titane ou d'acier est bien sûr à étudier dans le futur. Notre but ici étant l'application orthopédique, ce travail a permis d'isoler les deux méthodes les plus efficaces, le patterning et les nanotubes de carbone. Il est maintenant intéressant de se focaliser uniquement sur ces méthodes, de les améliorer, et de mieux étudier le principe menant à leur bioactivité. D'autres tests, de types cellulaires constitueront une approche encore plus complète de l'évaluation de ces matériaux.

Comme présenté dans l'introduction, le tantale est un matériau très intéressant, mais très lourd et surtout très coûteux. Dès lors, les travaux présentés ici peuvent également éveiller un intérêt dans d'autres domaines tels que la microélectronique, l'optique, ceci n'est qu'un commencement, mais qui offre de nombreuses perspectives.

Annexes

Pour permettre une meilleure compréhension des résultats, cette partie est rédigée dans le but d'introduire les différentes techniques rencontrées lors ce travail. Afin d'alléger la présentation des travaux effectués, une première partie est consacrée aux données expérimentales communes à chacun des chapitres. Les informations s'y trouvant permettent de connaître les précautions prises avant chaque modification des substrats de titane et les conditions dans lesquelles les échantillons ont été caractérisés. Ensuite, les différentes techniques d'analyse sont décrites brièvement d'un point de vue plus théorique.

Partie expérimentale commune

Prétraitement des échantillons de titane

Les plaques de titane (10 x 15 x 1 mm) utilisées proviennent d'Advent (99,98%). Les échantillons ont été polis avec une polisseuse Buehler-Phoenix 4000, utilisant des grit de carbure de silicium et des pâtes diamantées de 9, 3 et 1 μm . Cette étape est suivie d'un rinçage à l'eau ultra-pure, puis d'un nettoyage sous bain ultra-sons 15 minutes dans l'éthanol. La dernière étape du prétraitement est une exposition à l'UV-Ozone (Jelight 42-220) afin d'enlever les contaminations physisorbées.

Courbes de polarisation

La caractérisation des échantillons par électrochimie se fait spécifiquement par l'étude des courbes de polarisation. Celles-ci sont réalisées dans une solution électrolytique aqueuse, 0,9 % pds en NaCl. Le système utilisé est composé de 3 électrodes, une électrode au calomel comme référence, une feuille de platine servant de contre-électrode et l'électrode de travail à analyser étant le substrat. Un schéma de la cellule utilisée est présenté à la figure 68. Cette cellule présente l'avantage de ne mettre en contact avec la solution qu'une surface précise et constante de l'électrode de travail.

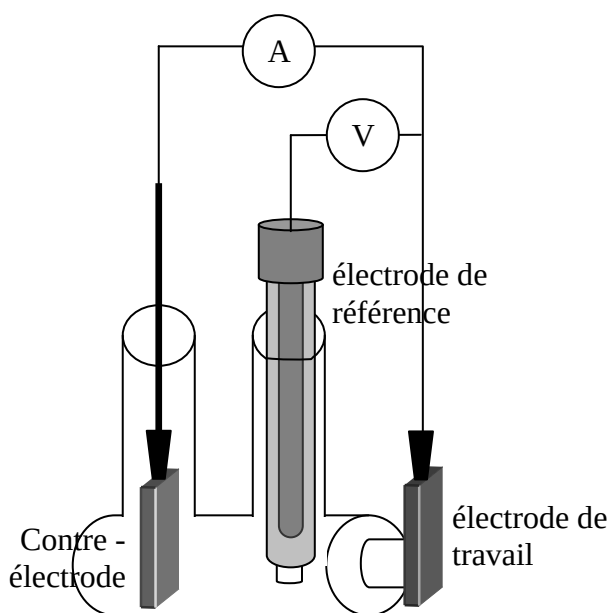


Figure 68 Représentation schématique de la cellule utilisée pour la caractérisation électrochimique par courbe de polarisation

La solution électrolytique est dégazée sous azote durant 15 minutes. Le potentiel libre est alors mesuré sur une durée de 30 minutes. Cette mesure est directement suivie par un balayage en potentiel de -1 V/ECS à + 1 V/ECS avec une vitesse de balayage de 1 mV/sec.

Mesure d'angle de contact

La mesure d'angle de contact se fait toujours sur des échantillons fraîchement préparés afin d'éviter un maximum l'influence des contaminations atmosphériques. Le solvant utilisé est l'eau afin d'évaluer le caractère hydrophile de la surface. La mesure de l'angle de la goutte sur le substrat s'opère à la 7^{ème} seconde après son dépôt. Ce moment correspond à la stabilisation de la goutte après sa chute, tout en étant avant le commencement de son évaporation.

Techniques d'analyse

Spectroscopie électronique de photo-émission induite par rayons X (XPS)

Cette technique spectroscopique est un outil performant couramment utilisé dans le domaine d'analyse de l'extrême surface. Le principe de cette technique est basé sur l'analyse d'électrons émis par des atomes ayant été excités par un faisceau de rayons X. Ces rayons monochromatiques ont une énergie de 1486.6 eV ($\text{Al K}\alpha_{1,2}$) dans le cas présent et pénètrent profondément dans la matière (plusieurs centaines de nanomètres). Cependant, la profondeur des électrons éjectés de la matière est limitée par le libre parcours moyen de ces derniers au sein du matériau, dès lors les électrons détectés ne proviennent que des 4 à 10 premiers nanomètres de la surface. Ces électrons provenant des niveaux de cœur des atomes du substrat permettent la quantification et l'identification de tous les éléments, hydrogène et hélium exceptés, ainsi que la nature des liaisons chimiques impliquées.

L'énergie cinétique des électrons détectés dépend de divers paramètres tels que $h\nu$ qui est l'énergie des rayons X incidents, Φ correspondant à l'énergie d'extraction ainsi que de E_f et E_i qui sont les énergies des états finaux et initiaux de l'atome. Ces valeurs sont liées entre elles par la loi de conservation de l'énergie permettant d'écrire l'équation bilan 1 :

$$h\nu = (E_f - E_i) + E_{\text{cin}} + \Phi \quad (1)$$

Le spectre obtenu représente l'intensité d'électrons détectés en fonction des énergies de liaison E_l des électrons, soit la différence entre l'état final ionisé et l'état initial fondamental de l'atome ($E_f - E_i$). L'information quantitative peut être obtenue malgré que la relation entre l'intensité d'une raie et le nombre d'atomes émetteurs soit assez complexe. De nombreux termes interviennent mais, dans le cas d'une étude de rapports atomiques, beaucoup sont constants et peuvent être inclus dans un terme appelé

Facteur de Scofield (F_x), tabulé pour chacune de ces raies. On obtient alors une relation simple permettant la comparaison relative de la quantité d'atomes en surface.

$$I_A/I_B = (F_A n_A)/(F_B n_B) \quad (2)$$

Où I_x est l'aire relative à un pic d'un élément x et n_x est la quantité de cet élément présent en surface et F_x en est le facteur de Scofield.

Courbes de polarisation

Différentes techniques électrochimiques ont été utilisées, pour la synthèse et l'évaluation des caractéristiques des films. L'électrochimie est un outil de grande valeur dans la synthèse de nombreux types de matériaux. Le contrôle du potentiel ou du courant et du temps de travail permet une grande variation contrôlée de la synthèse. D'une autre part, la sensibilité et spécificité des méthodes électrochimiques en font des outils performants et complémentaires aux autres techniques telles que l'XPS pour la caractérisation de substrats. Lors de cette thèse, pour la caractérisation électrochimique, ce sont les courbes de polarisation qui sont étudiées.

Lorsqu'une seule réaction se produit à la surface d'une électrode, le système peut être qualifié d'électrode simple. Une réaction à l'électrode peut être limitée par le transfert de charges ou par le transport de masse au sein de la solution. Ces deux étapes ont donc un rôle majeur sur la cinétique des phénomènes électrochimiques ou chimiques à la surface. Cependant, c'est souvent l'un des deux facteurs qui va prédominer. L'équation de Butler-Volmer établit la relation entre la surtension (qui est la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel réversible) et la densité de courant i dans le cas d'un système limité par le transfert de charges :

$$i = i_a + i_c = i_0 e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - i_0 e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta}$$

où i_a et i_c sont les densités de courants anodique et cathodique, respectivement et i_0 caractérise la vitesse du transfert de charges à l'équilibre. α est le coefficient de transfert de charges et sa valeur est comprise entre 0 et 1. η est la surtension, n le

nombre d'électrons impliqués dans la réaction d'électrode considérée et T la température. Enfin R et F sont les constantes des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et de Faraday ($96485 \text{ Cb.mol}^{-1}$).

Dès lors, d'après cette équation, les coefficients de Butler-Volmer sont définis comme :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF}$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

L'équation de Butler-Volmer peut alors s'écrire :

$$i = i_0 e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - i_0 e^{-\frac{\eta}{\beta_c}}$$

La représentation du courant sur une échelle logarithmique en fonction de la surtension fait apparaître deux droites appelées droites de Tafel (Figure 69). Cette relation linéaire est obtenue lorsque la surtension η est suffisamment élevée pour qu'une des deux réactions devienne négligeable par rapport à l'autre.

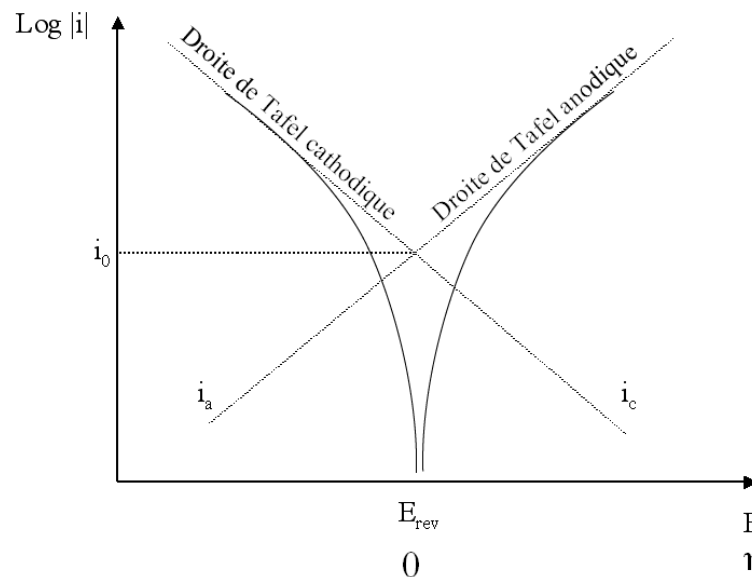


Figure 69: représentation de $\log i$ en fonction de la surtension pour une électrode simple et construction des droites de Tafel pour la détermination de i_0 .

Dans le cas où deux réactions distinctes ont lieu, on parle de système d'électrode mixte. Le potentiel de corrosion est défini comme le potentiel atteint spontanément par l'électrode mixte subissant une corrosion en l'absence d'un courant externe. Une variation du potentiel par rapport à ce potentiel de corrosion est appelée polarisation. Pour une polarisation positive, un courant anodique sera observé et pour une polarisation négative, ce sera un courant cathodique. Ainsi, pour une réaction de corrosion faisant intervenir une réaction anodique ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) et une réaction cathodique ($X^{n+} + ne^- \rightarrow X$) et si l'électrode est polarisée, une densité de courant correspondant à la somme des densités de courants partiels est observée :

$$i = i_{a,M} + i_{c,M} + i_{a,X} + i_{c,X}$$

A proximité du potentiel de corrosion, les densités de courant $i_{c,M}$ et $i_{a,X}$ sont négligeables (voir diagramme d'Evans figure 70) et la densité de courant résultante équivaut à :

$$i = i_{a,M} + i_{c,X}$$

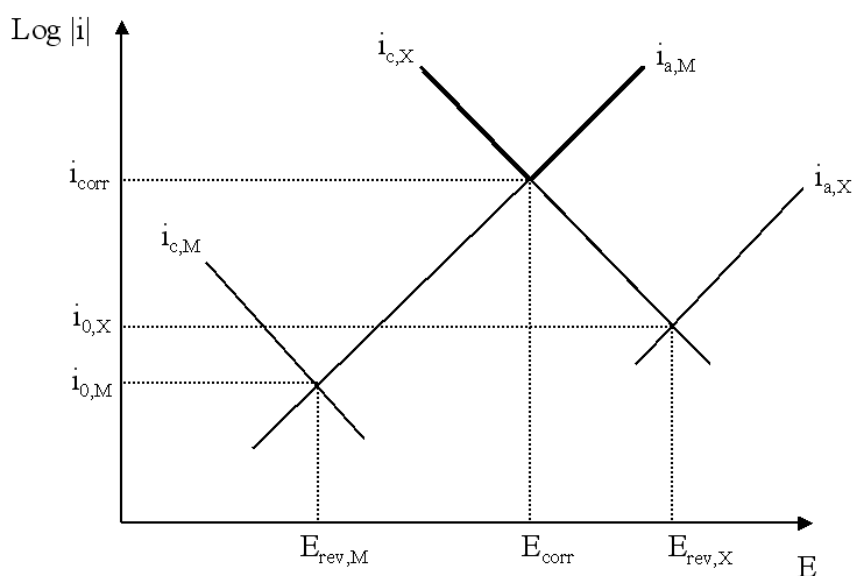


Figure 70 : diagramme d'Evans

Lorsque les électrons produits par la réaction anodique sont consommés par la réaction cathodique, la densité de courant devient nulle, c'est à ce point que l'on définit le potentiel de corrosion. Les densités de courant partielles de chaque réaction sont

représentées sur le diagramme d'Evans (figure 70). Le tracé en gras correspond à la courbe observée lors de la mesure. Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques ou anodiques dépend donc des courbes $i_{c,X}$ et $i_{a,M}$, il en va de même pour la variation de la densité du courant de corrosion.

L'étude des phénomènes de corrosion des métaux et de l'efficacité de protection des revêtements par les diagrammes d'Evans est particulièrement intéressante. L'observation d'un déplacement de potentiel de corrosion nous informe sur l'inhibition de la réaction cathodique ou anodique. Il est possible d'observer une inhibition mixte, lors de laquelle le potentiel de corrosion ne verra pas sa valeur changer mais la densité de courant diminuera (Figure 71).

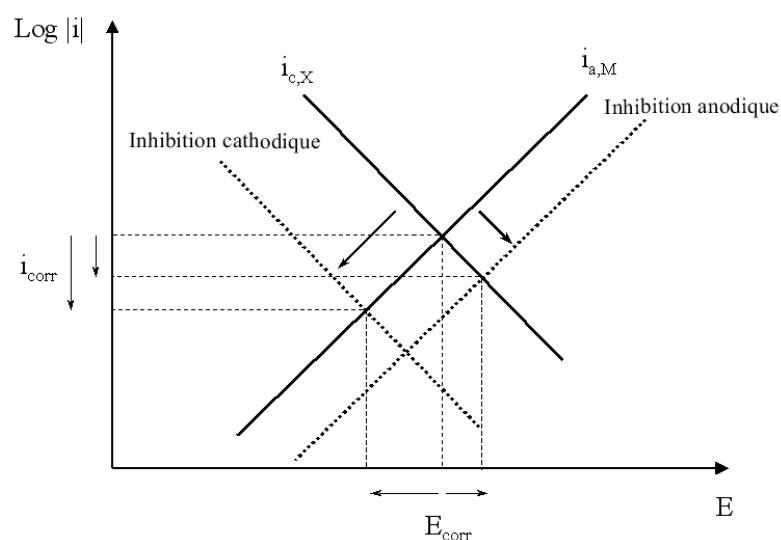


Figure 71 : diagramme d'Evans, effets d'une inhibition cathodique ou anodique sur le potentiel et le courant de corrosion

Cet outil nous permet d'évaluer la corrosion généralisée de l'échantillon, mais une autre forme de corrosion peut aussi être évaluée par ces courbes, la corrosion par piqûration. Cette corrosion est un phénomène localisé particulièrement néfaste qui est caractérisé par une augmentation brusque de courant à des potentiels anodiques. L'observation du déplacement de ce potentiel vers des valeurs plus élevées est importante lors de la mise au point de revêtements.

Angle de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler, à mouiller la surface de l'échantillon. Ce sont les interactions entre l'échantillon et le liquide qui influenceront cette aptitude. La mesure de l'angle de contact consiste simplement à mesurer l'angle entre la tangente à la goutte et la surface du substrat (Figure 72).

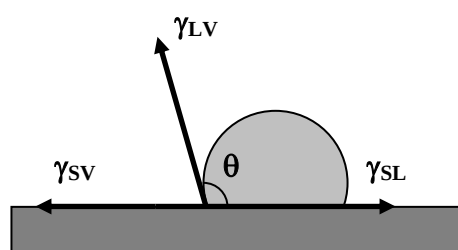


Figure 72 : Représentation vectorielle des tensions superficielles à l'origine d'un angle de contact

La relation de Thomas Young permet de relier l'angle de contact d'une goutte à l'équilibre sur un solide aux différentes tensions superficielles :

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$$

Où $\cos\theta$ représente le coefficient de mouillabilité, γ est la tension superficielle aux interfaces et les indices S, V et L représentent respectivement les phases solide, vapeur et liquide.

La mesure de l'angle de contact peut donner 3 types d'informations. Dans le cadre de ce travail, la mesure d'angle de contact sera utilisée en vue d'évaluer le caractère hydrophile ou hydrophobe du substrat et de cette manière qualifier la qualité du revêtement.

Test d'adhérence ASTMD359

L'adhérence des couches minces d'oxyde de tantale est évaluée qualitativement par ce test qui consiste à griffer l'échantillon à l'aide d'un peigne métallique, dont les stries sont espacées de 1 mm et adaptées à des films d'épaisseur inférieure à 60 μm . La surface est quadrillée, puis un ruban adhésif est collé et décollé. On observe ensuite à l'aide de la microscopie à balayage électronique, l'adhérence qualitative des couches sur le substrat.

Microscopie à balayage électronique

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation utilisée pour l'étude morphologique des surfaces. Elle est basée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'effet d'un faisceau d'électrons balayant la surface point par point, ligne par ligne. Les électrons secondaires éjectés par l'échantillon sont accélérés vers un détecteur. A chaque point d'impact correspond un signal électrique dépendant à la fois de la nature de l'échantillon et de la topographie. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Pour l'observation des surfaces étudiées au cours de ce travail, nous avons eu recours à l'appareillage JEOL JSM 7401F, équipé de détecteurs adaptés à la détection d'électrons secondaires, d'électrons retrodiffusés et à la microanalyse X.

Profilométrie mécanique

Cette technique consiste à balayer la surface à analyser à l'aide d'une pointe servant de palpeur. La position de la pointe dans les trois directions de l'espace (x, y, z) est enregistrée et retranscrite sur un écran. De manière arithmétique, la rugosité peut alors être déterminée.

La détermination de l'épaisseur d'un dépôt est également possible. Pour ce faire, un masque est posé sur la surface et un film métallique est électrodéposé sur la partie non couverte. Le masque est ensuite retiré et un balayage est effectué en incluant aussi bien la partie sans dépôt que la zone où se trouve le dépôt. L'épaisseur du revêtement est alors calculée.

L'appareil utilisé pour réaliser ces mesures est le Dektak 8 (Veeco) du Laboratoire d'Analyses par Réactions Nucléaires (LARN, FUNDP).

Publications

1. Arnould, C.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Multifunctional hybrid coating on titanium towards hydroxyapatite growth: Electrodeposition of tantalum and its molecular functionalization with organophosphonic acids films. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, (18), 5632-5638.
2. Aubry, D.; Volcke, C.; Arnould, C.; Humbert, C.; Thiry, P. A.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Molecular functionalization of tantalum oxide surface towards development of apatite growth. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, (9), 4765-4772.
3. Quinet, M.; Lallemand, F.; Ricq, L.; Hihn, J. Y.; Delobelle, P.; Arnould, C.; Mekhalif, Z., Influence of organic additives on the initial stages of copper electrodeposition on polycrystalline platinum. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, (5), 1529-1536.
4. Arnould, C.; Denayer, J.; Planckaert, M.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Bilayers coating on titanium surface: The impact on the hydroxyapatite initiation. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 341, (1), 75-82.
5. Arnould, C.; Volcke, C.; Lamarque, C.; Thiry, P. A.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Titanium modified with layer-by-layer sol-gel tantalum oxide and an organodiphosphonic acid: A coating for hydroxyapatite growth. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 336, (2), 497-503.
6. Arnould, C.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Electrodeposition from Ionic Liquid of 2D Ordered Ta₂O₅ on Titanium Substrate Through a Polystyrene Template. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, (11), K186-K190.
7. Arnould, C.; Koranyi, T. I.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Fabrication of tantalum oxide/carbon nanotubes thin film composite on titanium substrate. *J. Colloid Interface Sci.* **2010** 344, (2), 390-394.

Bibliographie

1. Mayrhofer, P. H.; Mitterer, C.; Hultman, L.; Clemens, H., Microstructural design of hard coatings. *Progress in Materials Science* **2006**, 51, (8), 1032-1114.
2. Pauleau, Y.; Barna, P. B.; Editor, Protective Coatings and Thin films. Synthesis, Characterizations and Applications. **1996**.
3. Laffineur, F.; Mekhalif, Z.; Tristani, L.; Delhalle, J., Formation of a bilayer film on gold substrates for connector applications: spectroscopic study of the deposition process. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, (47), 5054-5062.
4. Fonder, G.; Laffineur, F.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Alkanethiol-oxidized copper interface: The critical influence of concentration. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 326, (2), 333-338.
5. Denayer, J.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Comparative study of copper surface treatment with self-assembled monolayers of aliphatic thiol, dithiol and dithiocarboxylic acid. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 637, (1-2), 43-49.
6. Arnould, C.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Multifunctional hybrid coating on titanium towards hydroxyapatite growth: Electrodeposition of tantalum and its molecular functionalization with organophosphonic acids films. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, (18), 5632-5638.
7. Vast, L.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., 7-Octenyltrimethoxysilane, a model coupling molecule to study the adhesion promotion of a silicone elastomer on an Al 2024 alloy. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2009**, 29, (3), 286-293.
8. Shin, Y.; Kim, J. Y.; Wang, C.; Bonnet, J. F.; Scott Weil, K., Controlled deposition of covalently bonded tantalum oxide on carbon supports by solvent evaporation sol-gel process. *Surf. Sci. FIELD Full Journal Title:Surface Science* **2009**, 603, (15), 2290-2293.
9. Onuma, K.; Oyane, A.; Kokubo, T.; Treboux, G.; Kanzaki, N.; Ito, A., Nucleation of Calcium Phosphate on 11-Mercaptoundecanoic Acid Self-assembled Monolayer in a Pseudophysiological Solution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, (50), 11950-11956.
10. Fonder, G.; Volcke, C.; Csoka, B.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Electrochemical and spectroscopic study of C₁₂H₂₅X molecules adsorption on copper sheets, X (-SH, -S-S-, -SeH and -Se-Se-). *Electrochim. Acta* 55, (5), 1557-1567.

11. Berger, F.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Undec-10-ene-1-thiol multifunctional molecular layer as a junction between metallic zinc and polymer coatings on steel. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, (26), 6464-6471.
12. Aubry, D.; Volcke, C.; Arnould, C.; Humbert, C.; Thiry, P. A.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Molecular functionalization of tantalum oxide surface towards development of apatite growth. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, (9), 4765-4772.
13. Grainger, D. W.; Castner, D. G., Nanobiomaterials and nanoanalysis: opportunities for improving the science to benefit biomedical technologies. *Adv. Mater.* **2008**, 20, (5), 867-877.
14. Brunette, D. M.; Tengval, P.; Textor, M.; Thomsen, P., *Titanium in Medecine*. 2001.
15. Zhou, W.; Shen, T.; Aung, N. N., Effect of heat treatment on corrosion behaviour of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid. *Corros. Sci.* 52, (3), 1035-1041.
16. Li, Y.; Wei, S.; Cheng, X.; Zhang, T.; Cheng, G., Corrosion behavior and surface characterization of tantalum implanted TiNi alloy. *Surf. Coat. Technol.* **2008**, 202, (13), 3017-3022.
17. Rondelli, G., Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy. *Biomaterials* **1996**, 17, (20), 2003-2008.
18. Sutow, E. J.; Jones, D. W.; Milne, E. L., In vitro crevice corrosion behavior of implant materials. *Journal of Dental Research* **1985**, 64, (5), 842-7.
19. Pompe, W.; Editor, *Handbook of Biomineralization: Medical and Clinical Aspects*. 2007; p 394 pp.
20. Sirivisoot, S.; Yao, C.; Xiao, X.; Sheldon, B. W.; Webster, T. J., Greater osteoblast functions on multiwalled carbon nanotubes grown from anodized nanotubular titanium for orthopedic applications. *Nanotechnology* **2007**, 18, (36), 365102/1-365102/6.
21. Parker Andrew, P.; Reynolds Paul, A.; Lewis Andrew, L.; Kirkwood, L.; Hughes Larry, G., Investigation into potential mechanisms promoting biocompatibility of polymeric biomaterials containing the phosphorylcholine moiety. A physicochemical and biological study. *Colloids Surf B Biointerfaces* **2005**, 46, (4), 204-17.
22. Cheng, Y.; Cai, W.; Li, H. T.; Zheng, Y. F.; Zhao, L. C., Surface characteristics and corrosion resistance properties of TiNi shape memory alloy coated with Ta. *Surface and Coatings Technology* **2004**, 186, (3), 346-352.
23. Ajeesh, M.; Francis, B. F.; Annie, J.; Varma, P. R. H., Nano iron oxide-hydroxyapatite composite ceramics with enhanced radiopacity. *J. Mater. Sci.: Mater. Med. FIELD Full Journal Title:Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 21, (5), 1427-1434.

24. West-Barnette, S.; Rockel, A.; Swords, W. E., Biofilm growth increases phosphorylcholine content and decreases potency of nontypeable *Haemophilus influenzae* endotoxins. *Infection and Immunity* **2006**, 74, (3), 1828-1836.
25. Bayer, U.; Becher, B.; Block, B. Implant and method for preparing degradation-inhibiting coating on the surface the implant to obtain controlled degradation. 2009-169483 2172234, 20090904.
26. Paital, S. R.; Dahotre, N. B., Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. *Mater. Sci. Eng., R* **2009**, R66, (1-3), 1-70.
27. White, A. A.; Best, S. M.; Kinloch, I. A., Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: a review. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2007**, 4, (1), 1-13.
28. Spoerke, E. D.; Stupp, S. I., Synthesis of a poly(L-lysine)-calcium phosphate hybrid on titanium surfaces for enhanced bioactivity. *Biomaterials* **2005**, 26, (25), 5120-5129.
29. Jakobsen, T.; Kold, S.; Bechtold, J. E.; Elmengaard, B.; Soeballe, K., Local alendronate increases fixation of implants inserted with bone compaction: 12-week canine study. *J. Orthop. Res.* **2007**, 25, (4), 432-441.
30. Roussiere, H.; Montavon, G.; Laib, S.; Janvier, P.; Alonso, B.; Fayon, F.; Petit, M.; Massiot, D.; Bouler, J.-M.; Bujoli, B., Hybrid materials applied to biotechnologies: coating of calcium phosphates for the design of implants active against bone resorption disorders. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (35-36), 3869-3875.
31. Sul, Y.-T.; Kang, B.-S.; Johansson, C.; Um, H.-S.; Park, C.-J.; Albrektsson, T., The roles of surface chemistry and topography in the strength and rate of osseointegration of titanium implants in bone. *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2009**, 89A, (4), 942-950.
32. Narita, N.; Kobayashi, Y.; Nakamura, H.; Maeda, K.; Ishihara, A.; Mizoguchi, T.; Usui, Y.; Aoki, K.; Simizu, M.; Kato, H.; Ozawa, H.; Udagawa, N.; Endo, M.; Takahashi, N.; Saito, N., Multiwalled Carbon Nanotubes Specifically Inhibit Osteoclast Differentiation and Function. *Nano Lett.* **2009**, 9, (4), 1406-1413.
33. Karsenty, G.; Wagner, E. F., Reaching a genetic and molecular understanding of skeletal development. *Dev. Cell* **2002**, 2, (4), 389-406.
34. Gawalt, E. S.; Avaltroni, M. J.; Danahy, M. P.; Silverman, B. M.; Hanson, E. L.; Midwood, K. S.; Schwarzbauer, J. E.; Schwartz, J., Bonding Organics to Ti Alloys: Facilitating Human Osteoblast Attachment and Spreading on Surgical Implant Materials. *Langmuir* **2003**, 19, (1), 200-204.

35. Zanello Laura, P.; Zhao, B.; Hu, H.; Haddon Robert, C., Bone cell proliferation on carbon nanotubes. *Nano Lett FIELD Full Journal Title: Nano letters* **2006**, 6, (3), 562-7.
36. Krupa, D.; Baszkiewicz, J.; Sobczak, J. W.; Bilinski, A.; Barcz, A., Modifying the properties of titanium surface with the aim of improving its bioactivity and corrosion resistance. *Journal of Materials Processing Technology* **2003**, 143-144, 158-163.
37. Dorozhkin, S. V., Calcium orthophosphates. *Journal of Materials Science* **2007**, 42, (4), 1061-1095.
38. Taddei, P.; Tinti, A.; Reggiani, M.; Monti, P.; Fagnano, C., In vivo bioactivity of titanium and fluorinated apatite coatings for orthopedic implants: a vibrational study. *Journal of Molecular Structure* **2003**, 651-653, 427-431.
39. Shannon, F. J.; Cottrell, J. M.; Deng, X.-H.; Crowder, K. N.; Doty, S. B.; Avaltroni, M. J.; Warren, R. F.; Wright, T. M.; Schwartz, J., A novel surface treatment for porous metallic implants that improves the rate of bony ingrowth. *J. Biomed. Mater. Res.* **2008**, 86A, (4), 857-864.
40. Luiz de Assis, S.; Wolyneć, S.; Costa, I., Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta* **2006**, 51, (8-9), 1815-1819.
41. Li, H.; Huang, W.; Zhang, Y.; Zhong, M., Biomimetic synthesis of enamel-like hydroxyapatite on self-assembled monolayers. *Mater. Sci. Eng.* **2007**, 27, (4), 756-761.
42. Fujibayashi, S.; Neo, M.; Kim, H.-M.; Kokubo, T.; Nakamura, T., Osteoinduction of porous bioactive titanium metal. *Biomaterials* **2004**, 25, (3), 443-50.
43. Mao, C.; Li, H.; Cui, F.; Ma, C.; Feng, Q., Oriented growth of phosphates on polycrystalline titanium in a process mimicking biomineralization. *Journal of Crystal Growth* **1999**, 206, (4), 308-321.
44. Fleisch, H., Development of biphosphonates. *Breast Cancer Res.* **2002**, 4, (1), 30-34.
45. Liu, J.; Yi, J.; Li, S.; Yu, M.; Wu, G.; Wu, L., Effect of electrolyte concentration on morphology, microstructure and electrochemical impedance of anodic oxide film on titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al. *J. Appl. Electrochem.* 40, (8), 1545-1553.
46. Chen, X.; Mao Samuel, S., Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev* **2007**, 107, (7), 2891-959.
47. Cai, Z.; Shafer, T.; Watanabe, I.; Nunn Martha, E.; Okabe, T., Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials* **2003**, 24, (2), 213-8.
48. Pouilleau, J.; Devilliers, D.; Garrido, F.; Durand-Vidal, S.; Mahe, E., Structure and composition of passive titanium oxide films. *Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **1997**, B47, (3), 235-243.

49. Blackwood, D. J.; Chooi, S. K. M., Stability of protective oxide films formed on a porous titanium. *Corrosion Science* **2002**, 44, (3), 395-405.
50. Yang, Y.; Lai, Y.; Zhang, Q.; Wu, K.; Zhang, L.; Lin, C.; Tang, P., A novel electrochemical strategy for improving blood compatibility of titanium-based biomaterials. *Colloids Surf., B* 79, (1), 309-313.
51. Hurlen, T.; Wilhelmsen, W., Passive behavior of titanium. *Electrochimica Acta* **1986**, 31, (9), 1139-46.
52. Blackwood, D. J.; Peter, L. M.; Williams, D. E., Stability and open circuit breakdown of the passive oxide film on titanium. *Electrochimica Acta* **1988**, 33, (8), 1143-9.
53. Burstein, G. T.; Souto, R. M., Observations of localized instability of passive titanium in chloride solution. *Electrochimica Acta* **1995**, 40, (12), 1881-8.
54. Schiefer, H.; Bram, M.; Buchkremer, H. P.; Stoever, D., Mechanical examinations on dental implants with porous titanium coating. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **2009**, 20, (8), 1763-1770.
55. Lin, C.; Han, H.; Zhang, F.; Li, A., Electrophoretic deposition of HA/MWNTs composite coating for biomaterial applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2008**, 19, (7), 2569-2574.
56. Kunze, J.; Mueller, L.; Macak, J. M.; Greil, P.; Schmuki, P.; Mueller, F. A., Time-dependent growth of biomimetic apatite on anodic TiO₂ nanotubes. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, (23), 6995-7003.
57. Stoppie, N.; Van Oosterwyck, H.; Jansen, J.; Wolke, J.; Wevers, M.; Naert, I., The influence of Young's modulus of loaded implants on bone remodeling: An experimental and numerical study in the goat knee. *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2009**, 90A, (3), 792-803.
58. Contu, F.; Elsener, B.; Boehni, H., A study of the potentials achieved during mechanical abrasion and the repassivation rate of titanium and Ti6Al4V in inorganic buffer solutions and bovine serum. *Electrochimica Acta* **2004**, 50, (1), 33-41.
59. Krupa, D.; Baszkiewicz, J.; Kozubowski, J. A.; Mizera, J.; Barcz, A.; Sobczak, J. W.; Bilinski, A.; Rajchel, B., Corrosion resistance and bioactivity of titanium after surface treatment by three different methods: ion implantation, alkaline treatment and anodic oxidation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, 381, (3), 617-625.
60. Miyaza, T.; Kim, H.-M.; Kokubo, T.; Ohtsuki, C.; Kato, H.; Nakamura, T., Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid. *Biomaterials* **2002**, 23, (3), 827-32.

61. Zein El Abedin, S.; Welz-Biermann, U.; Endres, F., A study on the electrodeposition of tantalum on NiTi alloy in an ionic liquid and corrosion behaviour of the coated alloy. *Electrochemistry Communications* **2005**, 7, (9), 941-946.
62. Chamelot, P.; Palau, P.; Massot, L.; Savall, A.; Taxil, P., Electrodeposition processes of tantalum(V) species in molten fluorides containing oxide ions. *Electrochimica Acta* **2002**, 47, (21), 3423-3429.
63. Zein El Abedin, S.; Farag, H. K.; Moustafa, E. M.; Welz-Biermann, U.; Endres, F., Electroreduction of tantalum fluoride in a room temperature ionic liquid at variable temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7, (11), 2333-2339.
64. Cappellani, A.; Keddie, J. L.; Barradas, N. P.; Jackson, S. M., Processing and characterization of sol-gel deposited Ta₂O₅ and TiO₂-Ta₂O₅ dielectric thin films. *Solid-State Electronics* **1999**, 43, (6), 1095-1099.
65. Yildirim, S.; Ulutas, K.; Deger, D.; Zayim, E. O.; Turhan, I., Dielectric properties of sol-gel derived Ta₂O₅ thin films. *Vacuum* **2005**, 77, (3), 329-335.
66. Tepehan, F. Z.; Ghodsi, F. E.; Ozer, N.; Tepehan, G. G., Optical properties of sol-gel dip-coated Ta₂O₅ films for electrochromic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1999**, 59, (3), 265-275.
67. Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sassoye, C.; Boissiere, C.; Nicole, L., "Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *C. R. Chim.* **13**, (1-2), 3-39.
68. Kao, M. C.; Chen, H. Z.; Young, S. L.; Kung, C. Y.; Lin, C. C.; Hong, Z. Y., Microstructure and Optical Properties of Tantalum Modified TiO₂ Thin Films Prepared by the Sol-Gel Process. *J. Supercond. Novel Magn.* **23**, (5), 843-845.
69. Schenk-Meuser, K.; Velten, D.; Eisenbarth, E.; Biehl, V.; Duschner, H.; Breme, J., XPS analysis of sol-gel-generated mixed-oxide layers for biomedical application. *Surf. Interface Anal.* **2002**, 34, (1), 59-62.
70. Endres, F.; MacFarlane, D.; Abbott, A.; Editors, *Electrodeposition from Ionic Liquids*. 2008; p 387 pp.
71. Senderoff, S.; Mellors, G. W.; Reinhart, W. J., The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. II. The electrode reactions in the deposition of tantalum. *J. Electrochem. Soc.* **1965**, 112, (8), 840-5.
72. Mukhopadhyay, I.; Aravinda, C. L.; Borissov, D.; Freyland, W., Electrodeposition of Ti from TiCl₄ in the ionic liquid 1-methyl-3-butylimidazolium bis(trifluoromethylsulfone)

imide at room temperature: study on phase formation by in situ electrochemical scanning tunneling microscopy. *Electrochimica Acta* **2005**, 50, (6), 1275-1281.

73. Meng, X.; Al-Salman, R.; Zhao, J.; Borissenko, N.; Li, Y.; Endres, F., Electrodeposition of 3D ordered macroporous germanium from ionic liquids: a feasible method to make photonic crystals with a high dielectric constant. *Angew. Chem.* **2009**, 48, (15), 2703-2707.

74. Hsiu, S.-I.; Tai, C.-C.; Sun, I. W., Electrodeposition of palladium-indium from 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride tetrafluoroborate ionic liquid. *Electrochimica Acta* **2006**, 51, (13), 2607-2613.

75. Zein El Abedin, S.; Moustafa, E. M.; Hempelmann, R.; Natter, H.; Endres, F., Additive free electrodeposition of nanocrystalline aluminum in a water and air stable ionic liquid. *Electrochemistry Communications* **2005**, 7, (11), 1111-1116.

76. Arvidsson, A.; Currie, F.; Kjellin, P.; Sul, Y.-T.; Stenport, V., Nucleation and growth of calcium phosphates in the presence of fibrinogen on titanium implants with four potentially bioactive surface preparations. An in vitro study. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **2009**, 20, (9), 1869-1879.

77. Szekeres, M.; Kamalin, O.; Schoonheydt, R. A.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Dekany, I., Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, (11), 3268-3274.

78. Li, Q.; Krauss, J. L.; Hersee, S.; Han, S. M., Formation of Epitaxial Ge Nanorings on Si by Self-assembled SiO₂ Particles and Touchdown of Ge Through a Thin Layer of SiO₂. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **2006**, 921E, (Nanomanufacturing), No pp given, Paper #: 0921-T02-04.

79. Szekeres, M.; Kamalin, O.; Grobet, P. G.; Schoonheydt, R. A.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Dekany, I., Two-dimensional ordering of Stober silica particles at the air/water interface. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, 227, (1-3), 77-83.

80. Rothe, E. W.; Baird, R. J.; Manke, C. W.; Piparia, R., Organic nanostructures on silicon, created with semitransparent polystyrene spheres and 248 nm laser pulses. *Nanotechnology* **2008**, 19, (16), 165301/1-165301/8.

81. Strohm, H.; Loebmann, P., Porous TiO₂ hollow spheres by liquid phase deposition on polystyrene latex-stabilised Pickering emulsions. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, (17), 2667-2673.

82. Chen, X.; Yang, W.; Wang, S.; Qiao, M.; Yan, S.; Fan, K.; He, H., Amorphous Ni-B hollow spheres synthesized by controlled organization of Ni-B nanoparticles over PS beads via surface seeding/electroless plating. *New Journal of Chemistry* **2005**, 29, (2), 266-268.
83. Micheletto, R.; Fukuda, H.; Ohtsu, M., A Simple Method for the Production of a Two-Dimensional, Ordered Array of Small Latex Particles. *Langmuir* **1995**, 11, (9), 3333-6.
84. Agrawal, M.; Pich, A.; Gupta, S.; Zafeiropoulos Nikolaos, E.; Simon, P.; Stamm, M., Synthesis of novel tantalum oxide sub-micrometer hollow spheres with tailored shell thickness. *Langmuir* **2008**, 24, (3), 1013-8.
85. Zeng, F.; Sun, Z.; Wang, C.; Ren, B.; Liu, X.; Tong, Z., Fabrication of Inverse Opal via Ordered Highly Charged Colloidal Spheres. *Langmuir* **2002**, 18, (24), 9116-9120.
86. Yamaguchi, K.; Taniguchi, T.; Kawaguchi, S.; Nagai, K., Novel self-organization of polymer particles on hydrophobic solid surfaces through hydrophobic interaction. *Colloid and Polymer Science* **2004**, 282, (7), 684-692.
87. Capek, D.; Gigandet, M. P.; Masmoudi, M.; Wery, M.; Banakh, O., Long-time anodization of titanium in sulphuric acid. *Surf. Coat. Technol.* **2008**, 202, (8), 1379-1384.
88. Kong, D.-S.; Feng, Y.-Y., Electrochemical Anodic Dissolution Kinetics of Titanium in Fluoride-Containing Perchloric Acid Solutions at Open-Circuit Potentials. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, (9), C283-C291.
89. Feng, B.; Chu, X.; Chen, J.; Wang, J.; Lu, X.; Weng, J., Hydroxyapatite coating on titanium surface with titania nanotube layer and its bond strength to substrate. *J. Porous Mater.* 17, (4), 453-458.
90. Tsuchiya, H.; Akaki, T.; Nakata, J.; Terada, D.; Tsuji, N.; Koizumi, Y.; Minamino, Y.; Schmuki, P.; Fujimoto, S., Anodic oxide nanotube layers on Ti-Ta alloys: Substrate composition, microstructure and self-organization on two-size scales. *Corros. Sci.* **2009**, 51, (7), 1528-1533.
91. Chen, X.; Schriver, M.; Suen, T.; Mao, S. S., Fabrication of 10 nm diameter TiO₂ nanotube arrays by titanium anodization. *Thin Solid Films* **2007**, 515, (24), 8511-8514.
92. Nanjo, H.; Hassan, F. M. B.; Venkatachalam, S.; Teshima, N.; Kawasaki, K.; Aizawa, T.; Aida, T.; Ebina, T., Fabrication of nanostructured titania on flexible substrate by electrochemical anodization. *J. Power Sources* 195, (18), 5902-5908.
93. Jia, X.; Zhou, Y.; Tan, L.; Xie, Q.; Tang, H.; Ma, M.; Yao, S., Hydroxyapatite (sic)-multiwalled carbon nanotubes nanocomposite for adhesion and electrochemical study of human osteoblast-like cells (MG-63). *Electrochim. Acta* **2009**, 54, (13), 3611-3617.

94. Gaillard, C.; Cellot, G.; Li, S.; Toma, F. M.; Dumortier, H.; Spalluto, G.; Cacciari, B.; Prato, M.; Ballerini, L.; Bianco, A., Carbon Nanotubes Carrying Cell-Adhesion Peptides do not Interfere with Neuronal Functionality. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2009**, 21, (28), 2903-2908.
95. Toworfe, G. K.; Composto, R. J.; Shapiro, I. M.; Ducheyne, P., Nucleation and growth of calcium phosphate on amine-, carboxyl- and hydroxyl-silane self-assembled monolayers. *Biomaterials* **2005**, 27, (4), 631-642.
96. Hofer, R.; Textor, M.; Spencer, N. D., Alkyl Phosphate Monolayers, Self-Assembled from Aqueous Solution onto Metal Oxide Surfaces. *Langmuir* **2001**, 17, (13), 4014-4020.
97. Nuzzo, R. G.; Dubois, L. H.; Allara, D. L., Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, (2), 558-69.
98. Wink, T.; van Zuilen, S. J.; Bult, A.; van Benkom, W. P., Self-assembled monolayers for biosensors. *Analyst* **1997**, 122, (4), 43R-50R.
99. Fonder, G.; Delhalle, J.; Essahli, M.; Ameduri, B.; Mekhalif, Z., Anchoring of sulfur-containing alkylphosphonic and semifluorinated alkylphosphonic molecules on a polycrystalline aluminum substrate. *Surf. Interface Anal.* **2008**, 40, (2), 85-96.
100. Cossement, D.; Mekhalif, Z.; Delhalle, J.; Hevesi, L., Chemical functionalization of titanium surfaces. *Organosilicon Chem. VI, [Eur. Silicon Days], 2nd 2003* **2005**, 2, 999-1005.
101. De Palma, R.; Laureyn, W.; Frederix, F.; Bonroy, K.; Pireaux, J.-J.; Borghs, G.; Maes, G., Formation of Dense Self-assembled Monolayers of (n-Decyl)trichlorosilanes on Ta/Ta₂O₅. *Langmuir* **2007**, 23, (2), 443-451.
102. Gao, W.; Dickinson, L.; Grozinger, C.; Morin, F. G.; Reven, L., Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acids on Metal Oxides. *Langmuir* **1996**, 12, (26), 6429-6435.
103. Woodward, J. T.; Schwartz, D. K., In Situ Observation of Self-Assembled Monolayer Growth. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (33), 7861-7862.
104. Gawalt, E. S.; Lu, G.; Bernasek, S. L.; Schwartz, J., Enhanced Bonding of Alkanephosphonic Acids to Oxidized Titanium Using Surface-Bound Alkoxyzirconium Complex Interfaces. *Langmuir* **1999**, 15, (26), 8929-8933.
105. Schilling, M. L.; Katz, H. E.; Stein, S. M.; Shane, S. F.; Wilson, W. L.; Ungashe, S. B.; Taylor, G. N.; Putvinski, T. M.; Chidsey, C. E. D.; Buratto, S., Structural studies of

zirconium alkylphosphonate monolayers and multilayer assemblies. *Langmuir* **1993**, 9, (8), 2156-60.

106. Byrd, H.; Pike, J. K.; Talham, D. R., Inorganic monolayers formed at an organic template: a Langmuir-Blodgett route to monolayer and multilayer films of zirconium octadecylphosphonate. *Chemistry of Materials* **1993**, 5, (5), 709-15.

107. Devillers, S.; Cuvelier, N.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z., Grafting PEG Fragments on Phynox Substrates Modified with 11-Phosphoundecanoic Acid. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, (12), P177-P184.

108. Gawalt, E. S.; Avaltroni, M. J.; Koch, N.; Schwartz, J., Self-Assembly and Bonding of Alkanephosphonic Acids on the Native Oxide Surface of Titanium. *Langmuir* **2001**, 17, (19), 5736-5738.

109. Zwahlen, M.; Tosatti, S.; Textor, M.; Haehner, G., Orientation in methyl- and hydroxyl-terminated self-assembled alkanephosphate monolayers on titanium oxide surfaces investigated with soft x-ray absorption. *Langmuir* **2002**, 18, (10), 3957-3962.

110. Schouten, C.; van den Beucken, J. J. J. P.; de Jonge, L. T.; Bronkhorst, E. M.; Meijer, G. J.; Spauwen, P. H. M.; Jansen, J. A., The effect of alkaline phosphatase coated onto titanium alloys on bone responses in rats. *Biomaterials* **2009**, 30, (32), 6407-6417.

111. Jonasova, L.; Muller, F. A.; Helebrant, A.; Strnad, J.; Greil, P., Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium. *Biomaterials* **2003**, 25, (7-8), 1187-1194.

112. Nagao, D.; Kameyama, R.; Kobayashi, Y.; Konno, M., Multififormity of particle arrays assembled with a simple dip-coating. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, 311, (1-3), 26-31.

113. Yasukawa, Y.; Asoh, H.; Ono, S., Site-selective chemical etching of GaAs through a combination of self-organized spheres and silver particles as etching catalyst. *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, (5), 757-760.

114. Chen, C.-C.; Chen, J.-H.; Chao, C.-G.; Say, W. C., Electrochemical characteristics of surface of titanium formed by electrolytic polishing and anodizing. *Journal of Materials Science* **2005**, 40, (15), 4053-4059.

115. Herranen, M.; Carlsson, J. O., An electrochemical quartz crystal microbalance and in situ SFM study of Ti in sulphuric acid. *Corros. Sci.* **2001**, 43, (2), 365-379.

116. Zhao, J. P.; Li, Y.; Xin, W. H.; Li, X., Preparation and characterization of three-dimensionally ordered macroporous yttria-stabilized zirconia by aqueous organic gel route. *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181, (2), 239-244.

117. Bansal, N. P., Low-temperature synthesis, pyrolysis and crystallization of tantalum oxide gels. *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, (19), 5065-70.
118. Guirado-Lopez, R. A.; Sanchez, M.; Rincon, M. E., Interaction of Acetone Molecules with Carbon-Nanotube-Supported TiO₂ Nanoparticles: Possible Applications as Room Temperature Molecular Sensitive Coatings. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, (1), 57-65.
119. Kumar, N. A.; Ganapathy, H. S.; Kim, J. S.; Jeong, Y. S.; Jeong, Y. T., Preparation of poly 2-hydroxyethyl methacrylate functionalized carbon nanotubes as novel biomaterial nanocomposites. *European Polymer Journal* **2008**, 44, (3), 579-586.
120. Sanchez, M.; Guirado, R.; Rincon, M. E., Multiwalled carbon nanotubes embedded in sol-gel derived TiO₂ matrices and their use as room temperature gas sensors. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2007**, 18, (11), 1131-1136.