



HAL
open science

Fonctionnalisation de surfaces par microstructuration laser

Camille Hairaye

► **To cite this version:**

Camille Hairaye. Fonctionnalisation de surfaces par microstructuration laser. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg, 2017. Français. NNT : 2017STRAD013 . tel-01665200

HAL Id: tel-01665200

<https://theses.hal.science/tel-01665200>

Submitted on 15 Dec 2017

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

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

ÉCOLE DOCTORALE MSII (ED n°269)

LABORATOIRE ICUBE (UMR 7357)

THÈSE

présentée par :

Camille HAIRAYE

soutenue le : **16 juin 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Electronique, Microélectronique, Photonique

Fonctionnalisation de surfaces par microstructuration laser

THÈSE dirigée par :

M. FONTAINE Joël

Professeur, INSA de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme GARRELIE Florence

Professeur, Université Jean Monnet, Saint Etienne

M. DELAPORTE Philippe

Directeur de recherche - CNRS, LP3, Marseille

AUTRE MEMBRE DU JURY :

M. ANTONI Frédéric

Maître de conférences, Laboratoire ICube, Strasbourg

INVITÉS :

M. ENGEL Thierry

Maître de conférences, INSA de Strasbourg (co-encadrant)

M. MERMET Frédéric

IREPA LASER (encadrant entreprise)

*A mes parents,
Pour leur soutien sans faille.*

Remerciements

Ces travaux de thèse n'auraient pu être réalisés sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Cette thèse CIFRE est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire ICube et le centre de recherche et de transfert de technologies IREPA LASER, dont je remercie les directeurs respectifs, Michel de Mathelin et Jean-Paul Gauffillet.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse Joël Fontaine, pour son encadrement et son expérience qui m'ont été d'une aide précieuse aux moments où j'en avais besoin. Merci à Thierry Engel, d'avoir co-encadré ces travaux et de m'avoir consacré de son temps. Je tiens également à remercier chaleureusement mon encadrant-entreprise, Frédéric Mermet, de m'avoir donné la chance de travailler sur ce projet de thèse et de m'avoir toujours épaulée ; sa disponibilité, ses conseils et ses qualités humaines ont été de précieux alliés, tout au long de cette thèse et même dès mon stage de fin d'études.

Pour avoir accepté d'être rapporteurs de mes travaux et membres du jury, je remercie Florence Garrelie, Professeur de l'Université Jean Monnet de Saint Etienne, et Philippe Delaporte, Directeur de recherches de l'Université Aix-Marseille. Un grand merci à Frédéric Antoni, Maître de conférences et HDR de l'Université de Strasbourg, pour le soutien qu'il m'a apporté, ses conseils bienveillants et pour avoir participé à mon jury de thèse et de mi-parcours.

Je remercie également tout le personnel d'IREPA LASER pour la bonne humeur dans laquelle j'ai pu travailler, et notamment les collègues de l'Open Space (Marion, Catherine, Eric, Ludovic, Guillaume, Damien, Guillaume Cad, Sandy, Philippe...) et du 1^{er} étage (Victor, Yannick et sa pancarte en klingon). Merci également aux différentes promos de Retali avec lesquelles j'ai pu travailler (« c'est énorme mon gars », vive l'imitation de la cigogne et le générique des Schtroumpfs !).

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres du laboratoire ICube, et plus particulièrement de l'équipe Instrumentation et Procédés Photoniques, avec notamment Paul Montgomery, Sylvain Lecler, Patrice Twardowski, Grégoire Chabrol, Pierre Pfeiffer et Manuel Flury. Un énorme merci également à Audrey, Stéphane et Robin, pour le temps passé ensemble à révolutionner la science (ou presque) lors des pauses.

Au cours de cette thèse, j'ai eu la chance de rencontrer des collègues d'autres instituts qui m'ont énormément apporté d'un point de vue scientifique : Jacques Faerber de l'Institut de Physique et de Chimie de Strasbourg (IPCMS) pour les analyses MEB et les discussions passionnantes que nous avons eues, Laurent Vonna de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) pour son aide et ses connaissances en théorie de mouillabilité, et Christophe Cordier de l'INSA de Strasbourg pour son aide en modélisation.

Et maintenant, la partie que je me languissais de rédiger ! Cœur avec les mains et un gigantesque merci aux filles Audrey, Marion, Catherine (oui je me répète, mais c'est tellement mérité), ma petite-fillote Julie et Stéphane (hihi), pour m'avoir soutenue et m'avoir remonté le moral quand c'était la tristitude : grâce à vous c'était comme avec Mars « ça repart » ! Pour continuer sur du heavy (metal), merci tout plein aux Chupitos y Chupitas, avec lesquels j'ai vécu de merveilleux

moments et qui ont fait de cette thèse une expérience unique : Maria, Loïc, Irene, Johanna, Guillaume, Michaël, Romain, Damien, Rémy, Wilson... et tous les copains du groupe ! Merci à mon mentor Julien (je cite « maître vénéré et incontesté ») pour m'avoir transmis toute sa science et sa passion du micro-usinage ! Merci à TERENCE (Kammthaar !), Erwin (avec des ultrasons pour la lettre i), Simon (initiation au "blop" et au rhum), Johann (Monsieur "unités"), Lili (vroum vroum), Valentin, Sophie et tant d'autres ! Mault mercis également aux Ultimate Coupain from Slibouland, pour les craquages jusque la Lune. A tous ceux que j'aurais pu oublier, un grand merci !

Je voudrais terminer ces remerciements en ayant une pensée pour ma famille, et notamment ma sœur et mes neveux, Matthieu et Gabriel (le livre de tata est fini !). Pour finir, je tiens à écrire quelques mots pour mes parents, dont l'amour, le soutien et la confiance m'ont donné le courage d'aller jusqu'au bout de cette aventure. Je vous dois tant !

Table des matières

REMERCIEMENTS	V
TABLE DES MATIERES	VII
ABREVIATIONS.....	XI
INTRODUCTION GENERALE.....	1
PARTIE I - ETAT DE L'ART.....	5
CHAPITRE 1. INTERACTION LASER-MATIERE EN REGIME FEMTOSECONDE ET MODIFICATION DE SURFACE ASSOCIEE	6
1.1 Introduction.....	6
1.2 Aspects fondamentaux de l'interaction laser-matière en régime femtoseconde dans le cas des matériaux métalliques	7
1.2.1 Mécanismes d'absorption et de transfert de l'énergie laser au sein d'un matériau métallique	7
1.2.2 Quantification de l'ablation du matériau sous irradiation laser femtoseconde	10
1.3 Modification de la topographie de la surface après irradiation laser	15
1.3.1 Définition des principaux paramètres d'usinage	15
1.3.2 Auto-organisation de la matière	17
1.3.3 Modification de la topographie par usinage laser suivant un motif particulier	23
1.4 Conclusion	27
CHAPITRE 2. FONCTIONNALISATION DE SURFACE	29
2.1 Introduction.....	29
2.2 Fonctions de surface.....	30
2.2.1 Comment définir une surface ?	30
2.2.2 Qu'est-ce qu'une fonction de surface ?	30
2.2.3 Quelles sont les différentes familles de fonctions de surface ?	31
2.3 Méthodes de fonctionnalisation de surface	31
2.3.1 La voie mécanique.....	31
2.3.2 La voie chimique et électrochimique	32
2.3.3 La voie laser.....	34
2.4 Conclusion	35
CHAPITRE 3. FONCTIONS DE SURFACE ENVISAGEES PAR LES MODIFICATIONS TOPOGRAPHIQUES INDUITES PAR TRAITEMENT LASER	37
3.1 Introduction.....	37
3.2 Interactions des surfaces structurées avec la lumière	38

3.2.1	<i>Iridescence et surfaces gonio-apparentes</i>	38
3.2.2	<i>Surfaces absorbantes de lumière</i>	43
3.3	Modification de la mouillabilité des surfaces structurées	45
3.3.1	<i>Théorie de mouillage sur une surface idéale</i>	46
3.3.2	<i>Mouillabilité des surfaces réelles</i>	49
3.3.3	<i>Vers un état de non-mouillage des surfaces</i>	53
3.3.4	<i>Modification de la mouillabilité de surface par texturation laser</i>	58
3.4	Conclusion	67
PARTIE II – EXPERIENCES ET RESULTATS.....		69
CHAPITRE 4. DEMARCHES EXPERIMENTALES : DE LA SOURCE LASER A LA CARACTERISATION DES SURFACES TEXTUREES		70
4.1	Introduction.....	70
4.2	Utilisation d'un système laser à visée industrielle.....	71
4.2.1	<i>Le laser à fibre dopée Ytterbium</i>	71
4.2.2	<i>La plateforme de micro-usinage</i>	74
4.3	Choix et préparation du matériau utilisé.....	76
4.3.1	<i>Alliage d'acier inoxydable 316L</i>	76
4.3.2	<i>Préparation et caractérisation des échantillons</i>	77
4.4	Appareils et techniques de caractérisation.....	77
4.4.1	<i>Caractérisation du faisceau laser utilisé</i>	77
4.4.2	<i>Caractérisation topographique des surfaces</i>	81
4.4.3	<i>Caractérisation de la mouillabilité des surfaces</i>	82
4.4.4	<i>Caractérisation de la composition chimique des surfaces</i>	86
4.5	Conclusion	88
CHAPITRE 5. CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES MODIFICATIONS DE SURFACE IRRADIEE PAR LASER FEMTOSECONDE		89
5.1	Introduction.....	89
5.2	Absorption de l'énergie laser et définition de la chaleur résiduelle.....	90
5.3	Evolution de la température du matériau après irradiation par une impulsion laser femtoseconde	92
5.4	Augmentation de la température en un spot du matériau après irradiation par un train d'impulsions laser	95
5.5	Accumulation thermique au sein du matériau et détermination des limites de conditions opératoires à utiliser	97
5.6	Détermination de conditions opératoires : fluence laser et nombre d'impulsions consécutives	100
5.7	Décroissance de la température en surface du matériau.....	102
5.8	Profondeur et largeur de la zone irradiée par laser	104
5.9	Dynamique de l'irradiation d'un spot de la surface du matériau	106

5.10	Conclusion	109
CHAPITRE 6. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STRUCTURATION DE LA SURFACE D'UN ACIER INOXYDABLE 316L PAR DES IMPULSIONS DU LASER A FIBRE TANGERINE.....111		
6.1	Introduction.....	112
6.2	Etude de l'ablation de l'acier inoxydable sous irradiation laser avec un faisceau Infra-Rouge	112
6.2.1	<i>Seuil d'ablation de l'acier inoxydable en IR.....</i>	<i>112</i>
6.2.2	<i>Analyse du cratère d'ablation.....</i>	<i>114</i>
6.3	Modifications topographiques de la surface par ablations successives avec un faisceau IR	117
6.3.1	<i>Usinage de rainures simples et de rainures croisées à 90°.....</i>	<i>118</i>
6.3.2	<i>Usinage de rainures parallèles.....</i>	<i>123</i>
6.3.3	<i>Réalisation de deux motifs de rainures parallèles, croisés à 90°.....</i>	<i>125</i>
6.4	Structures nanométriques auto-organisées quasi-périodiques.....	129
6.4.1	<i>Obtention de ripples nanométriques en IR.....</i>	<i>129</i>
6.4.2	<i>Modification de l'aspect visuel de la surface texturée.....</i>	<i>130</i>
6.4.3	<i>Caractérisation des ripples par Transformée de Fourier Rapide.....</i>	<i>131</i>
6.5	Conclusion	132
PARTIE III – CARACTERISATION ET OPTIMISATION DU PROCEDE DE TEXTURATION LASER DE SURFACES SUPERHYDROPHOBES.....135		
CHAPITRE 7. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES PARAMETRES OPERATOIRES POUR OBTENIR DES SURFACES A DOUBLE ECHELLE DE RUGOSITE 136		
7.1	Introduction.....	137
7.2	Mise au point d'une surface texturée à double échelle de rugosité.....	137
7.2.1	<i>Paramètres d'usinage pour créer la surface à double échelle de rugosité.....</i>	<i>137</i>
7.2.2	<i>Description géométrique de la surface de référence.....</i>	<i>138</i>
7.2.3	<i>Mouillabilité de la surface de référence.....</i>	<i>141</i>
7.2.4	<i>Estimation du rendement d'usinage.....</i>	<i>141</i>
7.3	Influence du taux de répétition sur les structures obtenues.....	142
7.4	Ajustement des conditions opératoires dans le but de réduire l'accumulation énergétique et reproduire la surface de référence.....	145
7.5	Etude de l'influence de la longueur d'onde sur les microstructures réalisées par usinage de la surface.....	146
7.5.1	<i>Structures nanométriques auto-organisées en UV.....</i>	<i>146</i>
7.5.2	<i>Travaux préliminaires de microstructuration en UV.....</i>	<i>148</i>
7.5.3	<i>Texturation en UV avec des conditions opératoires à iso-paramètres en termes d'énergie que la texturation en IR.....</i>	<i>149</i>
7.5.4	<i>Ajustement des paramètres d'irradiation pour reproduire la topographie de référence.....</i>	<i>150</i>
7.6	Conclusion	152

CHAPITRE 8. DISCUSSIONS ET PERSPECTIVES	154
8.1 Introduction.....	154
8.2 Etude de la mouillabilité des surfaces texturées	155
8.2.1 Evolution temporelle de la mouillabilité par la méthode de la goutte posée.....	155
8.2.2 Mouillage forcé de la surface par la méthode de rebond de goutte.....	157
8.3 Composition chimique de la surface, un élément primordial	160
8.4 Conclusion	162
CONCLUSION GENERALE	165
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	171
LISTE DES FIGURES	181
LISTE DES TABLEAUX	192
ANNEXES	193
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	207

Abréviations

AFM	Atomic Force Microscope (Microscope à force atomique)
AOM	Acousto-Optic Modulator (Modulateur acousto-optique)
BET	Beam Expander Telescope (Expandeur de faisceau)
BRDF	Bidirectional Reflectance Distribution Function
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
CVD	Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
DSA	Drop Shape Analyzer (Analyseur de forme de gouttes)
EB-PVD	Electron Beam PVD
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectrometry
FCPA	Fiber Chirped Pulse Amplification
FFT	Fast Fourier Transform (Transformée de Fourier Rapide)
HSFL	High Spatial Frequency LIPSS
LIPSS	Laser Induced Periodic Surface Structures
LSFL	Low Spatial Frequency LIPSS
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MUSE 3D	Micro-Usinage Système Expérimental 3D
NC-LIPSS	Nanostructure-Covered LIPSS
PE-CVD	Plasma Enhanced CVD
PLD	Pulsed Laser Deposition
PP	Pulse Picker
PVD	Physical Vapor Deposition (Dépôt physique en phase vapeur)
RVB	Rouge Vert Bleu
SESAM	SEmiconductor Saturable Absorber Mirror
Sol-gel	Solution-gélification
TSV / HSV	Teinte Saturation Valeur / Hue Saturation Value
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry
ZAT	Zone Affectée Thermiquement

Introduction générale

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse portent sur la fonctionnalisation de surface métallique par microstructuration laser. L'objectif de la structuration de surface par laser est de conférer une fonction particulière à cette surface, en modifiant ses propriétés physico-chimiques afin d'en améliorer les performances. Ce sujet est étudié depuis de nombreuses années et a fait l'objet de multiples travaux scientifiques. Ces dernières années, la technologie laser et particulièrement celle des sources à impulsions ultra-courtes (pico- et femtosecondes) a également beaucoup évolué : la qualité des faisceaux s'est améliorée, la puissance a augmenté. Il en est de même pour leur fiabilité, ce qui laisse espérer une plus grande utilisation en dehors du laboratoire. La maîtrise des procédés laser nécessite cependant une bonne connaissance des mécanismes d'interaction laser-matière.

L'interaction entre un faisceau laser et un matériau est un processus complexe faisant intervenir un grand nombre de paramètres. En ce qui concerne le faisceau, les principaux paramètres sont la longueur d'onde, l'énergie incidente, la polarisation ou encore la durée des impulsions. Le résultat de l'interaction dépend ensuite de la nature du matériau. La non-linéarité des processus en jeu rend difficile la prédiction du résultat. Si l'action des faisceaux laser continus et des lasers impulsions avec des impulsions de la dizaine de nanosecondes ou plus est bien maîtrisée, il n'en est pas de même avec les faisceaux laser constitués d'impulsions de durée sub-picoseconde.

Les technologies laser sont d'ores et déjà utilisées dans de nombreux secteurs industriels. C'est le cas des secteurs automobile et aéronautique, avec la découpe ou la soudure de matériaux par laser. Le domaine médical est également concerné pour des applications en chirurgie de l'œil et en dermatologie. On peut citer aussi l'industrie du luxe et horlogère, pour des applications de micro-usinage et de texturation.

Dans ces travaux, nous avons utilisé une source laser d'impulsions ultracourtes pour structurer la surface de matériaux métalliques dans des échelles micro- et nanométriques, en vue d'apporter une fonction spécifique à cette surface. Il est en effet possible de modifier l'aspect visuel de la surface pour des applications d'anti-contrefaçon d'identification ou de furtivité, mais aussi de modifier la tribologie des surfaces pour réduire les frottements entre plusieurs systèmes et en prolonger la durée de vie. La structuration de surface par laser permet également de modifier les propriétés de mouillabilité de la surface texturée, ce qui nous a intéressés plus particulièrement dans le cadre de nos travaux.

Il est par exemple possible de recréer par bio-inspiration les caractéristiques de la feuille de lotus, et d'obtenir des surfaces qui présentent des propriétés autonettoyantes et d'anti-adhérence. Ces surfaces, au caractère superhydrophobe, présentent la particularité de faire glisser un liquide, le plus souvent de l'eau, pour laisser l'échantillon sec après évacuation du liquide. Cette propriété est très prometteuse en termes d'applications.

Cet effet, appelé effet lotus, présente un intérêt particulier pour le secteur de l'aéronautique. En effet, le problème de la formation de glace qui survient lorsque des gouttes en surfusion interagissent avec les surfaces du fuselage, des vitres et hublots, n'a pas en effet trouvé de solution satisfaisante. Actuellement, des traitements chimiques bien souvent polluants sont utilisés pour

remédier à ce problème de givrage. La texturation laser se révèle être une piste intéressante à exploiter, puisque ce serait une nouvelle façon d'obtenir des surfaces autonettoyantes ou antigivrantes, ou tout du moins permettant d'entraver la formation de givre à la surface des appareils volants.

Le contrôle des propriétés de mouillabilité des surfaces revêt un autre aspect particulièrement intéressant dans le domaine biomédical. En effet, il est possible de créer avec un laser impulsionnel ultrabref des microstructures sur une surface, permettant alors de la rendre superhydrophile ou superhydrophobe. Dans un cas, la structuration permet de réaliser des prothèses qui viennent s'intégrer plus facilement et de manière plus durable dans le corps humain, et dans l'autre le développement de bactéries sur des implants pourrait être entravé.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse, dont le manuscrit s'articule autour de huit chapitres répartis en trois parties principales.

Les trois premiers chapitres constituent l'état de l'art de ce mémoire. Le **chapitre 1** présente l'état des connaissances concernant les aspects fondamentaux de l'interaction laser-matière en régime femtoseconde, ainsi que les différentes modifications topographiques engendrées par l'irradiation laser. Le **chapitre 2** est dédié plus spécifiquement à la fonctionnalisation de surface, en définissant les notions de surface et de fonctions de surface, et en passant en revue les différentes techniques de fonctionnalisation qui existent. Dans le **chapitre 3**, nous décrivons en particulier les deux fonctions de surface obtenues par structuration laser que nous avons considérées. La première porte sur la modification de l'aspect visuel des surfaces texturées, avec l'obtention d'effets colorés par diffraction de la lumière ou encore la création de surfaces absorbantes de lumière. La seconde fonction se rapporte à la modification de la mouillabilité des surfaces structurées. Après quelques rappels sur la théorie du mouillage, nous décrivons les procédures d'obtention de surfaces non-mouillantes, avant d'aborder la modification de la mouillabilité par texturation laser.

La seconde partie, divisée en trois chapitres, présente les expériences menées et les résultats obtenus. Dans le **chapitre 4**, nous décrivons la démarche expérimentale adoptée dans ces travaux : nous présentons le système laser utilisé, le matériau sur lequel les essais sont menés, ainsi que les différents appareils et techniques dont nous disposons afin de caractériser la source laser, la topographie des surfaces, leur mouillabilité et leur composition chimique. Ensuite, au **chapitre 5**, nous développons les considérations théoriques permettant d'estimer les plages de conditions opératoires à utiliser, afin de pouvoir générer une topographie micro- et nanométriques de la surface. Pour cela, l'interaction laser-matière est abordée d'un point de vue thermique, et l'influence de la quantité d'énergie incidente et du nombre d'impulsions consécutives sur l'augmentation de la température de la surface est analysée. A partir de ces données, les dimensions de la zone irradiée sont calculées et la dynamique d'irradiation de la surface est évaluée. Cela nous permet par la suite, au **chapitre 6**, de confronter les résultats expérimentaux obtenus avec les paramètres opératoires définis au chapitre précédent avec les estimations théoriques. Les modifications topographiques de la surface engendrées par de multiples ablations sont étudiées, l'objectif étant de créer une microstructuration de la surface tout en s'assurant qu'il est possible de créer simultanément une deuxième échelle nanométrique de rugosité de surface. Enfin, un intérêt particulier est porté à cette nanostructuration quasi-périodique de la surface, plus communément appelée *ripples*, pour laquelle les conditions d'apparition et les caractéristiques dimensionnelles sont analysées.

La troisième et dernière partie de ce mémoire est consacrée à la caractérisation et à l'optimisation du procédé de texturation laser de surfaces superhydrophobes. Elle commence avec le **chapitre 7**, qui décrit les expérimentations menées pour obtenir une surface texturée présentant une double échelle de rugosité et un caractère superhydrophobe. Le but visé est l'accélération de la vitesse d'usinage, et pour cela l'influence du taux de répétition sur la structuration de la surface a été étudiée. Une réflexion sur les dimensions de la nano-rugosité de la surface a été également menée, en considérant en particulier une longueur d'onde différente. Pour finir, le **chapitre 8** propose une discussion sur l'évolution temporelle et la stabilité de la mouillabilité des surfaces texturées, liées à l'évolution de la composition chimique de la surface.

Nous concluons enfin sur les différents résultats obtenus, puis nous présentons les perspectives entrevues à la suite de ces travaux tout en proposant plusieurs pistes d'amélioration du procédé de texturation de surface par laser.

PARTIE I - Etat de l'art

Chapitre 1.

Interaction laser-matière en régime femtoseconde et modification de surface associée

Sommaire

1.1	INTRODUCTION	6
1.2	ASPECTS FONDAMENTAUX DE L'INTERACTION LASER-MATIERE EN REGIME FEMTOSECONDE DANS LE CAS DES MATERIAUX METALLIQUES	7
1.2.1	Mécanismes d'absorption et de transfert de l'énergie laser au sein d'un matériau métallique.....	7
1.2.2	Quantification de l'ablation du matériau sous irradiation laser femtoseconde	10
1.3	MODIFICATION DE LA TOPOGRAPHIE DE LA SURFACE APRES IRRADIATION LASER.....	15
1.3.1	Définition des principaux paramètres d'usinage.....	15
1.3.2	Auto-organisation de la matière.....	17
1.3.3	Modification de la topographie par usinage laser suivant un motif particulier	23
1.4	CONCLUSION.....	27

1.1 Introduction

Ce premier chapitre présente l'état de l'art de la structuration d'une surface d'un matériau métallique par des impulsions laser ultra-courtes, de l'ordre de la centaine de femtosecondes.

Nous commençons par présenter les aspects fondamentaux de l'interaction laser-matière en régime femtoseconde dans le cas des métaux, et plus particulièrement les mécanismes d'absorption et de transfert d'énergie laser au sein du matériau. Puis nous décrivons les phénomènes d'ablation du matériau sous irradiation laser, qui permettent d'induire une modification de la surface du matériau.

Le chapitre se termine par une étude bibliographique des différentes modifications de la topographie de la surface d'un matériau métallique par texturation laser. Dans cette description, nous faisons apparaître deux approches particulières de structuration de la surface : par une auto-organisation de la matière qui induit des structures nano- ou micrométriques, ou par un usinage de la surface par ablations successives du matériau pour créer des structures suivant un motif particulier. Nous passons également en revue les différents types de topographies de surface qu'il est possible d'obtenir en fonction des conditions opératoires appliquées.

1.2 Aspects fondamentaux de l'interaction laser-matière en régime femtoseconde dans le cas des matériaux métalliques

1.2.1 Mécanismes d'absorption et de transfert de l'énergie laser au sein d'un matériau métallique

1.2.1.1 Structure électronique des solides

En physique du solide, il est possible de décrire un solide par une représentation en « structure de bandes », qui modélise les valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons à l'intérieur de celui-ci. Lorsque la température d'un solide tend vers le zéro absolu, un solide possède deux bandes d'énergie permises, la bande de conduction et la bande de valence, séparées par une bande interdite appelée « *gap* ».

La bande de valence correspond à la dernière bande complètement occupée par les électrons. Quant à la bande de conduction, elle est située au-dessus de la bande de valence et peut être vide ou partiellement remplie. La largeur de la bande interdite dépend de la nature du matériau, et est exprimée en électron-volt (eV). Les matériaux métalliques sont caractérisés par une absence de *gap* et par une bande de conduction partiellement remplie.

Un solide, et notamment un matériau métallique, peut également être vu comme un réseau cristallin d'ions, entourés d'électrons plus ou moins liés. Dans ce nuage électronique, on peut distinguer les électrons de cœur et les électrons de valence. Les électrons de cœur sont fortement liés aux ions du réseau périodique par des énergies de liaison élevées, de plusieurs centaines d'eV. Ils sont donc peu sensibles à l'excitation due à l'absorption d'un faisceau laser. Quant aux électrons de valence, qualifiés parfois d'électrons quasi-libres, ils sont situés dans la couche électronique externe des atomes. Ils sont liés par des énergies de liaison moins fortes, qui correspondent aux énergies de photons dans la gamme du visible ($\sim 1,6-3,1$ eV) et du proche ultra-violet ($> 6,2$ eV). Ce sont les premiers acteurs à intervenir dans le processus d'interaction laser-matière.

1.2.1.2 Processus d'interaction d'un laser femtoseconde avec les matériaux métalliques

Lors de l'interaction entre un matériau métallique et un rayonnement laser en régime impulsionnel femtoseconde, les phénomènes physiques se déroulent sur des échelles de temps comprises entre la femtoseconde et la microseconde. On peut distinguer trois étapes dans l'évolution temporelle de l'interaction laser-matière [Bourhis 2011]. Tout d'abord, l'énergie du

faisceau laser est absorbée par les électrons libres. Puis il y a transfert et dissipation de l'énergie des électrons vers la matrice du matériau. Les mouvements de matière qui en résultent induisent des modifications permanentes du matériau.

Absorption de l'énergie laser par les électrons

Lorsqu'une impulsion laser femtoseconde arrive sur un matériau métallique, seuls les électrons libres vont être concernés par l'interaction et absorber le rayonnement incident. L'absorption de l'énergie par le matériau se fait par mécanisme de *Bremsstrahlung* inverse, qui correspond à l'absorption d'un photon par un électron sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, ce qui est le cas d'un laser impulsif en régime femtoseconde [Chichkov et al. 1996 ; Gamaly et al. 2002]. Cette absorption est réalisée de manière quasi-instantanée, en une dizaine de femtosecondes, dans une couche d'épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres dans le cas des métaux [Audouard 2011 ; Di Maio 2013]. Au-delà de cette couche appelée « profondeur de pénétration de champ », le champ électromagnétique devient nul dans le matériau.

Les électrons libres qui ont absorbé le rayonnement laser se retrouvent dans un état de non-équilibre thermique. Ils se thermalisent par collisions « électron-électron », pour se répartir l'énergie et ainsi atteindre un état d'équilibre, sur une échelle de temps τ_{e-e} d'une centaine de femtosecondes [Breitling et al. 2004 ; Rethfeld et al. 1999].

Relaxation de l'énergie par couplage « électron-phonon »

Les électrons se trouvent alors dans un nouvel équilibre thermique, à des températures de quelques dizaines de milliers de Kelvin. En effet, l'inertie des ions du réseau cristallin est telle que ceux-ci ne sont pas concernés par l'élévation de température due à l'absorption de l'énergie laser ; seuls les électrons le sont, car leur masse est beaucoup plus faible. Cet équilibre est caractérisé par une température électronique T_e supérieure à la température des ions T_i [Colombier 2005].

L'énergie thermique des électrons est alors transmise au reste du réseau cristallin par couplage « électron-phonon » [Kaganov et al. 1957]. Les phonons sont des quasi-particules, associées aux modes de vibration du réseau cristallin. Cette relaxation électron-phonon n'est pas une interaction collisionnelle entre les électrons et les ions du réseau, mais une interaction coulombienne qui s'exprime par une force entre des charges électriques. L'interaction électron-phonon continue jusqu'à atteindre la thermalisation du système constitué par les électrons « chauds » et les ions « froids ». L'équilibre thermique apparaît au bout d'un temps τ_{e-ph} d'une dizaine de picosecondes. Ce temps peut varier en fonction du matériau métallique considéré [Bizi-Bandoki 2012 ; Bounhalli 2011 ; Colombier 2005 ; Gamaly et al. 2002 ; Valette 2004].

En 1974, Anisimov *et al.* ont été les premiers à utiliser les résultats de l'interaction électron-phonon de Kaganov [Kaganov et al. 1957] pour découpler les températures électronique T_e et ionique T_i , dans le cas d'un métal exposé à des impulsions ultracourtes. Ils ont ainsi décrit le transfert d'énergie entre les électrons et les ions [Anisimov et al. 1974 ; Itina 2008].

Mouvements de matière induisant des modifications permanentes du matériau

Lorsque l'équilibre thermique est atteint entre les électrons et le réseau cristallin, l'énergie s'est dissipée dans le matériau au niveau d'une zone particulière, appelée Zone Affectée

Thermiquement (*ZAT*), qui peut être plus ou moins étendue, principalement en fonction de la durée d'impulsion [Le Harzic et al. 2002 ; Lopez et al. 2010].

Pour des impulsions laser d'une durée supérieure à 10 picosecondes, et donc supérieure au temps de relaxation de l'énergie dans le matériau, l'énergie thermique se diffuse au-delà de la zone irradiée par le faisceau laser. La *ZAT* est donc très large et présente de nombreux effets de bords comme la fusion du matériau, l'apparition de gouttelettes de matière, de bavures, de surépaisseurs, de fissures, d'une rugosité non contrôlée.

Pour des impulsions de durée inférieure à 10 picosecondes, la durée d'impulsion est inférieure au temps de diffusion de la chaleur des électrons et au temps de transfert d'énergie entre les électrons et la matrice. Ainsi, la chaleur reste localisée dans la zone irradiée et la matière est éjectée avant qu'il y ait des dommages collatéraux. La *ZAT* est donc réduite, comme le sont les effets de bords, et c'est la raison pour laquelle les procédés en régime femtoseconde sont parfois qualifiés de « procédés athermiques ». Cette particularité permet de préserver les fonctionnalités du matériau et d'envisager des usinages fins et précis, comme le perçage, la découpe, la gravure ou encore le marquage interne [Di Maio 2013 ; Landon 2011 ; Lopez et al. 2010 ; Zelgowski 2014].

La figure suivante illustre le lien entre la zone affectée thermiquement et la durée d'impulsion [Landon 2011]. Sur ces images, des impacts de tir laser ont été réalisés sur une surface d'acier inoxydable, avec des impulsions de l'ordre de la nanoseconde (Fig. 1.1-a) et d'autres d'une centaine de femtosecondes (Fig. 1.1-b). Les effets thermiques dus au régime nanoseconde sont clairement visibles au voisinage de l'impact par rapport au régime femtoseconde.

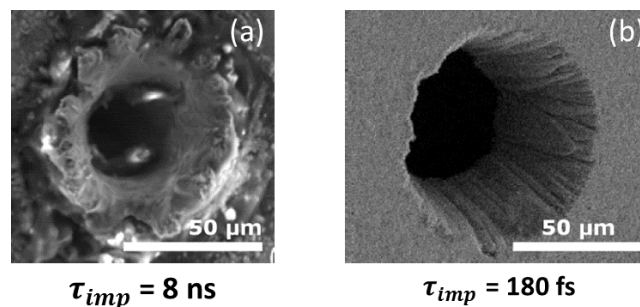


Figure 1.1: Ablation d'acier inoxydable par des impulsions de (a) 8 ns et (b) 180 fs : effets thermiques mis en évidence au voisinage de l'impact en régime nanoseconde par rapport au régime femtoseconde [Landon 2011].

Dans la zone irradiée se passe un échauffement local de la matière, puis en fonction de l'énergie apportée, il est possible d'observer différentes transitions de phase. Le matériau peut subir une liquéfaction conduisant à l'éjection de matière si la température atteint le seuil de vaporisation du matériau, ou il peut directement être sublimé, comme c'est souvent le cas en régime femtoseconde.

Une nanoseconde après l'absorption de l'énergie de l'impulsion laser, soit le matériau se solidifie, généralement de façon non uniforme pour créer des modifications structurales macroscopiques, soit la matière est ablatée pour former des structures auto-organisées ou une topographie particulière, comme cela a été décrit par exemple dans [Ahmmed et al. 2014].

1.2.2 Quantification de l'ablation du matériau sous irradiation laser femtoseconde

Nous allons à présent nous intéresser au processus d'ablation d'un matériau métallique sous irradiation laser femtoseconde, et plus particulièrement aux caractéristiques du procédé : le seuil d'ablation, le taux d'ablation et le facteur d'incubation.

1.2.2.1 Seuil d'ablation du matériau

Le seuil d'ablation correspond à la quantité d'énergie minimale à apporter au matériau, à partir de laquelle les mécanismes de relaxation de l'énergie mènent à l'éjection de matière dans la zone irradiée ou à la modification de la topographie. Pour exprimer ce seuil d'ablation et le quantifier, on utilise la notion de fluence laser. Elle correspond à la quantité d'énergie par unité de surface, exprimée en J/cm^2 . La répartition d'intensité des faisceaux laser non mis en régime femtoseconde se présente sous forme de profil gaussien. Le cratère d'ablation présente un aspect conforme à cette répartition d'intensité (Fig. 1.2).

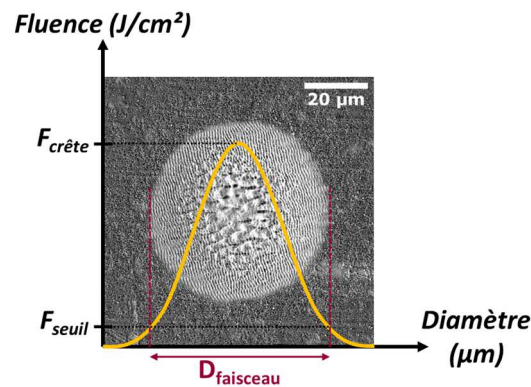


Figure 1.2: Impact réalisé sur de l'acier inoxydable, illustrant la corrélation entre le profil d'intensité d'un faisceau gaussien et le cratère d'ablation obtenu.

Dans la littérature, différentes méthodes de détermination du seuil d'ablation ont été reportées, faisant apparaître des résultats différents pour des matériaux similaires [Bonse et al. 2002 ; Hashida et al. 2001 ; Mannion et al. 2003 ; Sanner et al. 2009]. Il est donc difficile de définir une valeur précise du seuil d'ablation pour un matériau donné.

Les valeurs typiques de seuil d'ablation pour les matériaux métalliques se trouvent dans la gamme de 0,1 à 0,4 J/cm^2 . Pour les matériaux céramiques, la plage de valeurs peut aller de 0,1 à 5 J/cm^2 et peut même atteindre 10 J/cm^2 pour la silice [Audouard 2011].

Approximation gaussienne du faisceau

Pour exprimer analytiquement la fluence, prenons le cas d'un faisceau de profil spatial gaussien (Fig. 1.3). En effet, les faisceaux laser de bonne qualité (M^2 proche de 1) sont généralement modélisés par des faisceaux gaussiens, dont l'expression du champ électrique est une solution approchée de l'équation de Helmholtz [Di Maio 2013].

Pour exprimer la fluence, nous nous intéressons dans un premier temps à l'expression du rayon du faisceau gaussien en $1/e^2$ dans un plan perpendiculaire à la propagation du faisceau :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{L_R}\right)^2}. \quad (1.1)$$

Le terme w_0 correspond au rayon transverse du faisceau gaussien, qui est minimal en $z = 0$. Cette valeur est appelée rayon de *waist* (ou du « col du faisceau »).

Quant au terme L_R , il se rapporte à la longueur de Rayleigh, pour laquelle le rayon du faisceau est donné par $w(L_R) = \sqrt{2} w_0$ à la longueur d'onde λ . A cette distance, la surface du faisceau a donc doublé par rapport à sa section minimale.

$$L_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}. \quad (1.2)$$

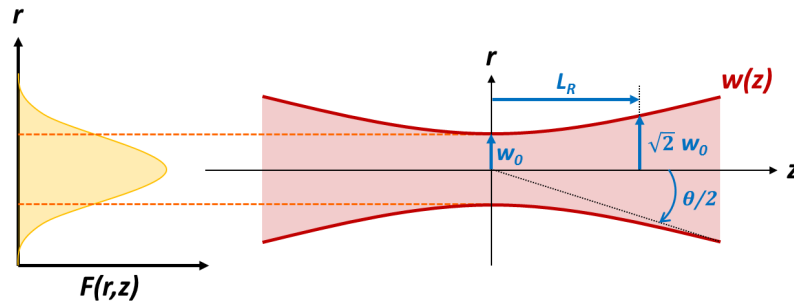


Figure 1.3: Représentation schématique de l'approximation d'un faisceau laser par une gaussienne : (gauche) distribution gaussienne de l'intensité du faisceau en $z = 0$ avec un z arbitraire ; (droite) évolution du rayon du faisceau $w(z)$ avec la distance z .

Définition de la fluence laser

Dans le cas d'un profil spatial de faisceau gaussien, la fluence est définie par la relation :

$$F(r, z) = F_0(z) e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}} \quad (1.3)$$

avec $F_0(z)$ la fluence-crête définie pour un faisceau gaussien, et r la distance par rapport au centre du faisceau.

En pratique, en raison du caractère impulsionnel de la source, on utilise la fluence moyenne, donnée à z fixé dans le plan transverse à la propagation. Elle est calculée grâce à la puissance moyenne du faisceau P_{moy} (en W), par la relation [Mannion et al. 2004] :

$$F_{gaussien} = \frac{2 E_{imp}}{S_{spot}} = \frac{2 P_{moy}}{\nu_{rép} \times \pi w_0^2} = \frac{8 P_{moy}}{\nu_{rép} \times \pi D_{foc}^2}. \quad (1.4)$$

dans laquelle E_{imp} correspond à l'énergie d'une impulsion (en mJ ou μ J), S_{spot} à la surface du point focal du faisceau, $\nu_{rép}$ au taux de répétition du laser (en kHz), w_0 au *waist* du faisceau, et D_{foc} au diamètre du faisceau focalisé (en μ m).

La fluence est le paramètre le plus couramment utilisé dans les procédés d'ablation. Il convient toutefois d'être prudent dans l'interprétation de ce résultat.

En effet, certains auteurs utilisent l'expression (1.4) pour un faisceau gaussien [Bonse et al. 2012 ; Moradi et al. 2013], mais d'autres la calculent en utilisant un équivalent de faisceau de profil *top-hat* [Bizi-Bandoki et al. 2011]. Un faisceau *top-hat* est caractérisé par une distribution d'intensité

transverse homogène et donc sans fluence-crête. La fluence d'un tel faisceau est alors exprimée par :

$$F_{top-hat} = \frac{E_{imp}}{S_{spot}} = \frac{4 P_{moy}}{v_{rép} \times \pi D_{foc}^2} = \frac{1}{2} F_{gaussien}. \quad (1.5)$$

Cette dernière expression sera utilisée dans la suite de ces travaux pour calculer les fluences avec lesquelles les expérimentations seront réalisées.

1.2.2.2 Taux d'ablation ou profondeur d'usinage

Le second paramètre très utile pour décrire un procédé laser est le taux d'ablation. Il quantifie la quantité de matière éjectée en une impulsion laser, généralement exprimé en nanomètres par impulsion. Il dépend des conditions d'irradiation, comme la fluence laser ou le nombre d'impulsions, mais aussi des caractéristiques intrinsèques du matériau, comme son coefficient d'absorption, sa température de fusion ou sa conductivité thermique [Di Maio 2013].

Pour évaluer expérimentalement le taux d'ablation, il est plus facile de réaliser des essais avec plusieurs tirs et de ramener la valeur de la profondeur ablatée à un seul tir. Toutefois, cela reste une approximation car le taux d'ablation dépend du nombre de tirs effectués, ce qui signifie que la superposition des tirs n'est pas linéaire.

L'évolution du taux d'ablation des matériaux en fonction de la fluence fait apparaître deux régimes d'ablation [Nolte et al. 1997] : le régime d'ablation « douce » (*gentle ablation*) ou de basse fluence, et le régime d'ablation « forte » (*strong ablation*) ou de haute fluence [Mannion et al. 2003]. Dans ces deux cas, la profondeur d'ablation par impulsion dépend de la fluence de façon logarithmique, comme le montre la figure 1.4.

Dans le régime d'ablation « douce », ce qui correspond à des fluences $F_0 < 1 \text{ J/cm}^2$, la profondeur ablatée par impulsion est exprimée par :

$$L_{douce} = \alpha^{-1} \ln \left(\frac{F_0}{F_{seuil}^\alpha} \right) \quad (1.6)$$

dans laquelle α^{-1} correspond à la profondeur de pénétration optique, le terme α étant le coefficient d'absorption du matériau, et F_{seuil}^α le seuil d'ablation du régime basse fluence.

Dans cette zone de basse fluence, les taux d'ablation ont une valeur faible. Cela signifie que l'efficacité d'usinage est faible, mais en contrepartie de très bonne qualité.

Pour des fluences hautes à partir de $F_0 > 1 \text{ J/cm}^2$, le régime d'ablation « forte » est caractérisé par un taux d'ablation plus grand. La profondeur ablatée est décrite par la relation :

$$L_{forte} \approx \gamma \ln \left(\frac{F_0}{F_{seuil}^\gamma} \right) \quad (1.7)$$

dans laquelle γ correspond à la longueur de diffusion des électrons ou profondeur de pénétration thermique, et F_{seuil}^γ le seuil d'ablation du régime haute fluence.

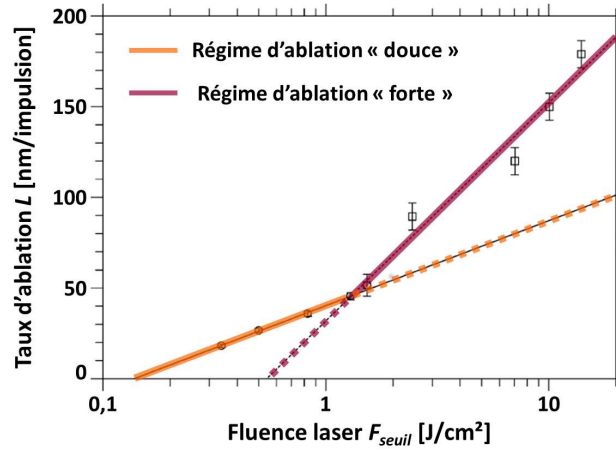


Figure 1.4: Taux d'ablation L en fonction de la fluence laser F_{seuil} d'un échantillon d'acier inoxydable 316L, irradié par un laser Ti:Sa ($\tau_{imp} = 150$ fs, $\lambda = 775$ nm). Les deux lignes continues correspondent aux courbes d'ajustement des taux d'ablation en régime « doux » et « fort » donnés par les relations (1.6) et (1.7) [Mannion et al. 2004].

Pour un usinage optimal en termes de qualité et de temps de réalisation, il convient de rechercher la plage de fluences permettant de trouver le taux d'ablation idéal pour le matériau utilisé. Pour des métaux simples irradiés avec un laser femtoseconde de type Titane:Saphir, une gamme de fluence comprise entre 1 et 5 J/cm² permet d'atteindre des taux d'ablation variant entre 40 à 60 nm/impulsion, à des taux de répétition allant jusqu'à 20 kHz [Audouard 2011 ; Bruneel et al. 2010].

1.2.2.3 Phénomène d'accumulation énergétique

Modèle d'incubation et nombre d'impulsions laser

Nous avons vu ci-dessus qu'il existe une valeur de fluence seuil F_{seuil} pour l'ablation du matériau. Au-dessus du seuil, l'impact du faisceau se traduit par un cratère. Celui-ci peut être défini par une relation liant la fluence F_0 , le seuil d'ablation F_{seuil} , et le waist du faisceau w_0 [Liu 1982] :

$$D_{cratère}^2 = 2 w_0^2 \ln \left(\frac{F_0}{F_{seuil}} \right). \quad (1.8)$$

Le nombre d'impulsions arrivant sur la surface a une influence sur le seuil d'ablation. Dans leurs travaux, Mannion *et al.* ont observé un phénomène d'accumulation énergétique avec un nombre croissant d'impulsions laser, et ils ont notamment montré qu'il y a réduction du seuil d'ablation avec le nombre d'impulsions incidentes N_{imp} [Mannion et al. 2004]. Ce comportement cumulatif a été expliqué par un modèle d'incubation dans [Jee et al. 1988]. Le seuil d'ablation $F_{seuil}(N_{imp})$ pour N_{imp} impulsions laser est relié au seuil d'ablation pour une impulsion unique $F_{seuil}(1)$ par la loi de puissance suivante :

$$F_{seuil}(N_{imp}) = F_{seuil}(1) \cdot N_{imp}^{S-1}. \quad (1.9)$$

Dans cette relation, S correspond au coefficient d'incubation, qui caractérise le phénomène d'accumulation énergétique dans le matériau. Lorsque S est égal à 1, il n'y a pas d'incubation.

Des valeurs de coefficient d'incubation obtenues expérimentalement ont été présentées dans la littérature [Mannion et al. 2004] pour différents matériaux métalliques. Pour le cas de l'acier inoxydable, ce coefficient S vaut 0,86 et le seuil d'ablation pour un tir laser est de $0,21 \text{ J/cm}^2$. Pour le titane, ces valeurs sont respectivement de 0,83 et de $0,28 \text{ J/cm}^2$. Ces valeurs de seuil d'ablation sont en adéquation avec les valeurs avancées par un autre auteur [Audouard 2011].

En combinant les équations (1.8) et (1.9), le diamètre du cratère d'ablation peut ainsi être relié au nombre d'impulsions laser arrivant sur un même spot, par la relation suivante :

$$D_{\text{cratère}} = w_0 \sqrt{2 \ln \left(\frac{F_0}{F_{\text{seuil}}(1) \cdot N_{\text{imp}}^{S-1}} \right)}. \quad (1.10)$$

Des résultats expérimentaux d'irradiation d'acier inoxydable par un laser Titane:Saphir, montrant l'évolution de diamètre du cratère d'ablation en fonction du nombre de tirs laser, coïncident avec la courbe d'accumulation donnée par la relation (1.10), comme le montre la figure 1.5. Cette courbe montre que le diamètre du cratère change significativement durant les 20 premiers tirs laser, confirmant le caractère d'incubation de l'ablation laser de métaux par laser femtoseconde. Puis à partir d'un certain nombre de tirs laser, le diamètre se stabilise vers une valeur maximale stable [Mannion et al. 2004].

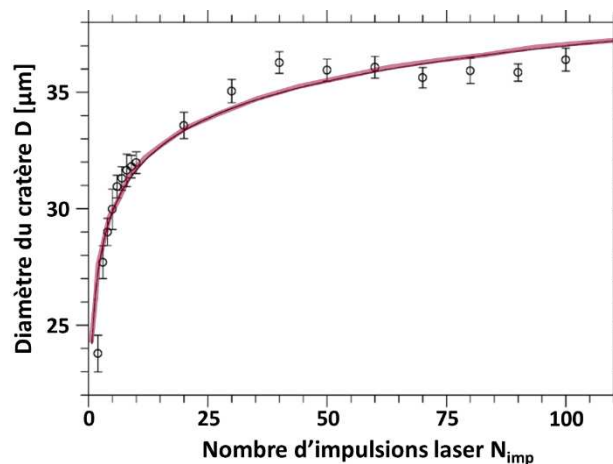


Figure 1.5: Evolution du diamètre D du cratère d'ablation en fonction du nombre d'impulsions laser N_{imp} , sur de l'acier inoxydable 316L irradié à une fluence de $F_0 = 0,42 \text{ J/cm}^2$ par un laser Ti:Sa ($\tau_{\text{imp}} = 150 \text{ fs}$, $\lambda = 775 \text{ nm}$, $\nu_{\text{rép}} = 100 \text{ Hz}$). La ligne continue correspond à la courbe d'ajustement selon la relation (1.10) [Mannion et al. 2004].

Dépendance thermique de la réponse du matériau en régime impulsionnel

Un autre paramètre crucial dans l'interaction laser-matière en régime impulsionnel est le taux de répétition des impulsions $\nu_{\text{rép}}$, à mettre en comparaison avec la durée de diffusion de l'énergie thermique Δt_{th} , qui est de l'ordre de quelques microsecondes (entre 2 et 5 μs) [Audouard 2011 ; Lopez et al. 2010]. Pour cela, il convient de considérer l'écart temporel $\Delta t_{\text{rép}}$ entre chaque impulsion laser, qui est égal à l'inverse du taux de répétition.

Lorsque le taux de répétition est faible, typiquement 1 kHz, et qu'ainsi $\Delta t_{\text{rép}} > \Delta t_{\text{th}}$, la température locale augmente puis diminue de façon quasi-instantanée. La chaleur qui résulte de l'absorption d'une impulsion est dissipée par la matière avant qu'une nouvelle impulsion arrive sur le matériau (Fig. 1.6-a) [Bourhis 2011].

Mais lorsque le taux de répétition devient plus élevé, généralement à partir de 250 kHz, et que l'intervalle de temps entre deux impulsions consécutives est inférieur au temps de diffusion de l'énergie thermique $\Delta t_{rep} < \Delta t_{th}$, la diffusion thermique ne suffit pas à dissiper l'énergie accumulée après chaque impulsion. La température locale s'accroît donc tant que l'irradiation se poursuit, jusqu'à atteindre une température maximale (Fig. 1.6-b). Cette accumulation d'énergie peut alors générer les phénomènes thermiques, similaires à ceux que l'on peut observer en régime nanoseconde.

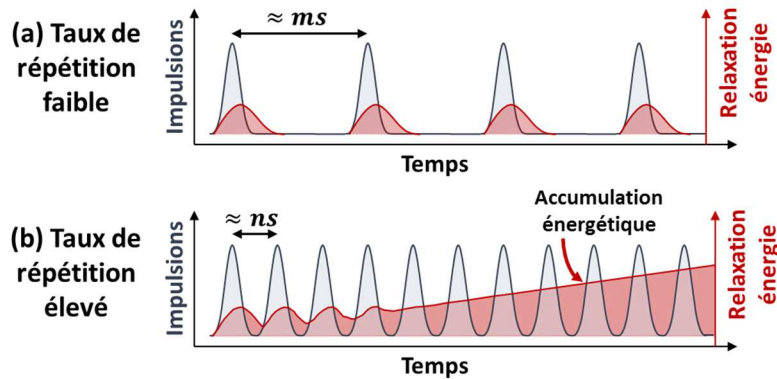


Figure 1.6: Représentation schématique de l'influence du taux de répétition sur l'évolution de la température en surface du matériau pour (a) un taux de répétition faible de l'ordre des kHz et (b) un taux de répétition élevé de l'ordre des MHz. Image inspirée de [Audouard 2011].

Après cette brève introduction à l'interaction laser-matière en régime femtoseconde, nous décrivons les modifications qui apparaissent à la surface de la cible.

1.3 Modification de la topographie de la surface après irradiation laser

Il existe différentes façons de modifier la topographie de la surface d'un matériau, et plus particulièrement d'un matériau métallique, par irradiation laser en régime femtoseconde. Dans le cadre de cette thèse, nous étudions la structuration de la surface par laser femtoseconde par ablation de la matière.

Deux approches de structuration de la surface peuvent être envisagées : soit la matière s'auto-organise sous irradiation laser pour générer des nano- ou microstructures ; soit la surface est irradiée suivant un motif particulier de trajectoires du faisceau, créant ainsi les structures par ablations successives.

Ainsi, il est possible de réaliser une modification contrôlée de la rugosité de la surface, en jouant sur les paramètres d'irradiation, ce qui permettra alors de conférer à la surface des propriétés particulières, qui feront l'objet du chapitre suivant.

1.3.1 Définition des principaux paramètres d'usage

Avant d'aborder les différents types de structurations de surface qu'il est possible d'obtenir, intéressons-nous à la pléthore de paramètres d'usage couramment utilisés dans l'état de l'art.

Lorsqu'un procédé de structuration de surface par laser femtoseconde est décrit, la source laser utilisée est tout d'abord présentée en insistant plus particulièrement sur la longueur d'onde λ et la durée τ_{imp} des impulsions émises, le taux de répétition $\nu_{rép}$ de celles-ci ainsi que leur énergie E_{imp} .

Ensuite, le faisceau laser passe par des optiques de focalisation qui peuvent être des lentilles *F-theta* ou encore des objectifs de microscope. L'échantillon peut ainsi être irradié par le faisceau focalisé, de diamètre D_{foc} exprimé en μm , ou dans certains cas le faisceau peut être sciemment défocalisé d'une certaine hauteur Δz afin d'augmenter le rendement d'usinage [Wu et al. 2011]. Le diamètre du faisceau défocalisé est donné par la relation suivante :

$$D(\Delta z) = D_{foc} \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda \Delta z}{\pi w_0^2}\right)^2} = D_{foc} \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta z}{L_R}\right)^2} \quad (1.11)$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau laser, w_0 le *waist* du faisceau et L_R la longueur de Rayleigh.

Le paramètre primordial dans tout procédé laser est la fluence laser utilisée F_0 . Ce paramètre est calculé grâce à la mesure de la puissance moyenne du faisceau incident P_{moy} (en W) à un taux de répétition donné $\nu_{rép}$, qui arrive sur une certaine surface de spot S_{spot} , selon les relations (1.4) ou (1.5) vues précédemment.

Pour modifier la rugosité de la surface d'un échantillon, le faisceau laser peut être balayé sur la surface de l'échantillon fixe grâce à des miroirs galvanométriques, ou le faisceau peut être fixe auquel cas c'est l'échantillon qui est en mouvement. Ce balayage est réalisé à une vitesse ν_{scan} pour un taux de répétition donné $\nu_{rép}$, qui définit alors un certain taux de recouvrement des impacts, parfois appelé « recouvrement longitudinal » R_L (Fig. 1.7). Il est donné par la relation suivante :

$$R_L = \left(1 - \frac{\nu_{scan}}{D_{foc} \nu_{rép}}\right) \times 100. \quad (1.12)$$

A ce recouvrement correspond un nombre d'impulsions par spot N_{imp} . Ce paramètre peut être utilisé pour caractériser le recouvrement des impacts. En fonction du profil du faisceau gaussien ou *top-hat*, le nombre d'impulsions par spot peut être exprimé de deux façons [Di Maio 2013].

Dans le cas d'un faisceau *top-hat*, ce nombre est proportionnel à la vitesse de balayage, au taux de répétition et au diamètre du spot considéré. Ce diamètre peut être considéré de deux façons : soit il représente le diamètre du faisceau focalisé $D_{foc} = 2 w_0$ dont la valeur est fixée par les caractéristiques du faisceau et la lentille de focalisation ; soit il est égal au diamètre d'ablation auquel cas sa valeur est amenée à varier avec la fluence.

Dans le cas d'un faisceau gaussien, le nombre d'impulsions peut être calculé à partir de la forme d'une gaussienne, ou alors on considère que le faisceau est un *top-hat* afin de simplifier les calculs [Di Maio 2013].

Dans la suite de ces travaux, nous allons considérer que nous utilisons la relation donnant le nombre d'impulsions par spot d'un faisceau *top-hat* ou gaussien estimé *top-hat*, pour lequel le diamètre du spot est supposé égal au diamètre du faisceau focalisé. Ce nombre est exprimé par :

$$N_{imp} = \frac{\nu_{rép}}{\nu_{scan}} D_{foc}. \quad (1.13)$$

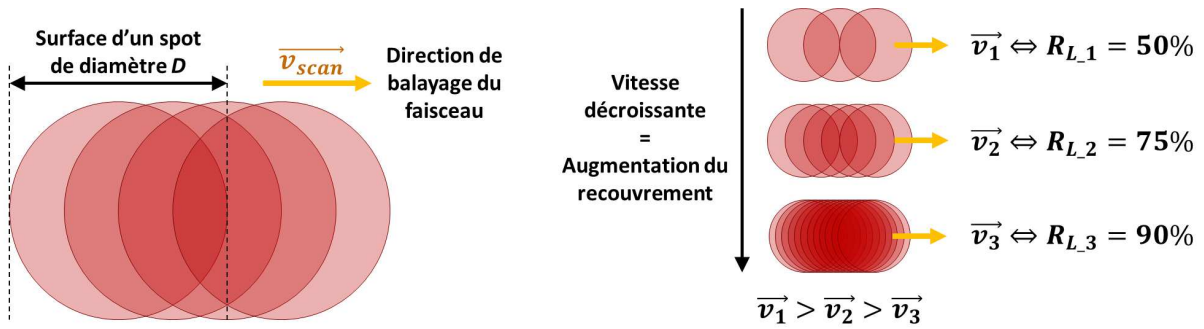


Figure 1.7: Représentation schématique du recouvrement longitudinal R_L des impacts laser sur une même zone irradiée, pour différentes vitesses de balayage et à un taux de répétition fixe.

Pour balayer une surface dans ses deux dimensions, des lignes consécutives et parallèles sont alors réalisées. Ces lignes sont espacées d'une certaine distance interlignes h , également appelée « pas de hachurage », qui détermine un second taux de recouvrement, dans la direction transversale au premier (Fig. 1.8). Ce second recouvrement est appelé « recouvrement transverse » R_T , et est défini par la relation suivante :

$$R_T = \left(1 - \frac{h}{D_{foc}}\right) \times 100. \quad (1.14)$$

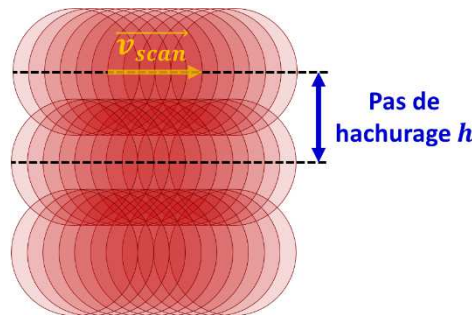


Figure 1.8: Représentation schématique du recouvrement transverse R_T lors du balayage d'une surface dans ses deux dimensions.

Par la mise en œuvre contrôlée de ces différents paramètres d'usinage, il est possible de contrôler le processus d'ablation et de modifier la rugosité de la surface, en créant des structures nano- ou micrométriques suivant les deux approches de texturation sus-citées.

1.3.2 Auto-organisation de la matière

Les phénomènes d'absorption et de transfert d'énergie mis en œuvre lors de l'interaction laser-matière, et les conséquences qu'ils impliquent sur le matériau irradié, sont à l'origine de création de nano- et microstructures auto-organisées.

En fonction des conditions d'irradiation, il est possible d'obtenir des structures nanométriques ayant une distribution aléatoire, ou d'autres plus connues sous le nom de *ripples* se présentant sous la forme de nanoréseaux périodiques. En ce qui concerne les structures micrométriques, différents types peuvent être obtenus : des structures présentes sous forme de micro-réseaux appelés *micro-ripples*, ou sous forme de pics coniques ou de colonnes appelés *spikes*, mais également sous forme de micro-trous ou de micro-pores.

1.3.2.1 Nanostructuration de la surface

Deux types principaux de nanostructures auto-organisées peuvent être obtenus : des structures aléatoires et des structures présentant une certaine périodicité. Ce dernier type sera plus longuement abordé dans cette partie.

Nanostructures aléatoires

Le premier type de nanostructures aléatoires obtenues se présente sous la forme de nano-trous, de nano-cavités, de nano-protubérances, de nano-bosses ou de nano-gouttelettes, comme l'illustre la figure 1.9 [Vorobyev & Guo 2006]. Leur formation peut être expliquée par différents mécanismes, comme des procédés hydrodynamiques provenant de fusion localisée à une échelle nanométrique, de cavitation de bulles et de redépôt de nanoparticules [Ahmmed et al. 2014].

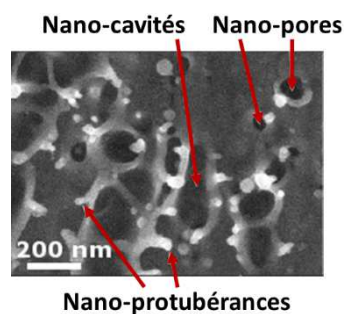


Figure 1.9: Organisation aléatoires de nanostructures (nano-cavités, nano-pores, nano-protubérances) sur une surface de cuivre, irradiée par une impulsion laser à une fluence de $0,35 \text{ J/cm}^2$, avec une source Ti:Sa ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 65 \text{ fs}$, $\nu_{rép} = 1 \text{ kHz}$) [Vorobyev & Guo 2006].

Nanostructures quasi-périodiques

Le second type de nanostructures auto-organisées, beaucoup plus étudié dans la littérature, se présente sous la forme d'ondulations périodiques sur la surface du matériau : les *ripples*, également appelés *Laser Induced Periodic Surface Structures (LIPSS)*. Le premier à les avoir observées fut Milton Birnbaum, en irradiant un matériau semi-conducteur avec un laser à rubis en 1965 [Birnbaum 1965].

Ces structures apparaissent dans le cratère d'ablation ou en surface du matériau, pour des valeurs de fluence laser situées au niveau ou juste en dessous du seuil d'ablation [Borowiec & Haugen 2003 ; Reif et al. 2002 ; Tomita et al. 2007]. L'apparition des *ripples* est conditionnée par un seuil d'énergie apportée au matériau, dépendant de la fluence laser F_0 et du nombre d'impulsions N_{imp} lié au recouvrement des impacts. Ces structures apparaissent sur de nombreux matériaux, comme les métaux, les semi-conducteurs ou les diélectriques.

Différents types de *ripples* peuvent être distingués, classés selon leur organisation, leurs dimensions et les conditions d'irradiation utilisées pour leur formation [Dufft et al. 2009 ; Guillermin et al. 2007 ; Kim et al. 2013 ; Vorobyev & Guo 2006].

Le premier type de structures que l'on peut citer comprend les LIPSS appelées « *Low Spatial Frequency LIPSS* » (*LSFL*). Leur période spatiale est de l'ordre de la longueur d'onde du faisceau laser incident ($\Lambda_{LSFL} \approx \lambda$), et leur organisation dépend du type de polarisation du faisceau incident. Dans la littérature, les *LSFL* sont désignées sous différentes appellations : simplement sous la forme de « *ripples* », parfois de « *fine ripples* » ou encore juste par « *LIPSS* ».

Dans le cas d'une polarisation rectiligne, les *ripples* forment un réseau quasi-périodique ayant une direction préférentielle, perpendiculaire à la polarisation incidente [Dusser et al. 2010 ; Hairaye et al. 2014 ; Vorobyev & Guo 2008a], comme le montre la figure 1.10-a. La période de ces structures, dans le cas des matériaux métalliques, est légèrement inférieure à la longueur d'onde, pour une hauteur d'une centaine de nanomètres [Audouard 2011 ; Borowiec & Haugen 2003 ; Garrelie et al. 2011 ; Vorobyev & Guo 2008b]. Lorsque la polarisation incidente est circulaire, des nanostructures circulaires sont alors générées, d'une centaine de nanomètres de diamètre (Fig. 1.10-b). Dans le cas où la polarisation du laser est elliptique, l'orientation des *ripples* dépend de la grande composante elliptique de la polarisation [Varlamova et al. 2007].

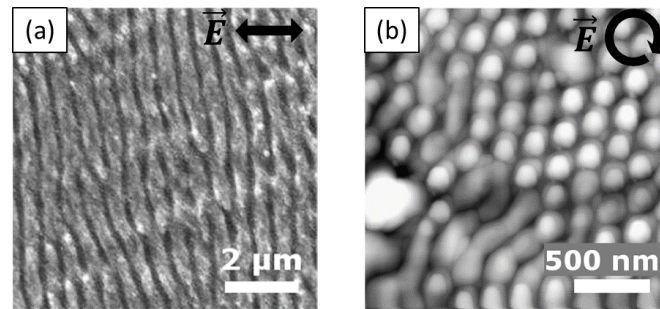


Figure 1.10: (a) Vue MEB de *ripples* obtenus sur acier inoxydable 316L avec un faisceau polarisé linéairement à une fluence de $0,4 \text{ J/cm}^2$ et un recouvrement de $\sim 90\%$ (20 mm/s à 5 kHz) [Dusser et al. 2010], et (b) vue AFM de nanostructures en forme de points générées sur silicium avec un faisceau polarisé circulairement à une fluence de $0,12 \text{ J/cm}^2$ et 1000 impulsions [Varlamova et al. 2007].

Dans la littérature, une technique est utilisée pour dimensionner les structures présentant une certaine périodicité : l'analyse numérique par Transformée de Fourier Rapide (*Fast Fourier Transform*, FFT) des images des surfaces structurées [Bonse et al. 2012 ; Dufft et al. 2009 ; Li et al. 2015 ; Sulka et al. 2010 ; Zaraska et al. 2010]. Cette technique permet d'analyser en fréquences spatiales le motif de structures, permettant ainsi de montrer leur périodicité et d'avoir une valeur de cette période. Elle permet également d'observer la distribution des structures liée à la polarisation incidente (rectiligne ou circulaire) comme le montre la figure suivante.

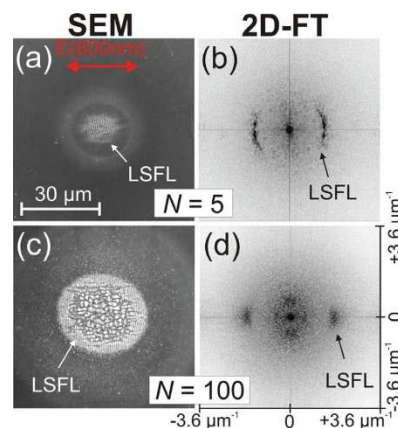


Figure 1.11: Vues MEB (gauche) d'une surface de silicium irradiée par (a) 5 et (c) 100 impulsions laser ($F_0 = 0,42 \text{ J/cm}^2$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{\text{imp}} = 150 \text{ fs}$). Les images de droite (b-d) correspondent aux TFR en 2D des images MEB respectives (a-c). Les anneaux représentés à $\sim 1,5 \mu\text{m}^{-1}$ révèlent la présence de *LSFL* d'une périodicité de (a) 650-750 nm et (b) 540-650 nm [Bonse et al. 2012].

Le deuxième type de *LIPSS* que l'on peut obtenir est nommé « *High Spatial Frequency LIPSS* » (*HSFL*). Ces structures présentent une périodicité significativement inférieure à la longueur d'onde ($\Lambda_{\text{HSFL}} \approx$ ou $< \lambda/2$), comme on peut le voir sur la figure 1.12. Leur orientation peut être

soit parallèle [Bonse et al. 2002 ; Mitko et al. 2011] ou orthogonale [Dufft et al. 2009] à la polarisation incidente, en fonction du matériau et des paramètres laser.

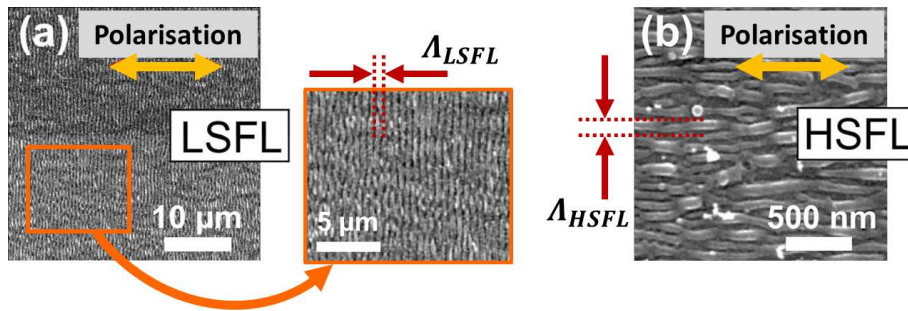


Figure 1.12: Comparaison des structures périodiques de type (a) *LSFL* et (b) *HSFL* sur un échantillon de titane irradié par 50 impulsions d'un laser Ti:Sa ($\lambda = 790$ nm, $\tau_{imp} = 30$ fs, $\nu_{rép} = 1$ kHz) à une fluence de (a) $F_0 = 0,13$ J/cm² et (b) $F_0 = 0,09$ J/cm² [Bonse et al. 2012].

Un dernier type de structures périodiques peut également être mentionné : il s'agit de *ripples* ayant des dimensions micrométriques, appelés *micro-ripples* ou *coarse ripples* [Bizi-Bandoki et al. 2011, 2013a ; Guillermin et al. 2007 ; Hairaye et al. 2014]. En augmentant l'énergie incidente sur le matériau, les ripples nanométriques de type *ripples* disparaissent pour laisser apparaître les *micro-ripples* au centre du cratère d'ablation, dans le cas d'une irradiation statique par un faisceau au profil d'intensité gaussien. Ces structures, dont l'orientation est parallèle à la polarisation du faisceau laser, présentent une période de 2,5 et 3,5 μ m, pour une hauteur d'environ 1 μ m.

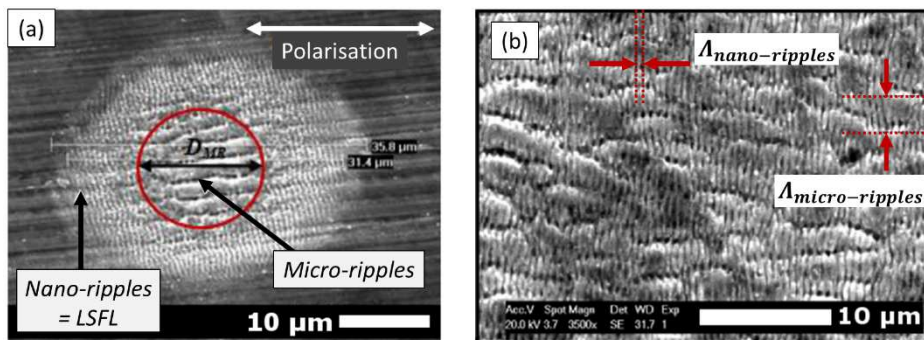


Figure 1.13: (a) Apparition de *micro-ripples* au centre du cratère d'ablation, entourés de *nano-ripples* (*LSFL*) pour un tir statique de 20 impulsions à une fluence de $\sim 6,6$ J/cm² : les *nano-ripples* sont perpendiculaires à la polarisation et les *micro-ripples* plutôt parallèles [Bizi-Bandoki et al. 2013a]. (b) Formation de *micro-ripples* par balayage de la surface à une fluence de ~ 2 J/cm² pour un recouvrement correspondant à 128 impulsions par spot. Essais réalisés sur des échantillons d'acier inoxydable, irradiés par un laser Ti:Sa ($\lambda = 800$ nm, $\tau_{imp} \leq 150$ fs, $\nu_{rép} = 5$ kHz) [Bizi-Bandoki et al. 2011].

Pour générer ce type de microstructures, la surface est irradiée par le faisceau laser à des fluences largement supérieures au seuil d'ablation des métaux, qui est de l'ordre de 0,1-0,5 J/cm², et pour des recouvrements des impacts très importants. Pour obtenir les microstructures périodiques de type *coarse ripples*, un recouvrement de 90 à 95% est nécessaire [Bizi-Bandoki et al. 2011, 2013a].

Pour récapituler les différents types de *ripples* que l'on peut retrouver dans l'état de l'art sur la génération de structures auto-organisées par irradiation laser, on peut se baser sur le graphique mis au point par Vorobyev et Guo dans [Vorobyev & Guo 2006].

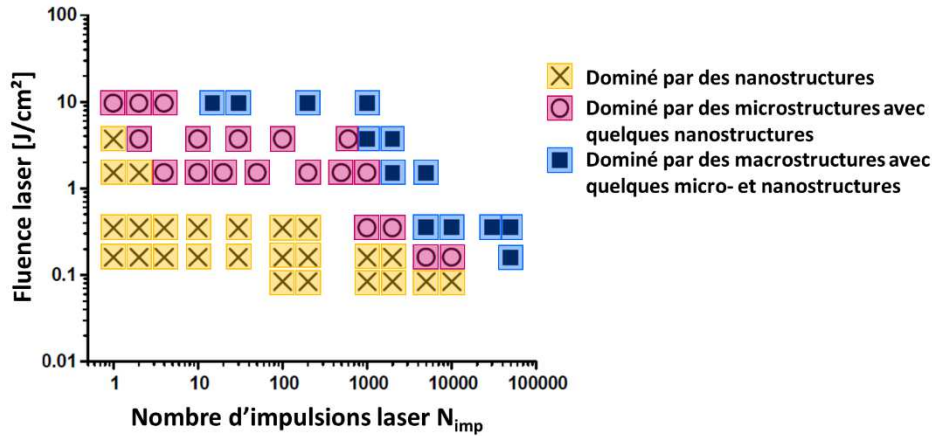


Figure 1.14: Classement des différents types de structures de surface en fonction du nombre de tirs laser N_{imp} et de la fluence. Trois régimes peuvent être distingués : un régime dominé par la présence de nanostructures (jaune), un régime dans lequel se trouvent des microstructures avec quelques nanostructures (bordeaux) et un régime dominé par des macrostructures avec micro- et nanostructures (bleu) [Vorobyev & Guo 2006].

L'origine des *ripples* est encore un sujet à discussion au sein de la communauté scientifique.

En ce qui concerne les *ripples* de type *LSFL*, les chercheurs s'accordent sur le fait que leur formation est basée sur un modèle d'interférences entre le faisceau laser incident et une onde de surface. C'est un modèle classique, basé sur la théorie de J.F. Sipe, qui prend en compte les interactions entre les ondes électromagnétiques et la rugosité de surface [Sipe et al. 1983 ; Young et al. 1983].

Dans le cas des métaux, l'onde de surface provient d'un plasmon de surface, qui est une onde non-radiative due au couplage des photons avec les électrons à l'intérieur du métal, sur une certaine épaisseur appelée « épaisseur de peau ». Dans ce modèle, la périodicité des *LIPSS* est proportionnelle à la longueur d'onde incidente λ et à l'angle d'incidence θ [Garrelie et al. 2011 ; Gurevich 2011 ; Mellor et al. 2009 ; Vorobyev & Guo 2007a], selon la relation :

$$\Lambda_{ripples} = \frac{\lambda}{1 \pm \sin \theta}. \quad (1.15)$$

Un second modèle expliquant l'origine des *ripples* est basé quant à lui sur une approche hydrodynamique, pour prendre en considération les modifications transitoires des propriétés optiques, en combinant le modèle de Sipe et le modèle de Drude, mais également les effets d'auto-organisation de la matière et le rôle des plasmons de surface [Reif et al. 2014].

Les mécanismes de formation des *HSFL* sont plus sujets à débat et les origines de ces structures ne sont pas encore totalement connues [Bonse et al. 2012 ; Gurevich 2011 ; Shimizu et al. 2014 ; Skolski et al. 2010].

1.3.2.2 Microstructuration de la surface

Microstructures de type *spikes*

Dans le cas des matériaux métalliques, les *spikes* sont des microstructures régulières, plus ou moins pointues et presque coniques. Ils apparaissent en fonction de la quantité d'énergie apportée au matériau, lorsque la fluence ou le nombre d'impulsions augmentent [Nayak et al. 2008].

Dans de nombreux travaux de texturation de surface, les lasers utilisés pour modifier la topographie des surfaces et obtenir des microstructures de ce type sont des lasers Titane:Saphir [Bizi-Bandoki et al. 2011, 2013a ; Kam et al. 2012 ; Kietzig et al. 2009 ; Moradi et al. 2013 ; Nayak et al. 2013 ; Wu et al. 2009, 2011]. Les micro-pics ou micro-colonnes réalisés ont une largeur de 3 à 45 μm pour une hauteur de 5 à 35 μm . Les valeurs de ces dimensions micrométriques varient en fonction des conditions opératoires utilisées.

Une nano-rugosité de type *ripples* peut se superposer sur ces *spikes*. La présence ou l'absence de ces *ripples* est conditionnée par le profil du faisceau laser qui est souvent gaussien et par la mobilité du faisceau sur la surface [Oliveira et al. 2009]. En effet, le spot laser ayant un profil gaussien, l'intensité est plus importante au centre du spot qu'aux extrémités. Ainsi lorsque le faisceau balaie la surface, les *spikes* sont créés par l'irradiation de la partie centrale et les *ripples* par la périphérie du faisceau (Fig. 1.15).

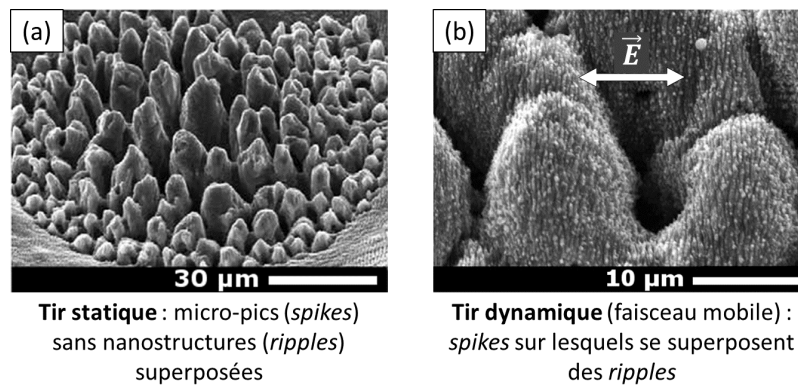


Figure 1.15: Mise en évidence de la présence de *ripples* se superposant aux *spikes* lorsque la surface est irradiée avec un faisceau (a) fixe ou (b) mobile : (a) micro-pics obtenus avec 200 impulsions à 1 J/cm^2 dont le sommet est lisse, et (b) *spikes* sur lesquels se trouvent des nanostructures, obtenus par balayage de la surface à une fluence de 1 J/cm^2 à une vitesse de $10 \mu\text{m/s}$. Echantillon de titane irradié avec un laser Yb:KYW ($\lambda = 1030 \text{ nm}$, $\tau_{\text{imp}} = 500 \text{ fs}$, $\nu_{\text{rép}} = 50 \text{ Hz}$) [Oliveira et al. 2009].

En termes de valeurs numériques, les plages de fluences observées se situent entre 1 et 5 J/cm^2 [Bizi-Bandoki et al. 2011, 2013a ; Kam et al. 2012 ; Kietzig et al. 2009 ; Moradi et al. 2013 ; Nayak et al. 2013 ; Wu et al. 2009, 2011], mais dans certains cas les fluences utilisées pour irradier le matériau peuvent atteindre plusieurs dizaines voire centaines de J/cm^2 [Moradi et al. 2013]. Avec une fluence incidente croissante, les dimensions des microstructures générées augmentent (Fig. 1.16).

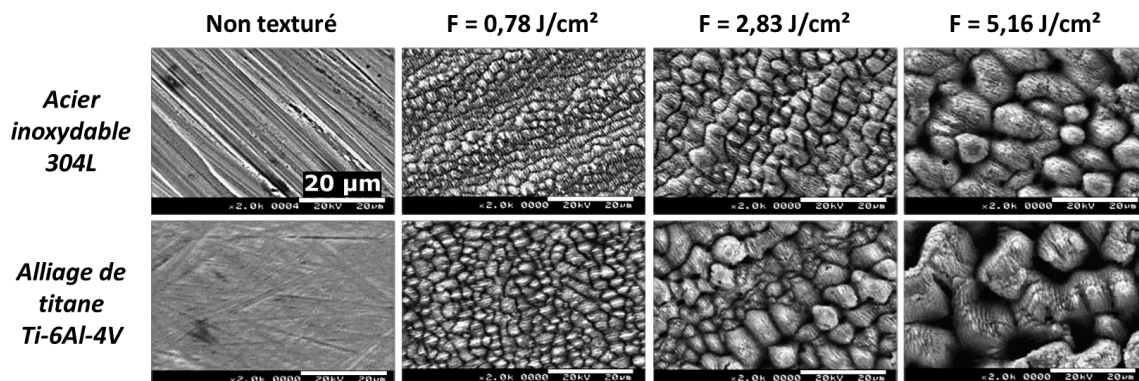


Figure 1.16: Texturation d'acier inoxydable (304L) et d'alliage de titane (Ti-6Al-4V) avec un laser Ti:Sa ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{\text{imp}} = 150 \text{ fs}$, $\nu_{\text{rép}} = 1 \text{ kHz}$) : microstructuration croissante avec la fluence incidente (échelle $20 \mu\text{m}$) [Kietzig et al. 2009].

Le recouvrement longitudinal des impacts conditionne le type de microstructures pouvant être obtenues. Pour générer les pics micrométriques, le recouvrement est supérieur à 99%. Autrement dit, pour les travaux réalisés avec un laser Titane:Saphir, les vitesses de balayage sont très faibles, comprises entre 0,25 et 1,85 mm/s à une fréquence de 1 kHz. En fonction de la valeur du diamètre de faisceau focalisé impactant le matériau, cette gamme de vitesses correspond à un nombre d'impulsions par spot compris entre 16 et 350 [Kietzig et al. 2009 ; Moradi et al. 2013 ; Wu et al. 2009, 2011].

Grâce au système laser femtoseconde à fibre utilisé dans [Kam et al. 2012], qui permet de travailler à des taux de répétitions de 500 à 1000 kHz, il est possible d'augmenter la vitesse de balayage par rapport au Titane:Saphir jusqu'à 120 mm/s. Néanmoins cette vitesse correspond également à un recouvrement conséquent, supérieur à 99,5% ce qui correspond à environ 200-400 impulsions par spot.

Structuration sous forme de micro-trous ou micro-pores

Un autre type de structures micrométriques peut également être obtenu : la surface présente un aspect chaotique, fortement accidenté et constitué de micro-trous ou de pores [Ahmmed et al. 2015 ; Groenendijk & Meijer 2005 ; Moradi et al. 2013]. Ces micro-aspérités de forme irrégulière sont caractérisées par des trous distincts, séparés par des bords surélevés (Fig. 1.17-a et b). Notons que les micro-trous ne sont pas dus à un perçage par le faisceau laser, mais à l'organisation de la matière sous de fortes conditions énergétiques.

Pour générer de telles structures, le matériau est irradié à haute fluence, entre 136 et 480 J/cm², et pour des taux de recouvrement très élevés compris entre 93,8 et 99,2%, ce qui correspond à des vitesses respectives de 1,85 et 0,25 mm/s à 1 kHz de taux de répétition pour un diamètre de faisceau d'environ 30 µm [Moradi et al. 2013]. D'autres travaux réalisés par Ahmmed *et al.* montrent également des microstructures que les auteurs comparent à un labyrinthe (*maze-like*), réalisées sur une surface d'aluminium (Fig. 1.17-c) [Ahmmed et al. 2015].

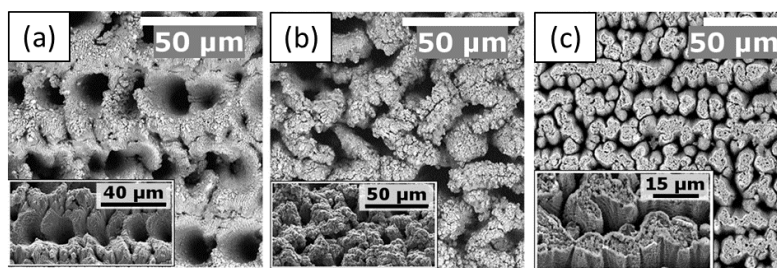


Figure 1.17: (a-b) Structures de type micro-trous et micro-aspérités irrégulières, obtenues sur du titane ; (c) structures sous forme de labyrinthe (*maze-like*) formées sur aluminium ($\lambda = 800$ nm, $\tau_{imp} < 100$ fs, $\nu_{r\acute{e}p} = 10$ kHz) [Ahmmed et al. 2015].

1.3.3 Modification de la topographie par usinage laser suivant un motif particulier

Concernant la structuration de surface réalisée par micro-usinage du matériau, en irradiant la surface selon un motif particulier, de récents travaux ont été menés sur différents matériaux métalliques et avec différents types de sources laser impulsives nanoseconde [Luo et al. 2010 ; Ta et al. 2015, 2016 ; Tang 2011], picoseconde [Noh et al. 2010 ; Römer et al. 2009] ou

encore femtoseconde [Ahmmed & Kietzig 2016 ; Martínez-Calderon et al. 2016 ; Vorobyev & Guo 2015] et à différentes longueurs d'onde. Un des principaux avantages de cette méthode de structuration de surface est qu'il est possible de créer différentes échelles de rugosité, micrométrique et nanométrique, sur la surface.

1.3.3.1 Laser en régime nanoseconde

Dans leurs différents travaux, Ta *et al.* présentent des surfaces d'échantillons métalliques (laiton, cuivre et acier inoxydable) texturées grâce à une source laser nanoseconde fibrée qui émet des impulsions de 220 ns dans le proche infra-rouge (1064 nm). Ils créent à la surface des échantillons des rainures de 10 μm de large, espacées de 50-60 μm pour une profondeur de 10 à 25 μm [Ta et al. 2015] ou encore des structures suivant un motif quadrilatéral présentant des pas de 10, 25, 50 et 100 μm pour une hauteur d'une dizaine de micromètres [Ta et al. 2016] (Fig. 1.18). Pour générer ces structures, les matériaux sont irradiés dans des plages de fluences propres à chaque métal : pour le laiton entre 55 et 75 J/cm^2 , pour le cuivre de 75 à 93 J/cm^2 et pour l'acier inoxydable entre 25 et 48 J/cm^2 . En ce qui concerne le recouvrement des impacts lié à la vitesse de balayage, les valeurs sont bien inférieures au recouvrement utilisé pour générer les structures auto-organisées : entre environ 70 et 85%.

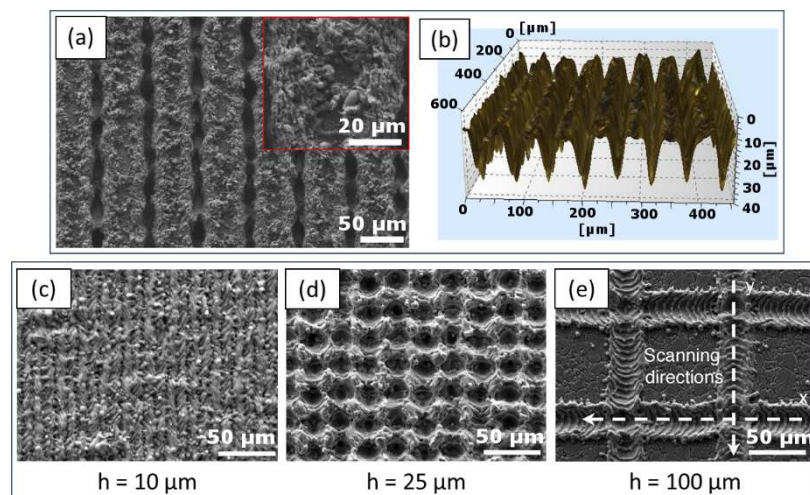


Figure 1.18: Texturation d'échantillons métalliques grâce à un laser nanoseconde IR ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 220 \text{ ns}$, $\nu_{rép} = 25 \text{ kHz}$) : (a) et (b) ablation de rainures espacées de 75 μm sur une surface de laiton irradiée à 65 J/cm^2 [Ta et al. 2015] ; (c-d) réalisation d'une grille quadrilatérale avec une fluence de 36 J/cm^2 avec un pas de (c) 10 μm , (d) 25 μm et (e) 100 μm [Ta et al. 2016].

Dans le régime nanoseconde, on peut également citer des travaux réalisés en ultra-violet avec un laser Nd:YAG triplé à 355 nm pour des impulsions de 20 ns [Tang 2011] ou encore avec un laser excimère émettant des impulsions de 5-6 ns à la longueur d'onde de 248 nm [Luo et al. 2010]. De la même manière que précédemment, le faisceau laser irradie la surface suivant un motif de grille carrée, à des fluences élevées, entre 2,5 et 10,5 J/cm^2 , pour des recouvrements aux alentours de 85-95%. Si on s'intéresse plus particulièrement aux travaux de Tang [Tang 2011], les surfaces ainsi texturées présentent des structures en pics de hauteur 20 μm sur lesquelles sont superposées des nano-protrusions de 200-600 nm (Fig. 1.19).

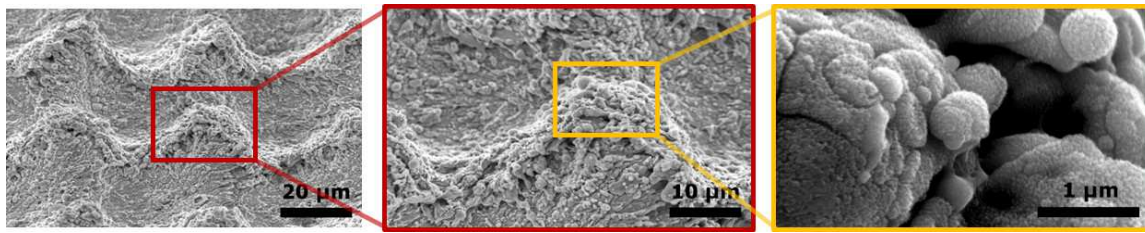


Figure 1.19: Texturation d'un motif de grille carrée, dont les lignes sont espacées de $\sim 40 \mu\text{m}$, sur un échantillon de laiton avec un laser nanoseconde UV ($\lambda = 355 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 20 \text{ ns}$, $\nu_{rép} = 30 \text{ kHz}$, $F_0 \approx 10,5 \text{ J/cm}^2$, $V_{scan} = 200 \text{ mm/s}$) [Tang 2011].

1.3.3.2 Laser en régime picoseconde

La différence entre la texturation en régime nanoseconde et la texturation en régime picoseconde réside dans le fait qu'avec un laser picoseconde, il est nécessaire de réaliser le motif des structures en réalisant plusieurs passages de faisceau sur le matériau. Dans les travaux réalisés par Römer *et al.* et Noh *et al.*, des échantillons d'acier inoxydable et d'alliage de titane (Ti-6Al-4V) sont irradiés par faisceau UV, émis par un système laser picoseconde triplé, à des fluences inférieures à $0,2 \text{ J/cm}^2$, donc proches du seuil d'ablation des matériaux [Noh *et al.* 2010 ; Römer *et al.* 2009]. Pour générer des microstructures en forme de colline, d'une profondeur d'environ $20 \mu\text{m}$ et de largeur $\sim 10 \mu\text{m}$, 50 passages de faisceau sont nécessaires. Ces collines micrométriques sont recouvertes de nanostructures périodiques de type *ripples* (Fig. 1.20).

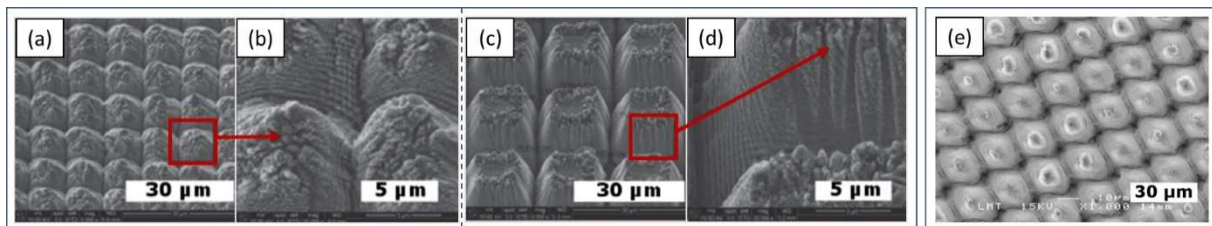


Figure 1.20: Surfaces d'acier inoxydable texturées par ablations successives avec des impulsions picosecondes suivant un motif de grille carrée, pour différentes conditions opératoires : (a-b) fluence de 13 mJ/cm^2 pour un pas de $10 \mu\text{m}$ et 50 passes, (c-d) fluence de 26 mJ/cm^2 pour un pas de $20 \mu\text{m}$ et 50 passes ($\lambda = 355 \text{ nm}$ - triplé, $\tau_{imp} = 12 \text{ ps}$, $\nu_{rép} = 640 \text{ kHz}$) [Noh *et al.* 2010] ; et (e) fluence de $0,24 \text{ J/cm}^2$ pour un pas de $18 \mu\text{m}$ et 50 passes ($\lambda = 343 \text{ nm}$ - triplé, $\tau_{imp} = 6,7 \text{ ps}$, $\nu_{rép} = 200 \text{ kHz}$) [Römer *et al.* 2009].

1.3.3.3 Laser en régime femtoseconde

En ce qui concerne les travaux de texturation de surface par micro-usinage du matériau avec une source laser femtoseconde, on peut noter que les sources laser utilisées restent principalement des laser Titane:Saphir. De la même façon que pour la texturation en régime picoseconde, il est nécessaire de réaliser une succession d'ablations suivant un motif particulier.

Dans leurs travaux, Vorobyev et Guo ont créé des rainures micrométriques dans des échantillons de platine, de titane et de laiton [Vorobyev & Guo 2015]. Ces rainures, espacées de $100 \mu\text{m}$ et d'une profondeur de $75 \mu\text{m}$, sont recouvertes de nanostructures dont les plus petites peuvent atteindre des dimensions de 5 à 10 nm (Fig. 1.21).

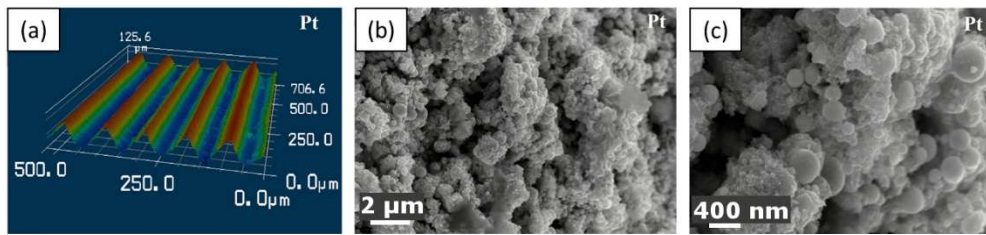


Figure 1.21: Surface de platine, texturée avec un laser Ti:Sa ($\lambda = 800$ nm, $\tau_{imp} = 65$ fs, $\nu_{rép} = 1$ kHz) selon un motif de lignes ($F_0 = 9,8$ J/cm², $h = 100$ µm), présentant une topographie sous forme de micro-rainures (a), sur lesquelles des nanostructures sont présentes (b-c) [Vorobyev & Guo 2015].

Plus récemment, l'équipe canadienne d'A.-M. Kietzig a quant à elle créé des microstructures par ablations successives en réalisant un motif de grille croisée, de forme carrée ou rhombique [Ahmmed & Kietzig 2016]. Des surfaces de cuivre ont été irradiées, en 5 et 10 passages, par un faisceau défocalisé de diamètre 51 µm, à des fluences laser comprises entre 3,9 et 21 J/cm² et à des taux de recouvrement de plus de 99% à 10 kHz. La topographie obtenue est multi-échelle : on observe des microstructures sur lesquelles se superposent des ripples nanométriques ainsi que d'autres nanoparticules de ~ 100 nm. Les plots micrométriques obtenus ont une largeur de 70 à 130 µm, pour une hauteur maximale de 15 µm (Fig. 1.22).

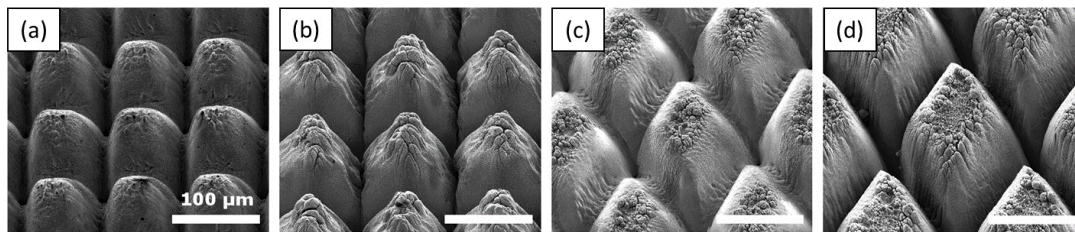


Figure 1.22: Surface de cuivre texturée par ablations ($\lambda = 800$ nm, $\tau_{imp} = 85$ fs, $\nu_{rép} = 10$ kHz) selon différents motifs répétés 5 fois : (a-b) grille carrée, (c-d) grille rhombique, balayées à différentes vitesses 4 mm/s (a-c) et 2 mm/s (b-d) [Ahmmed & Kietzig 2016].

Dans la même période, l'équipe espagnole de Martínez-Calderon *et al.* a également fabriqué des surfaces d'acier inoxydable micro- et nanostructurées par ablations successives avec un laser Titane:Saphir [Martínez-Calderon *et al.* 2016]. La création de cette double échelle de rugosité se déroule en deux étapes : la première consiste à réaliser les microstructures suivant un motif de lignes ou de grille, puis la seconde étape sert à générer sur le sommet des structures une rugosité nanométrique auto-organisée sous forme de *ripples* (Fig. 1.23-a).

Pour l'étape de microstructuration de la surface, le matériau est ablaté à trois répétitions par le faisceau focalisé de 25 µm, à une fluence de 25,2 J/cm² pour un recouvrement de 96%, ce qui correspond à une vitesse de 1 mm/s à 1 kHz. Différentes distances entre les trajectoires rectilignes du faisceau sont utilisées : 30, 50 et 90 µm. Les structures alors usinées ont une largeur d'une vingtaine de micromètres pour une profondeur de 10 µm. Pour générer la nano-rugosité qui se superpose aux micro-plots ou micro-rainures, la surface est irradiée en une seule étape à une fluence laser de 2 J/cm², pour une vitesse de balayage de 1,25 mm/s correspondant à un recouvrement de 95%. Les *ripples* présentent une périodicité de 580 nm pour une hauteur de 250 nm (Fig. 1.23-b).

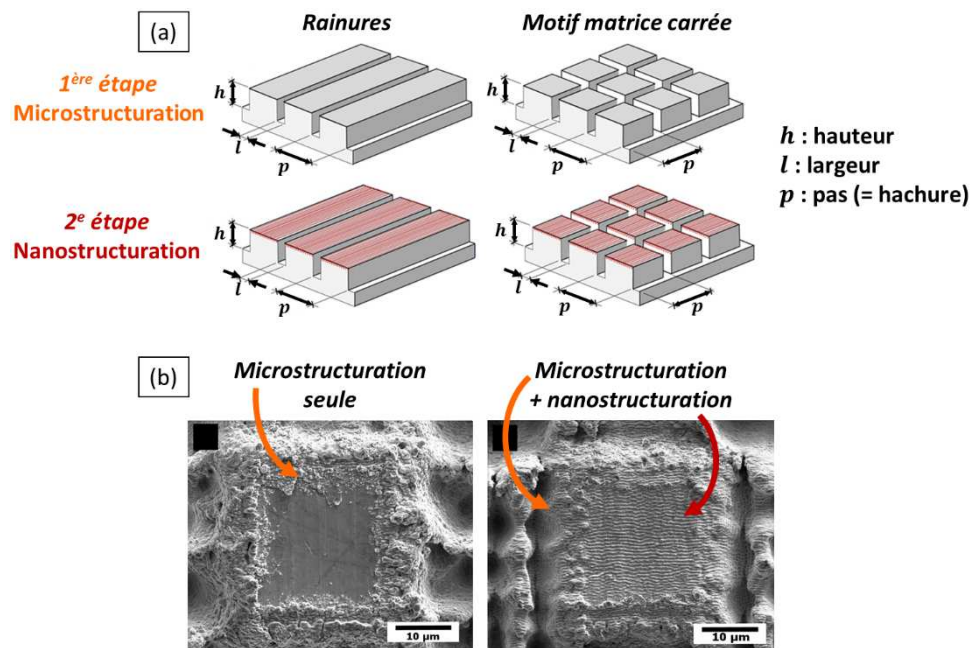


Figure 1.23: (a) Texturation de surface par laser femtoseconde en deux étapes : la 1^{ère} consiste à réaliser le micro-motif par ablations successives, puis la 2^e sert à créer une nano-rugosité sur le dessus des structures ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 130 \text{ fs}$, $\nu_{rép} = 1 \text{ kHz}$). (b) Images MEB correspondantes, de micro-plots de forme carrée sans et avec la présence de *ripples* nanométriques [Martínez-Calderon et al. 2016].

1.4 Conclusion

Dans ce premier chapitre, les aspects fondamentaux de l'interaction laser-matière en régime femtoseconde ont été présentés.

Il faut considérer le matériau métallique comme un réseau cristallin d'ions entouré d'électrons. Lorsqu'une impulsion laser arrive sur le matériau, différents processus d'interaction se succèdent : l'impulsion est tout d'abord absorbée par les électrons du matériau, puis cette énergie est transmise au reste du réseau d'ions par un couplage « électrons-phonons ». Après la relaxation de l'énergie au sein du matériau, celui-ci voit sa surface modifiée dans ce qu'on appelle la zone d'ablation.

Le processus d'ablation est caractérisé par différentes notions telles que le seuil et le taux d'ablation, qui sont liées aux conditions d'irradiation du matériau métallique. Le seuil d'ablation correspond à la quantité minimale d'énergie nécessaire à apporter au matériau pour que celui-ci voie sa surface modifiée. Le taux d'ablation caractérise la quantité de matière enlevée par tir laser. Nous avons également considéré le phénomène d'accumulation énergétique, qui apparaît pour un nombre croissant d'impulsions impactant une surface, à un taux de répétition donné.

Après avoir introduit ces différentes notions de l'interaction laser-matière et les paramètres qui interviennent expérimentalement dans ces processus, nous avons étudié les multiples modifications de la topographie de la surface qui peuvent être obtenues. Deux approches de structuration de surface peuvent être distinguées : l'auto-organisation de la matière et l'usinage de la surface par ablations successives.

Les structures de surface auto-organisées se déclinent à différentes échelles, nanométrique ou micrométrique, et sous différentes formes. Il est en effet possible d'obtenir des structures

nanométriques périodiques appelées *ripples* ou *LIPSS*, dont les dimensions dépendent de la longueur d'onde du faisceau laser incident et dont l'orientation est liée à la polarisation du laser. Ces *ripples* se forment au niveau du seuil d'ablation du matériau, par des mécanismes d'interférences entre le champ électrique du faisceau laser incident et une onde de surface qui se propage lors de l'irradiation.

D'autres types de nanostructures quasi-périodiques peuvent également être obtenus : des structures de période spatiale largement inférieure à la longueur d'onde (*HSFL*), dont les mécanismes de formation sont encore incompris. Une dernière variété de structures périodiques micrométriques peut également être mentionnée, les *micro-ripples* ou *coarse ripples* qui apparaissent pour une quantité d'énergie incidente plus élevée que le seuil d'ablation des *ripples* précédents.

En augmentant encore l'énergie arrivant sur le matériau, des microstructures en forme de pics coniques ou de colonnes sont créées sur la surface, appelées couramment *spikes*, mais il est également possible de générer des structures ayant un aspect de micro-trous ou de micro-pores.

En ce qui concerne la seconde stratégie de structuration de surface selon un motif particulier par ablations successives, nous avons pu voir qu'il était possible de générer des microstructures dans différents régimes impulsionsnels, nano- pico- et femtoseconde. Les conditions énergétiques varient pour chaque type de laser utilisé, et les structures obtenues peuvent prendre autant de forme qu'il est possible d'imaginer.

En utilisant des impulsions ultra-courtes, donc dans le régime pico- et femtoseconde, les structures micrométriques peuvent être recouvertes de nanostructures auto-organisées de types *ripples*. Des surfaces à multiples échelles de rugosité peuvent alors être obtenues.

Toutes ces différentes modifications de la topographie de surface irradiée par laser présentent un potentiel pour conférer des fonctions particulières à la surface du matériau, comme nous allons voir dans le chapitre suivant.

L'originalité du travail de cette thèse s'inscrit principalement dans une étude expérimentale, pour laquelle est utilisée une source laser impulsionsnelle à fibre de nouvelle génération, à forte puissance moyenne et à taux de répétition élevé. Ces caractéristiques nous permettent d'envisager des travaux de texturation de surface à des vitesses d'usinage accrues par rapport à ce qui est atteint actuellement dans la littérature.

Chapitre 2.

Fonctionnalisation de surface

Sommaire

2.1	INTRODUCTION.....	29
2.2	FONCTIONS DE SURFACE.....	30
2.2.1	Comment définir une surface ?.....	30
2.2.2	Qu'est-ce qu'une fonction de surface ?.....	30
2.2.3	Quelles sont les différentes familles de fonctions de surface ?.....	31
2.3	METHODES DE FONCTIONNALISATION DE SURFACE.....	31
2.3.1	La voie mécanique.....	31
2.3.2	La voie chimique et électrochimique.....	32
2.3.3	La voie laser.....	34
2.4	CONCLUSION.....	35

2.1 Introduction

Le sujet de cette thèse porte sur la fonctionnalisation de surface par microstructuration laser. Dans ce chapitre nous définissons les différentes notions de « surface » et de « fonction de surface » ainsi que les différentes familles de fonctionnalités qui peuvent leur être conférées. Différentes méthodes de fonctionnalisation de surface sont passées en revue : nous décrivons d'abord les traitements de surface mécaniques ; nous abordons ensuite les diverses techniques par voie chimique utilisées, pour finir par les méthodes de fonctionnalisation de surface par laser.

2.2 Fonctions de surface

2.2.1 Comment définir une surface ?

Avant de définir ce qu'est une fonction de surface, intéressons-nous aux différentes façons d'appréhender une surface. De manière générale, la surface d'un matériau correspond à la frontière entre le matériau et son environnement (air, gaz, milieu aqueux, phase condensée...). Elle peut donc être considérée comme une interface entre le solide et un gaz, ou le solide et un liquide, etc. En science des matériaux, elle correspond à la frontière entre deux milieux homogènes.

La surface peut être vue de différentes façons : elle peut être envisagée d'un point de vue théorique ou d'un point de vue pratique. On distingue alors une surface modèle d'une surface réelle (industrielle). L'échelle d'observation de celle-ci n'est donc pas la même. Dans le premier cas, l'échelle d'observation est nano- voire micrométrique, et dans le second plutôt méso- et macroscopique. Les caractéristiques d'une surface diffèrent en fonction du type d'approche avec laquelle elle est décrite [Béranger & Mazille 2005a].

Dans une approche cristallographique de la surface, on considère le solide comme étant un réseau cristallin, avec un certain arrangement périodique des atomes : la surface correspond alors à une discontinuité dans ce réseau.

Une approche physique de la surface considère plutôt la structure électronique des atomes du matériau, structure qui se retrouve perturbée au voisinage de la surface, à cause de rupture entre les liaisons des atomes au niveau de l'interface.

L'approche thermodynamique d'une surface permet d'introduire les notions d'énergie de surface et de tension superficielle, et permet d'expliquer les phénomènes d'adsorption et/ou de réaction de molécules étrangères avec la surface. Cette dernière approche permet de comprendre la formation instantanée d'une couche de contamination sur une surface fraîchement préparée, comme par exemple la couche d'oxyde qui se forme à la surface des métaux, appelée également couche de passivation.

La notion de surface concerne donc de nombreuses disciplines comme la mécanique, la physique, la chimie ou encore la métallurgie. Pour décrire complètement et de manière cohérente une surface et ses propriétés, une approche globale faisant appel à ces différentes spécialités est nécessaire.

2.2.2 Qu'est-ce qu'une fonction de surface ?

Pourquoi choisit-on un matériau plutôt qu'un autre pour une application donnée ? Sans prendre en compte l'aspect financier de la question, la réponse réside bien souvent dans la surface et ses propriétés, ou encore dans les caractéristiques mécaniques, thermiques ou métallurgiques du matériau. En effet, les propriétés d'une surface lui permettent de remplir une fonction, un rôle particulier.

Par abus de langage, on parle souvent de « fonction de surface » au lieu de « fonctionnalité de surface ». En effet, la fonctionnalité d'un objet correspond à l'ensemble des propriétés ou

caractères, qui font que cet objet remplit correctement la fonction/le rôle pour lequel il est prévu. Ainsi, lorsqu'on parle de « fonctionnaliser une surface », cela signifie que, par un procédé mécanique ou physico-chimique, on la modifie afin de lui conférer une qualité supplémentaire utile dans le contexte de son utilisation.

2.2.3 Quelles sont les différentes familles de fonctions de surface ?

Voici une liste non-exhaustive de différents types de fonctions de surface qui peuvent être envisagées :

- l'amélioration de l'aspect visuel : rugosité, couleurs, brillance ;
- l'amélioration ou la modification des propriétés mécaniques d'une surface : résistance à l'usure, comportement au frottement (tribologie), résistance aux contraintes mécaniques ;
- la maîtrise et l'amélioration des performances physico-chimiques d'une pièce : résistance à la corrosion, résistance au givrage, résistance à la salissure ou l'encrassement (auto-nettoyage, *anti-fouling*), résistance à la fatigue thermique, augmentation ou diminution de la mouillabilité/de l'adhérence, réduction du développement bactérien, biocompatibilité.

Dans notre étude, nous avons considéré essentiellement la fonction de surface liée à sa mouillabilité. Cette fonction particulière est abordée et expliquée en détails dans le chapitre suivant.

Les traitements de surface sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels comme le secteur de l'horlogerie/joaillerie, le domaine du médical ou biomédical, le domaine aérospatial, le secteur automobile, agro-alimentaire, le domaine de la construction, dans le secteur électrique ou électronique.

2.3 Méthodes de fonctionnalisation de surface

La fonctionnalisation de surface permet d'apporter des fonctions spécifiques à tout type de surface en modifiant leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques ou géométriques. Différentes voies de fonctionnalisation sont envisageables : par voie mécanique, par voie chimique ou électrochimique, et par voie physique que nous désignons par « voie laser ».

2.3.1 La voie mécanique

Les traitements de surface par voie mécanique ont souvent pour but de modifier l'aspect visuel de cette surface en jouant sur sa rugosité, en le rendant lisse et brillant ou à l'inverse plus rugueux et mat. Les deux procédés les plus couramment utilisés sont le sablage [Cuénin 1997] et le polissage [Béranger & Mazille 2005b].

Le sablage consiste à projeter un abrasif à l'aide d'air comprimé sur la surface à traiter, afin de la décaper ou la nettoyer, d'enlever une couche d'oxyde, ou encore afin de créer une rugosité plus importante pour faciliter l'accroche d'un revêtement. Dans le cas où le matériau abrasif est constitué de billes de verre ou de céramique, on parle alors de grenailage.

Le polissage est un procédé qui permet de rendre lisse une surface en réduisant sa rugosité. Lorsqu'aucun défaut ou aucune rayure de dimension inférieure au micromètre n'est visible avec un microscope, on parle alors de « poli-miroir » et la surface obtenue est alors brillante. Le polissage peut se faire par abrasion, qu'elle soit manuelle ou robotisée, ou par écrouissage, ce qui revient à durcir le matériau (métallique) après sa déformation plastique en utilisant un outil particulier.

Toutefois, ces méthodes de fonctionnalisation de surface par voie mécanique ne sont guère utilisées pour la fonction principale qui nous intéresse dans le cadre de ces travaux, à savoir la modification des propriétés physico-chimiques de la surface pour contrôler ses propriétés de mouillabilité.

2.3.2 La voie chimique et électrochimique

Les procédés de traitement de surface par voie chimique et électrochimique permettent de fonctionnaliser une surface, en la structurant par des techniques de lithographie, ou en déposant un revêtement particulier par différents procédés de dépôts chimiques par voie « humide » ou par voie « sèche ».

2.3.2.1 Procédés de lithographie – Structuration de la surface

La photolithographie est une technique permettant de réaliser la structuration d'un substrat suivant un motif particulier défini à l'aide d'un masque. Cette technique étant utilisée principalement pour la fabrication de composants micro-électroniques, les substrats sont généralement en silicium, oxyde de silicium ou dans tout autre matériau semi-conducteur composite, comme l'arséniure de gallium.

Les phases de ce procédé sont les suivantes [[URL Optique pour l'Ingénieur](#)].

- Une résine photosensible en polymère est déposée sur le substrat à structurer préalablement nettoyé et préparé. Puis elle est étalée grâce à un dispositif d'enduction par centrifugation (*spin-coating*) pour donner un film mince, de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres.
- Il s'ensuit alors l'étape de transfert du motif du masque, constitué en général d'une plaque de quartz sur laquelle un dépôt de chrome forme le motif. La résine est alors irradiée au travers du masque, par un rayonnement pouvant provenir de différentes sources en fonction de leur longueur d'onde : source de lumière visible/UV/IR, source à rayons X, faisceau d'électrons ou d'ions. Cette étape s'appelle l'insolation de la résine.
- La résine est ensuite développée avec un solvant, c'est-à-dire qu'elle est dissoute aux endroits où elle a été irradiée (cas d'une résine positive) ou non irradiée (cas d'une résine négative).
- La résine forme alors un masque de protection, qui permet de mettre en forme le substrat par différentes techniques de gravure humide ou de gravure sèche, ou de mettre en forme une couche mince.
- La gravure humide se fait par attaque chimique en milieu aqueux. Ce type de gravure par attaque acide est caractérisé par une faible résolution et une direction de gravure difficile

à contrôler. La gravure sèche est une technique de gravure par plasma ou par bombardement par faisceau d'électrons. Le plasma contient les espèces (ions) permettant d'attaquer le substrat non protégé. Cette technique permet d'atteindre une très haute résolution de gravure, jusqu'à une dizaine de nanomètres.

- La résine restante est alors éliminée pour obtenir la surface structurée.

2.3.2.2 Procédés de dépôt – Revêtements de surface

Pour améliorer les performances d'une pièce, il est possible de déposer sur sa surface un revêtement spécifique, de toute sorte de matériaux tels que les métaux, semi-conducteurs, isolants, polymères, ou encore diverses protéines, et cela selon différentes techniques par voie sèche ou par voie humide. Ces deux voies de dépôt sont semblables à ce qui a été expliqué précédemment sur les gravures.

Procédés par voie sèche

Parmi les procédés de dépôt par voie sèche, on trouve le dépôt en phase vapeur, assisté par plasma ou par faisceau d'électrons, et le dépôt par projection thermique [Fauchais 2013 ; URL [Optique pour l'Ingénieur](#)].

Lorsque l'épaisseur de la couche du dépôt est comprise entre 50 μm et quelques millimètres, on parle de dépôt épais. Celui-ci est réalisé par projection thermique de particules, de 5 à 100 μm de dimensions, sur le substrat. La projection se fait entre autres par flamme ou par plasma.

Les couches dites minces ont une épaisseur comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres. Elles peuvent être obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour *Chemical Vapor Deposition*). Dans ce procédé, le substrat est exposé aux espèces à déposer présentes en phase gazeuse. Entre la cible et ces espèces chimiques, il y a alors réaction en surface puis formation de composés chimiquement liés au substrat pour former le dépôt. L'épaisseur maximale pouvant être atteinte par CVD est de 50 μm . Ce procédé peut être réalisé dans le vide ou à pression atmosphérique, et peut également être assisté par plasma (PE-CVD, pour *Plasma Enhanced CVD*) pour activer les réactions chimiques à la surface du substrat par un bombardement ionique.

Une autre technique de création de couche mince est le dépôt physique en phase vapeur (PVD, pour *Physical Vapor Deposition*). Le matériau à déposer est placé dans un creuset, puis il est sublimé afin de générer un gaz d'atomes. Le dépôt est alors créé par adsorption de ces espèces présentes dans un gaz sur la surface du substrat. Son épaisseur est généralement limitée à 5 μm . Ce procédé peut être assisté par faisceau d'électrons (EB-PVD, pour *Electron Beam PVD*) ou par faisceau laser impulsif (PLD, pour *Pulsed Laser Deposition*).

Procédés par voie humide

Quant aux procédés de dépôt par voie humide, on peut citer les dépôts électrolytiques de type galvanoplastie ou les dépôts chimiques de type sol-gel.

La galvanoplastie consiste à recouvrir la surface d'un objet d'une couche mince d'un métal précieux ou d'un alliage [Heinrich 1938]. Elle fonctionne sur le principe de l'électrolyse : deux

électrodes sont plongées dans une solution contenant les ions constituant le matériau à transférer, une différence de potentiel électrique est alors appliquée entre ces électrodes, ce qui provoque le dépôt d'ions sur l'une des deux électrodes. Cette technique est utilisée pour réaliser la dorure, l'argenture, le cuivrage, etc. d'objets à fonctionnaliser, pour des applications esthétiques ou encore de protection contre l'oxydation.

Les procédés sol-gel (abréviation de solution-gélification) appartiennent à la famille de la « chimie douce », permettant de synthétiser et d'élaborer des céramiques ou des matériaux vitreux par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, sans recourir à la fusion des matériaux [Hench & West 1990]. Il est possible de réaliser ainsi des matériaux hybrides organo-minéraux, en intégrant dans le solvant de synthèse des particules organiques. Des couches minces fonctionnelles sont alors obtenues, pour améliorer les propriétés mécaniques, électroniques, optiques ou magnétiques de la surface. Elles peuvent également accentuer le caractère hydrophobe, ou encore réduire le développement de biofilm sur une surface.

Néanmoins, quels que soient les différents types de revêtements fonctionnels obtenus, il se pose le problème de vieillissement des surfaces. Ces films sont d'une épaisseur très faible, ce qui les rend très fragiles d'utilisation.

De plus, les moyens mis en œuvre sont généralement lourds et coûteux : les procédés nécessitent un environnement de travail très strict en particulier à cause du vide nécessaire, et de nombreuses étapes sont nécessaires pour obtenir le résultat final. La fonctionnalisation de surface par voie laser permet de simplifier tout ceci significativement.

2.3.3 La voie laser

L'utilisation des technologies laser dans la fonctionnalisation de surface présente de nombreux avantages. Ces procédés sont très simples à mettre en œuvre car ils ne nécessitent pas de travail en salle blanche ou en chambre à vide. Ils sont également réalisables en une seule étape. Ils sont donc plus rapides que les procédés de traitement de surface par voie chimique cités précédemment. Les procédés laser ont également l'avantage d'être sans contact, tout en alliant précision et reproductibilité, et permettent un ajustement aisé des conditions opératoires.

Les technologies laser sont d'ores et déjà exploitées dans de nombreux secteurs industriels (automobile, aéronautique, médical...). Leur utilisation pour la fonctionnalisation de surface devient de plus en plus fréquente. Dans une vision plus industrielle des traitements de surface, on peut souligner le fait qu'avec les procédés laser et les machines-outils associées, il est désormais possible de fonctionnaliser et de texturer la plupart des objets en 3D [Ahmmed et al. 2014].

Parmi les différentes méthodes de fabrication au laser de surfaces fonctionnelles, on peut citer l'inscription directe par laser (*Laser Direct Writing*), la création de modèle texturé par laser servant de moule d'injection (*Laser Textured Templating*) ou encore la lithographie par interférences laser (*Laser Interference Lithography*) [Chen et al. 2013]. L'inscription directe par laser est l'approche la plus couramment utilisée pour fonctionnaliser la surface d'un matériau en modifiant sa topographie. Les morphologies des surfaces structurées par laser dépendent des paramètres d'irradiation, des conditions opératoires et des propriétés intrinsèques du matériau. Les différents types de surfaces et de structures pouvant être obtenues ont été abordés dans la partie 1.3 du chapitre 1. Pour rappel, en fonction de l'approche de texturation de surface, il est

possible de structurer la surface par une auto-organisation de la matière ou en réalisant un motif particulier par ablation du matériau [Ahmed et al. 2014].

Ce procédé de texturation de surface permet également d'envisager une solution simple de réplique : le moulage par injection d'un motif particulier. Dans un premier temps, un moule est créé par inscription laser, le plus souvent dans des matériaux métalliques mais également dans certains polymères. Puis une réplique est obtenue par injection de matériau polymère dans ce moule. Cette méthode est beaucoup utilisée pour concevoir et réaliser des systèmes microfluidiques [Yoon et al. 2008].

L'autre approche, la lithographie par interférences laser, est une technique simple ne nécessitant pas l'utilisation de masque et permettant de couvrir de larges surfaces à moindre coût. Cette technique est basée sur le principe d'interférences : lorsque plusieurs impulsions se recouvrent dans le temps et l'espace, une figure d'interférences apparaît. La surface peut être modifiée spatialement avec une grande précision en modifiant le nombre et la direction de faisceaux laser qui interfèrent, leur amplitude, leur phase et leur polarisation [Kondo et al. 2006 ; Wang et al. 2009].

Les procédés cités ci-dessus de fonctionnalisation de surface par voie laser utilisent différents types de sources laser impulsives : laser nanoseconde, picoseconde et femtoseconde. Depuis l'apparition des premiers lasers femtosecondes au début des années 1980 [Fork 1981], leur utilisation dans les procédés de traitement de surface s'est fortement développée grâce au laser à solide Titane:Saphir [Nisoli et al. 1997]. Leur utilisation commence à sortir du cadre de la recherche expérimentale pour se diriger vers le secteur industriel. Toutefois, les performances en termes de vitesse et de rendement d'usinage sont encore limitées. Le développement récent de nouvelles sources laser à fibre, délivrant des impulsions ultra-courtes et pouvant atteindre de hauts taux de répétition, permet d'envisager un rendement accru pour les procédés de fonctionnalisation de surface. L'utilisation de ces nouvelles sources est encore peu courante à l'heure actuelle dans l'industrie.

2.4 Conclusion

La fonctionnalisation de surface consiste à modifier les propriétés de la surface par une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique.

Pour définir une surface dans l'approche qui nous intéresse, nous la considérons comme étant la frontière entre le matériau et l'environnement extérieur. C'est sur cette entité qu'il est possible d'appliquer différents traitements, pour modifier ses caractéristiques. Il est alors possible de modifier son aspect visuel, sa rugosité, sa mouillabilité ou toute autre fonction de surface du matériau, afin d'adapter cette surface à des conditions d'utilisations particulières.

Parmi les différentes méthodes de fonctionnalisation de surface, nous avons vu que pour modifier plus particulièrement les propriétés physico-chimiques d'une surface, de nombreuses techniques par voie chimique étaient utilisées. Toutefois, ces techniques sont complexes à mettre en œuvre : environnement de travail en salle blanche ou en chambre à vide, et protocole incluant de nombreuses étapes.

La méthode de fonctionnalisation de surface par voie laser permet de simplifier et d'accélérer le traitement de la surface par rapport à la voie chimique, tout en garantissant des résultats précis

et répétables. Pour ces travaux, nous avons choisi d'utiliser l'approche de fonctionnalisation par inscription directe par laser sur le matériau, en utilisant une source laser impulsionnelle femtoseconde. Différents types de surfaces nano et microstructurées peuvent ainsi être obtenus, en fonction de la stratégie d'usinage envisagée et des conditions opératoires utilisées.

Les modifications de surface des matériaux métalliques, par fonctionnalisation par voie laser, permettent de viser différentes applications, comme la modification de l'aspect visuel de la surface pour obtenir un effet coloré diffractif ou totalement noir absorbant, ou encore la modification de la mouillabilité des surfaces, afin de contrôler leur comportement vis-à-vis de liquides.

Chapitre 3.

Fonctions de surface envisagées par les modifications topographiques induites par traitement laser

Sommaire

3.1	INTRODUCTION	37
3.2	INTERACTIONS DES SURFACES STRUCTUREES AVEC LA LUMIERE	38
3.2.1	Iridescence et surfaces gonio-apparentes	38
3.2.2	Surfaces absorbantes de lumière	43
3.3	MODIFICATION DE LA MOUILLABILITE DES SURFACES STRUCTUREES	45
3.3.1	Théorie de mouillage sur une surface idéale	46
3.3.2	Mouillabilité des surfaces réelles	49
3.3.3	Vers un état de non-mouillage des surfaces	53
3.3.4	Modification de la mouillabilité de surface par texturation laser	58
3.4	CONCLUSION	67

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons deux fonctions de surface particulières, pouvant être obtenues par texturation laser sur des matériaux métalliques.

Dans le premier cas, la fonctionnalisation de la surface consiste à modifier l'aspect visuel de l'échantillon irradié, autrement dit la surface fonctionnalisée interagit avec la lumière pour donner différents rendus. En fonction du type de topographie et de rugosité de surface, il est possible de créer des surfaces iridescentes diffractant la lumière blanche pour donner un effet coloré, ou alors de réaliser des surfaces qui absorbent la lumière et présentent un aspect noir mat.

Dans le deuxième cas, nous nous intéressons à la fonctionnalisation de surface qui fait plus particulièrement l'objet de cette thèse, la modification et le contrôle de la mouillabilité d'une

surface texturée par laser. Après une introduction des bases de la théorie de la mouillabilité, nous présentons les différents modèles classiques qui permettent de caractériser le mouillage d'un liquide sur une surface. Ensuite, nous décrivons le type de surface que l'on souhaite obtenir : une surface sur laquelle les liquides ne peuvent pas adhérer. Nous présentons enfin les différents résultats de texturation de surface obtenus par irradiation laser dans le but de modifier la mouillabilité, en associant les performances en termes de mouillage aux topographies de surface réalisées.

3.2 Interactions des surfaces structurées avec la lumière

Le rendu de couleurs que présente un objet provient de la modification du contenu et de la répartition spectrale de la lumière réfléchi par la surface de cet objet. Cette modification peut être due à l'absorption de certaines parties du spectre visible par des pigments ou colorants du matériau, ou elle peut avoir comme origine l'interaction de la lumière avec les microstructures de la surface.

Les couleurs observées peuvent être classées en deux catégories :

- les couleurs par absorption, dites également couleurs chimiques, car elles résultent de la composition chimique de la surface ;
- les couleurs structurales qui résultent de l'interaction de la lumière avec la structure de surface. Nous nous intéressons ci-après à cette catégorie de rendu de couleurs.

Les applications visées par la modification de l'aspect visuel d'une surface texturée concernent les secteurs comme l'industrie du luxe ou de la joaillerie-horlogerie, pour des besoins d'identification de produits, d'anti-contrefaçon et de traçabilité des produits. La création de surfaces furtives ou qui ont la propriété de pouvoir absorber les différents flux lumineux présente un grand intérêt dans les secteurs de l'aéronautique, du militaire ou des énergies renouvelables.

3.2.1 Iridescence et surfaces gonio-apparentes

La modification de la rugosité d'une surface métallique due à la texturation laser entraîne un changement de l'aspect visuel de cette surface. En fonction des dimensions des structures générées sur la surface, la lumière interagit de différentes manières pour donner différents rendus de couleurs.

Lorsque les dimensions des structures sont de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière incidente, les couleurs observées sont dues aux phénomènes d'interférences et de diffraction [Kinoshita et al. 2008]. Par la nanostructuration de la surface par texturation laser, il est possible d'obtenir un rendu de couleurs qui dépend de l'angle d'observation ou de l'angle d'illumination. Les surfaces présentent alors des propriétés d'iridescence, également appelée goniochromisme, et sont dites gonio-apparentes [Matsapey 2013].

Les structures de surface qui confèrent cette propriété à l'échantillon se présentent sous la forme des nanostructures quasi-périodiques et auto-organisées, appelées *ripples* ou encore *LIPSS* pour *Laser Induced Periodic Surface Structures* [Dusser et al. 2009, 2010, Vorobyev & Guo 2008a, 2008c], présentées précédemment en partie 1.3.2.1 du chapitre 1.

Ces vaguelettes présentes à la surface du matériau forment un réseau de diffraction, dont la période est liée à la longueur d'onde du faisceau laser incident à l'origine de leur formation [Borowiec & Haugen 2003 ; Garrelie et al. 2011 ; Reif et al. 2002]. Avec les sources laser femtoseconde, principalement des Titane:Saphir ou des lasers à fibre, dont les longueurs d'onde se situent respectivement à 800 nm ou dans le proche Infra-Rouge ($\lambda < 1100$ nm), les périodes des *ripples* sont de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Ainsi, il est possible d'obtenir des figures de diffraction de la lumière blanche, polychromatique et incohérente.

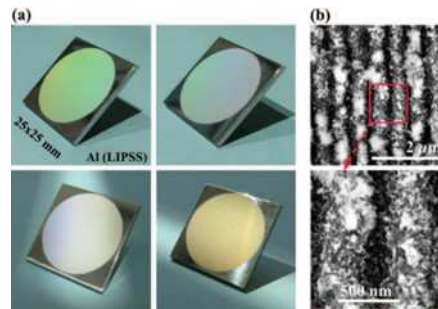


Figure 3.1: (a) Effet diffractif coloré obtenu à la surface d'échantillon en aluminium, texturé de nanostructures de type ripples obtenues par irradiation laser femtoseconde ; (b) vues MEB des structures de surface correspondantes [Vorobyev & Guo 2008a].

Ces *ripples* présentent une direction préférentielle, perpendiculaire à la polarisation rectiligne incidente du faisceau [Audouard 2011 ; Borowiec & Haugen 2003 ; Dusser et al. 2010 ; Hairaye et al. 2014 ; Vorobyev & Guo 2008a]. Il est donc facile de contrôler l'orientation de ces nanostructures à la surface du matériau, en utilisant une lame d'onde qui modifie l'état de la polarisation du faisceau. On utilise pour cela une lame demi-onde, qui permet de tourner la polarisation rectiligne autour de l'axe optique. Ainsi, il est possible d'obtenir des réseaux nanométriques dont l'orientation est maîtrisée, comme le montre la figure suivante avec les travaux de Dusser *et al.* [Dusser et al. 2010].

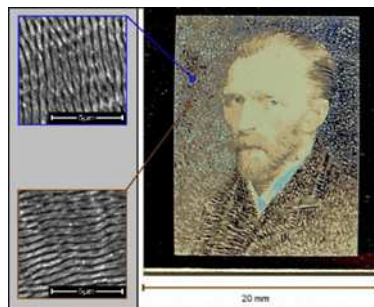


Figure 3.2: Echantillon d'acier inoxydable 316L texturé par laser femtoseconde, présentant un effet coloré contrôlé par l'orientation des nanostructures de surface, avec deux vues MEB des *ripples* nanométriques d'orientations différentes [Dusser et al. 2010].

Il existe différentes méthodes pour analyser le rendu colorimétrique de ces surfaces structurées. Parmi celles-ci, on trouve la technique développée et brevetée par l'équipe de Dusser *et al.*, qui consiste à utiliser un outil largement répandu et facile d'utilisation : un scanner [Audouard 2011 ; Dusser et al. 2009, 2010]. L'avantage du scanner est qu'il émet de la lumière blanche non cohérente suivant la même direction et que l'enregistrement de l'image numérisée se fait également suivant une même direction, comme le montre la figure 3.3. Les différentes couleurs obtenues sont alors dues aux différentes orientations des nanostructures à la surface, qui diffractent la lumière suivant la relation suivante [Dusser et al. 2009] :

$$m \cdot \lambda = d \cdot (\sin \alpha \cdot \cos \theta + \sin \beta) \quad (3.1)$$

avec λ la longueur d'onde de la lumière diffractée, d la période des nanostructures, m l'ordre de diffraction, α l'angle d'éclairement incident, β l'angle d'éclairement diffracté et θ l'orientation des ripples par rapport à la lumière incidente.

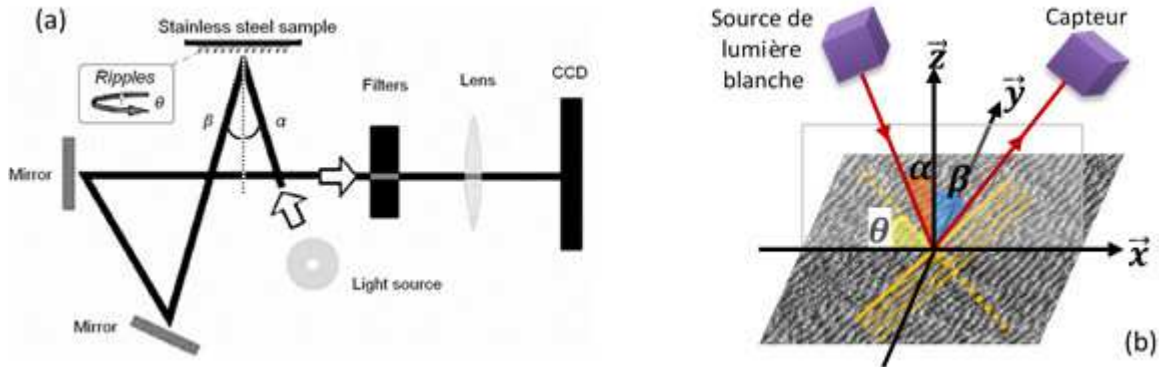


Figure 3.3: (a) Schéma du chemin parcouru par la lumière blanche dans un dispositif de type scanner pour illustrer le principe d'acquisition du rendu colorimétrique de surfaces nanostructurées [Dusser et al. 2010]. (b) Illustration de la disposition géométrique d'une mesure expliquant la relation (3.1).

Les angles d'éclairement incident α et diffracté β sont donnés par la configuration du scanner, et pour un ordre de diffraction $m = 1$, il est donc possible de connaître la plage de longueurs d'onde que le capteur est capable de détecter. Dans l'article [Dusser et al. 2009], les couleurs perçues sont comprises entre 450 nm (bleu) et 570 nm (orange).

Elles permettent d'obtenir des courbes dans l'espace de couleurs TSV pour Teinte Saturation Valeur, ou HSV en anglais pour *Hue Saturation Value* (Fig. 3.4) ou RVB (Rouge Vert Bleu) dans [Dusser et al. 2010]. Ces courbes représentent les variations des composantes colorées en rapport avec l'orientation des ripples.

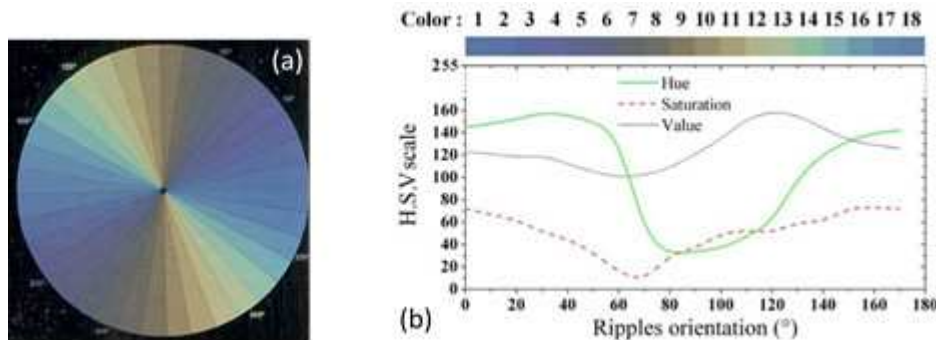


Figure 3.4: (a) Image numérisée d'un échantillon d'acier inoxydable 316L, présentant 36 zones marquées au laser femtoseconde pour lesquelles l'orientation des ripples varie de 0° à 350° ; (b) courbes d'évolution des composantes TSV (Teinte Saturation Valeur) des différentes couleurs perçues par l'acquisition scanner [Dusser et al. 2010].

Plus récemment, Li *et al.* ont montré que leur système d'analyse pouvait détecter des couleurs sur la plage du visible, comme le montre la figure 3.5 [Li et al. 2014]. Ce système est composé d'une caméra optique qui enregistre les images des couleurs structurales obtenues par diffraction de lumière blanche non polarisée émise par une lampe LED. Pour obtenir les différentes couleurs, l'orientation des nanostructures est contrôlée par la rotation de l'échantillon autour de l'axe du faisceau et la direction d'éclairement incident α varie de 0° à 90°.

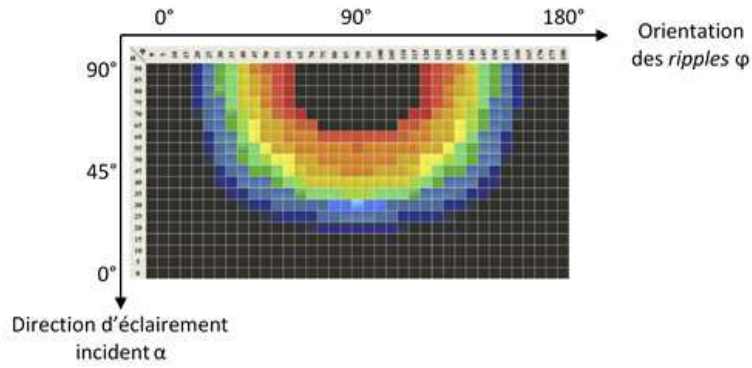


Figure 3.5: Photographie des couleurs structurales observées pour différentes orientations d'éclairage incident α et différentes orientations de *ripples* φ [Li et al. 2014].

L'analyse de la fonction de distribution de réflectance bi-directionnelle (BRDF) permet également de caractériser la colorimétrie de surface gonio-apparente nanostructurée. La BRDF est définie par le rapport entre la luminance spectrale $L_r(\theta_r, \varphi_r, \lambda)$, réfléchie par la surface dans une direction d'observation particulière (θ_r, φ_r) pour une longueur d'onde particulière λ , et l'éclairage spectral $E_i(\theta_i, \varphi_i, \lambda)$ à la surface dans la direction d'éclairage incident (θ_i, φ_i) [Bousquet 2007 ; Charrière et al. 2015 ; Faucheu et al. 2015 ; Matsapey 2013] :

$$BRDF(\theta_i, \varphi_i, \theta_r, \varphi_r, \lambda) = \frac{L_r(\theta_r, \varphi_r, \lambda)}{E_i(\theta_i, \varphi_i, \lambda)}. \quad (3.2)$$

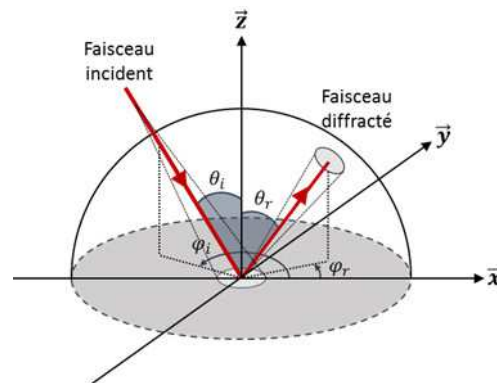


Figure 3.6: Schéma de principe illustrant la géométrie pour définir la fonction de distribution de réflectance bidirectionnelle (BRDF).

La BRDF est donc une caractéristique de l'échantillon qui dépend des directions d'éclairage et d'observation. Elle est liée à la quantité d'énergie réfléchie dans une direction particulière. A partir des mesures spectrales de la BRDF, les couleurs de l'échantillon peuvent être représentées dans l'espace de couleur *CIE XYZ*, défini par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) en 1931.

Dans les travaux menés par l'équipe de l'Ecole des Mines de Saint Etienne [Charrière et al. 2015 ; Faucheu et al. 2015 ; Matsapey 2013], le système colorimétrique utilisé est le système *CIE xyY*, qui est un dérivé du système fondamental *CIE XYZ*. Celui-ci prend en compte les coordonnées chromatiques (x, y) ainsi que la luminance Y des couleurs de l'échantillon [URL *CIE XYZ*] :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}. \quad (3.3)$$

Les coordonnées chromatiques permettent de caractériser la couleur sans tenir compte de son intensité. Le diagramme de chromaticité $CIE\ xyY$ permet donc de représenter en deux dimensions l'ensemble des couleurs sans tenir compte de leur luminance.

Pour réaliser l'analyse colorimétrique de surfaces nanostructurées, on peut alors envisager l'utilisation d'un gonio-spectro-photomètre, comme il est décrit dans [Matsapey 2013]. Ce système utilise un gonio-photomètre commercial avec deux bras motorisés. Sur un de ces bras se trouve la source de lumière, et sur l'autre le détecteur de la lumière diffractée (Fig. 3.7).

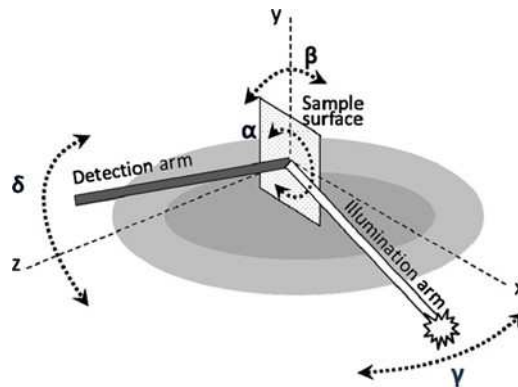


Figure 3.7: Représentation schématique du gonio-spectro-photomètre OptiMines développé par Matsapey *et al.* dans [Matsapey 2013].

Il est donc possible d'analyser la BRDF tout en faisant varier les directions d'éclairage et d'observation, pour ainsi suivre l'évolution du rendu colorimétrique de la surface texturée. Un exemple du type de diagramme $CIE\ xyY$ pouvant être obtenu se trouve dans [Charrière *et al.* 2015]. On peut observer la variation du rendu de couleurs sur un échantillon de titane anodisé, suivant différentes directions incidentes d'éclairage tout en faisant varier l'angle d'observation.

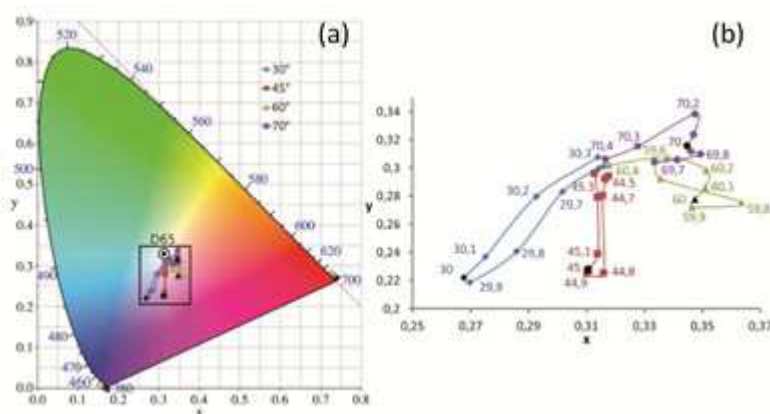


Figure 3.8: Exemple de variation du rendu colorimétrique d'un échantillon de titane anodisé observé pour différentes directions d'éclairage, en faisant varier l'angle d'observation [Charrière *et al.* 2015]. La sous-figure (b) correspond au zoom de l'encadré de la sous-figure (a). Les valeurs sur les courbes présentes sur (b) correspondent aux différentes positions angulaires du bras d'observation.

Après la description des surfaces nanostructurées gonio-apparentes qui présentent un effet diffractif coloré, passons aux surfaces dont la couleur ne dépend pas des directions d'éclairage ni d'observation.

3.2.2 Surfaces absorbantes de lumière

La modification de la topographie de la surface d'un échantillon métallique peut améliorer significativement l'absorption de flux lumineux à la surface du matériau, modifiant ainsi ses propriétés optiques [Nayak & Gupta 2010 ; Paivasaari et al. 2007 ; Vorobyev et al. 2009 ; Vorobyev & Guo 2005, 2007b, 2008a, 2008d, 2012, 2015]. Ce type de surface est appelé un absorbeur de lumière, car elle absorbe les champs électromagnétiques dont le spectre peut couvrir l'UV jusqu'à l'IR, en fonction des dimensions des structures de surface. L'aspect visuel du matériau est le plus souvent foncé et mat, voire totalement noir.

Ces surfaces absorbant la lumière dans une large gamme de longueurs d'onde, trouvent un grand intérêt dans le secteur de l'aéronautique par la création de surfaces furtives, mais aussi dans le domaine des énergies renouvelables et du rendement énergétique, comme pour le photovoltaïque, le solaire thermique, les sources thermiques rayonnantes et les appareils de transferts thermiques.

Il existe différents types de texturations de surface qui permettent d'augmenter la capacité d'absorption de celle-ci : la surface peut être recouverte de structures auto-organisées, nanométriques [Vorobyev & Guo 2005, 2007b] ou micrométriques [Nayak et al. 2008 ; Nayak & Gupta 2010], mais elle peut également être usinée en réalisant une matrice de trous micrométriques [Paivasaari et al. 2007] ou encore des rainures par ablations successives [Vorobyev et al. 2009 ; Vorobyev & Guo 2008a, 2008d, 2012, 2015].

Des travaux réalisés par Vorobyev et Guo de l'Université de Rochester [Vorobyev & Guo 2005, 2007b] ont montré qu'une surface recouverte de *ripples* auto-organisés pouvait présenter cette capacité. En effet, ils ont mis en lumière le fait que ces structures périodiques sont elles-mêmes recouvertes par un nouveau type de nanostructures distinctes, qu'ils appellent *NC-LIPSS* pour *Nanostructure-Covered Laser Induced Periodic Surface Structures* (Fig. 3.9-a). La présence de ces *NC-LIPSS* permet d'augmenter l'absorbance d'un échantillon de platine jusqu'à 60% par rapport à la surface non texturée (Fig. 3.9-b).

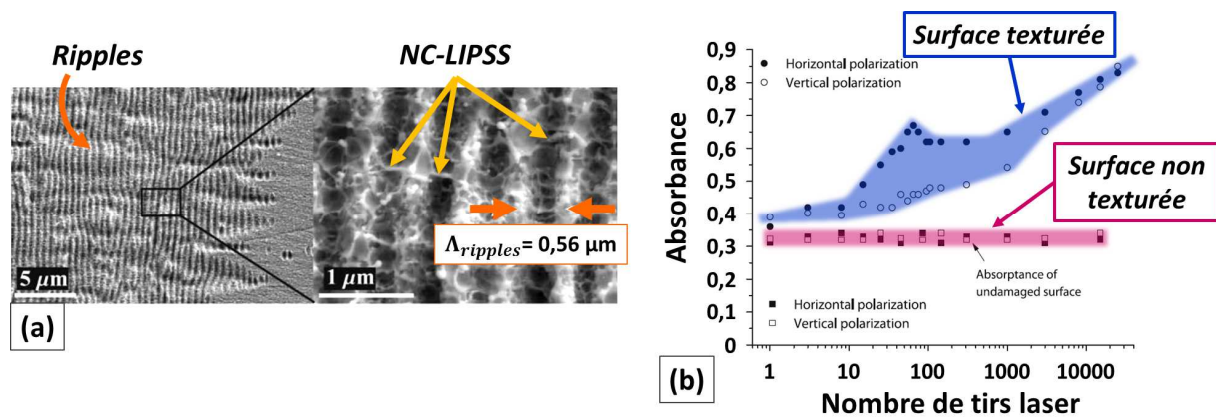


Figure 3.9: (a) Vues MEB d'un échantillon de platine texturé par laser mettant en avant les *ripples* sur lesquels sont superposés les *NC-LIPSS*, obtenus pour une irradiation à une fluence de $0,17 \text{ J/cm}^2$ et 200 tirs. (b) Courbe d'absorbance de l'échantillon de platine en fonction du nombre de tirs [Vorobyev & Guo 2007b].

Une surface recouverte de microstructures auto-organisées sous forme de pics (*spikes*) devient également plus absorbante, comme le montrent les travaux suivants [Nayak et al. 2008 ; Nayak & Gupta 2010]. Dans ces articles, ils étudient l'influence de différents paramètres laser sur

l'obtention des *spikes*, comme la fluence laser, le nombre de tirs ou l'environnement de travail. Ils étudient ensuite la réflectivité du matériau recouvert de ces microstructures.

Le cas présenté en figure 3.10-a montre le type de structures obtenues sur du titane après irradiation avec un laser Titane:Saphir à une fluence de $1,2 \text{ J/cm}^2$ et pour différents nombres de tirs. Les *spikes* obtenus ont des diamètres compris entre 5 et $10 \mu\text{m}$, et sont espacés d'environ $15 \mu\text{m}$ pour des hauteurs allant de quelques microns à $\sim 30 \mu\text{m}$, en fonction de la fluence et du nombre de tirs utilisés. La réflectivité de la surface, analysée sur une plage en longueurs d'onde de 500 à 1000 nm , passe de 55% avant texturation à des valeurs proches de 0% (Fig. 3.10-b).

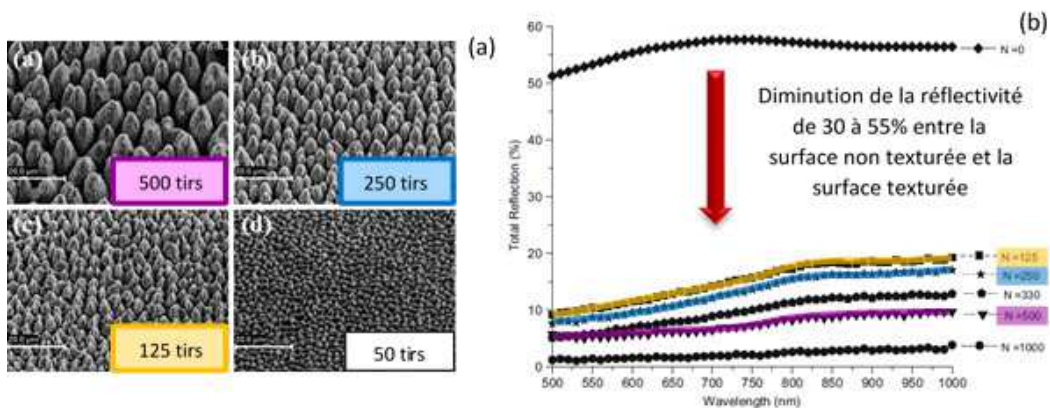


Figure 3.10: (a) Vue MEB d'un échantillon de titane irradié à une fluence de $1,2 \text{ J/cm}^2$ pour un nombre de tirs laser décroissant (échelle $20 \mu\text{m}$), et (b) courbe de réflectivité de l'échantillon associée [Nayak & Gupta 2010].

Il est également possible de créer des surfaces dont l'absorbance est améliorée en créant un motif particulier. Ainsi des matrices de trous de diamètre $\sim 1 \mu\text{m}$, espacés de $1,5$ à $2,2 \mu\text{m}$ pour une profondeur d'environ $2,5 \mu\text{m}$ ont été réalisés dans [Paivasaari et al. 2007]. Ils utilisent un système laser Titane:Saphir, associé à des éléments optiques diffractifs, pour irradier la surface d'un échantillon d'acier inoxydable à une fluence de $0,2 \text{ J/cm}^2$ et un nombre d'impacts égal à 200 (Fig. 3.11-a).

La surface ainsi texturée voit sa réflectivité passer de $60-70\%$ dans le visible (non texturée) à moins de 10% pour une gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm (Fig. 3.11-b).

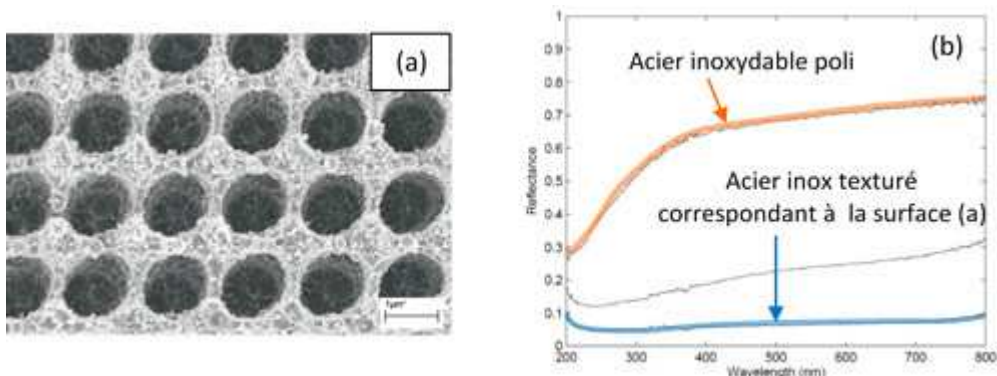


Figure 3.11: (a) Matrice de trous micrométriques obtenus par irradiation laser d'un échantillon d'acier inoxydable et (b) courbe de réflectivité associée à l'échantillon considéré [Paivasaari et al. 2007].

Plus récemment, l'équipe de l'Université de Rochester a réussi à modifier des surfaces métalliques initialement réfléchissantes en surfaces hautement absorbantes ayant un aspect noir et mat (Fig. 3.12-a), qu'ils appellent « *black metals* ». Pour cela, ils usinent des rainures parallèles

micrométriques dans différents métaux comme le platine [Vorobyev & Guo 2008d], l'aluminium et l'or [Vorobyev & Guo 2008a], le titane [Vorobyev et al. 2009], le tungstène et l'alliage de titane grade 5 [Vorobyev & Guo 2012], ainsi que du laiton [Vorobyev & Guo 2015].

Les rainures réalisées dans les différents articles cités précédemment ont des dimensions semblables : elles sont espacées d'une centaine de microns pour une hauteur d'environ 75 μm (Fig. 3.12-b). L'analyse de ces structures parallèles au MEB montre qu'elles sont recouvertes de nanostructures ou nanoparticules agglomérées, dont les plus petites dimensions sont de 5-10 nm [Vorobyev & Guo 2015], comme on peut le voir sur la figure 3.12-c.

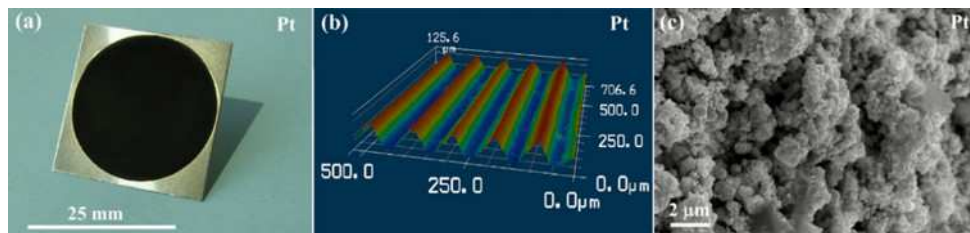


Figure 3.12: (a) Echantillon de platine texturé ayant un aspect noir et mat, (b) profil 3D de la surface considérée montrant les rainures générées par texturation laser et (c) vue détaillée des nanostructures qui recouvrent ces microstructures [Vorobyev & Guo 2015].

La plupart des différents métaux utilisés dans ces essais possèdent une réflectivité initiale comprise entre 70-95% dans la gamme de longueurs d'onde de 500 à 2500 nm, et dans les 30-50% pour les longueurs d'onde entre 250 et 500 nm. Avec la texturation, ces valeurs de réflectivité chutent pour atteindre les 5-10%, de l'UV au proche Infra-Rouge (Fig. 3.13-a et b).

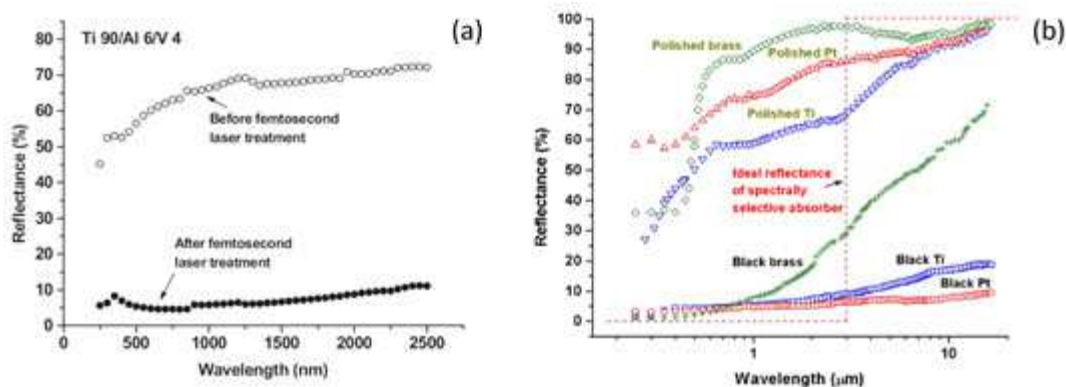


Figure 3.13: Courbes de réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour différents matériaux métalliques dans leur état de surface initial puis texturés par laser. Images (a) de [Vorobyev & Guo 2012] et (b) de [Vorobyev & Guo 2015].

Dans cette partie, nous avons passé en revue quelques applications de la modification de l'aspect visuel d'une surface texturée par laser, des surfaces iridescentes gonio-apparentes jusqu'aux surfaces absorbantes de lumière. Nous abordons à présent la fonction de surface apportée par la texturation laser développée expérimentalement dans la suite de ce mémoire : la modification et le contrôle de la mouillabilité de la surface.

3.3 Modification de la mouillabilité des surfaces structurées

La nature offre de multiples exemples de surfaces sur lesquelles les liquides n'adhèrent pas ou très peu. Un exemple bien connu est celui de la feuille de lotus, qui a donné le nom d'effet lotus

[Neinhuis & Barthlott 1997] : les feuilles de lotus sont recouvertes de micro-papilles surmontées de poils nanométriques et recouvertes de cire, et possèdent la particularité de ne pas retenir les gouttes d'eau qui s'y déposent ; cette propriété les rend autonettoyantes, les gouttes d'eau entraînant avec elles dans leurs chutes les particules de poussière présentes. Un autre exemple est le cas du scarabée de Namibie [Parker & Lawrence 2001] : sa carapace possède des zones hydrophobes et des canaux hydrophiles pour capter l'humidité du désert puis la guider jusqu'à sa bouche.

Le contrôle de la mouillabilité présente un enjeu majeur dans de nombreux secteurs industriels. Un de ces secteurs est l'aéronautique, pour lequel les surfaces antigivrantes ou anti-salissantes sont recherchées. La texturation de surface pour modifier la mouillabilité présente également un grand intérêt dans le domaine du biomédical, pour créer des surfaces d'implants autonettoyantes et antibactériennes, ou pour améliorer l'ostéo-intégration des prothèses dans le corps humain.

Dans la partie qui suit, nous introduisons quelques rappels sur la théorie de la mouillabilité, puis nous décrivons les modèles classiques de mouillage (Wenzel et Cassie-Baxter), pour aborder les différents états de surface obtenus par texturation laser.

3.3.1 Théorie de mouillage sur une surface idéale

3.3.1.1 Phénomènes capillaires et tension superficielle de surface

Le mouillage d'une surface ou l'imprégnation d'un matériau solide par un liquide s'explique en partie par les phénomènes de capillarité. Cette science, étudiée au XVIIIe siècle par Pierre Simon de Laplace (1749-1827) et Thomas Young (1773-1829), explique la forme des interfaces liquides.

Dans une phase condensée (solide ou liquide), la cohésion des molécules est due aux interactions qui ont lieu entre les molécules voisines [Bico 2000]. Une molécule dans la matière est entourée de ses semblables : la résultante des forces d'interaction entre ces molécules est donc nulle. En revanche, au niveau d'une interface, une molécule n'a d'interaction avec d'autres molécules que d'un côté, ce qui explique la diminution de l'énergie de cohésion (Fig. 3.14).

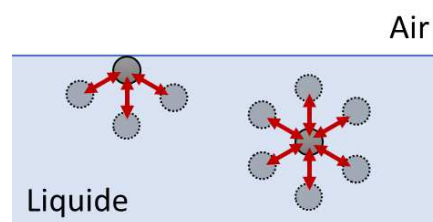


Figure 3.14: Schéma des forces d'interaction entre molécules dans un matériau et au niveau d'une interface.

Une interface a donc un « coût énergétique », appelé énergie de surface E_S qui est définie par :

$$E_S = \gamma \cdot \Sigma \quad (3.4)$$

avec γ correspond à l'énergie par unité de surface (en N/m), également désignée par tension de surface, et Σ l'aire de interface considérée [Quéré 2003 ; Bizi-Bandoki 2012].

La forme que prend une interface est liée à la minimisation de cette énergie de surface. Lorsque les phénomènes capillaires sont prépondérants, la forme de l'interface est une sphère. C'est pour

cela qu'une goutte en chute libre dans l'air est sphérique, et qu'une goutte posée sur une surface a la forme d'une calotte.

Les forces capillaires dominent la gravité pour des objets dont les dimensions sont petites par rapport à une longueur caractéristique appelée « longueur capillaire ». Elle est définie par :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (3.5)$$

avec ρ la masse volumique du fluide considéré (en kg/m^3) et g l'accélération de la pesanteur ($g \approx 9,81 \text{ m/s}^2$). Pour l'eau, la tension de surface vaut 72 mN/m et ρ 1000 kg/m^3 : cette longueur est d'environ $2,7 \text{ mm}$ [Callies Reyssat 2007]. Autrement dit, la gravité devient dominante par rapport aux forces de capillarité à partir de cette valeur de dimension de goutte.

Une des conséquences de l'existence de l'énergie de surface est la différence de pression au niveau d'une interface. Cette pression, exprimée par l'équation établie par Laplace et Young en 1805, appelée également pression de courbure ou pression capillaire, correspond à la pression différentielle entre l'intérieur et l'extérieur d'une surface courbée [Laplace 1805]. Elle dépend de la tension de surface γ et des principaux rayons de courbure r_1 et r_2 . Dans le cas d'une sphère parfaite : $r_1 = r_2$.

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \Delta p = \frac{2\gamma}{r} \text{ (sphère)}. \quad (3.6)$$

3.3.1.2 Mouillage d'un liquide sur une surface idéale

Les phénomènes d'étalement de liquides sur des substrats sont également dus à la capillarité. Les liquides présentent plus ou moins d'affinité avec le substrat sur lequel ils s'étalent : certains s'étalent complètement, tandis que d'autres restent sous forme de gouttes. Le mouillage caractérise l'étalement d'un liquide sur une surface solide. La mouillabilité d'une surface correspond à sa capacité à se laisser mouiller par un liquide. Les liquides peuvent interagir avec deux types de surfaces solides : on peut distinguer les solides dits « à forte énergie de surface » et les solides dits « à faible énergie de surface » [Min 2012]. L'énergie de surface du matériau est liée à la nature même du matériau [Bikerman 1965].

Les solides comme les métaux, les verres ou les céramiques sont connus pour être des « matériaux forts », car les liaisons chimiques entre les éléments sont fortes, comme les liaisons covalentes, ioniques ou métalliques. Il faut donc une très forte énergie pour briser ces liaisons, d'où la qualification pour ces surfaces de « forte énergie ». Les liquides présentent une forte attraction pour les surfaces à « forte énergie de surface », ce qui correspond à une grande mouillabilité.

L'autre type de solide à « faible énergie de surface » comprend certains polymères ou matériaux organiques (ex : fluorocarbures ou hydrocarbures). Dans ce type de matériaux, les composants élémentaires sont principalement liés par des forces physiques, comme la liaison de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes, qui sont plus faibles que les liaisons chimiques citées précédemment. Les liquides ne mouillent que partiellement les surfaces à « faible énergie de surface ».

Le mouillage d'une surface solide par un liquide est décrit par le paramètre d'étalement S [Callies Reyssat 2007]. Pour le définir, il convient de considérer les différentes énergies de surface

γ_{SL} , γ_{SV} et γ_{LV} , liées respectivement aux interfaces solide/liquide, solide/vapeur, liquide/vapeur. Le paramètre d'étalement S compare les énergies de surface du solide « sec » et du solide « mouillé ». Il est défini par la relation suivante :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}). \quad (3.7)$$

Si ce paramètre d'étalement est positif, le liquide s'étale totalement sur la surface solide : on est en présence d'un cas de mouillage total. En revanche s'il est négatif, le mouillage est alors partiel : le liquide forme alors une goutte ayant une forme de calotte sphérique.

Au niveau des bords de la goutte posée à la surface, il existe une ligne de contact située à l'interface des trois phases solide-liquide-air, appelée ligne triple. Au point triple, la goutte présente un certain angle avec la surface, appelé angle de contact θ_e (Fig. 3.15). Cet angle de contact est le paramètre principalement utilisé pour caractériser la mouillabilité d'une surface.

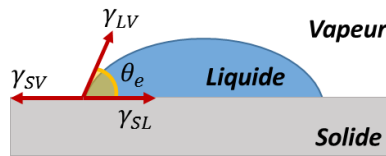


Figure 3.15: Schéma illustrant la relation d'Young d'une goutte liquide posée sur une surface solide selon un angle de contact θ_e .

Il est obtenu en équilibrant les forces de tension de surface au niveau de la ligne triple de contact, comme le montre la figure 3.16-a. A l'équilibre mécanique, la projection de ces forces sur la surface du solide donne la relation d'Young [Young 1805] :

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}. \quad (3.8)$$

Une seconde approche permet de retrouver cette relation en considérant le travail effectué lors d'un petit déplacement dx de la ligne de contact (Fig. 3.16-b).

$$\delta W = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) dx - \gamma_{LV} dx \cos \theta_e. \quad (3.9)$$

A l'équilibre, ce travail est nul et on retrouve la relation d'Young.

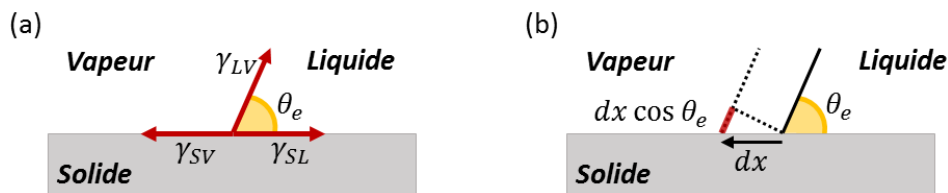


Figure 3.16: Schéma de l'angle de contact défini par (a) l'équilibre mécanique des forces de tension de surface, et par (b) la représentation du travail de ces forces dû à un déplacement dx de la ligne de contact.

De la même façon que le paramètre d'étalement S , l'angle de contact θ_e permet de décrire le mouillage d'un liquide sur une surface solide. Lorsque l'angle de contact θ_e est nul, le mouillage est total. S'il a une valeur finie non nulle, le mouillage est alors partiel, et lorsqu'il tend vers 180° on parle de mouillage quasi-nul.

Dans le cas spécifique de l'eau, si $\theta_e \leq 90^\circ$ on parle de substrat hydrophile, et pour $\theta_e \geq 90^\circ$ de substrat hydrophobe (Fig. 3.17). Lorsque la valeur de l'angle de contact dépasse les 150° , la surface est alors dite superhydrophobe.

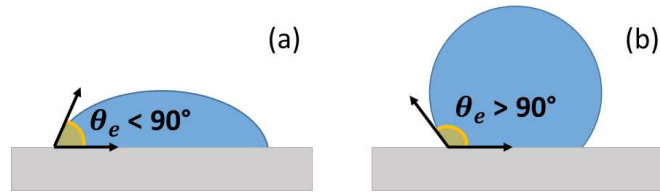


Figure 3.17: Surface hydrophile (a) et surface hydrophobe (b).

Il est également possible de caractériser le mouillage d'un liquide sur une surface solide en exprimant le travail d'adhésion du liquide sur la surface. En se basant sur l'équation d'Young (3.8), il est possible de relier le travail d'adhésion à l'angle de contact et aux énergies de surface [Bangham & Razouk 1937 ; Schrader 1995] :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta_e). \quad (3.10)$$

Lorsque l'angle de contact θ_e est faible, le travail d'adhésion du liquide sur le solide est important autrement dit il faut une énergie importante pour séparer le liquide du solide. Plus l'angle de contact est élevé, plus W_{SL} tend vers zéro. Dans le cas extrême où $\theta_e = 180^\circ$, le travail d'adhésion est nul, ce qui signifie qu'il n'y a aucun travail à fournir pour séparer liquide et solide.

3.3.2 Mouillabilité des surfaces réelles

3.3.2.1 Hystérésis de mouillage

En théorie, l'équation d'Young définit de façon unique l'angle de contact d'une goutte posée sur une surface solide, car ce solide est considéré comme étant idéal, autrement dit parfaitement lisse et de composition chimique homogène. Or expérimentalement, une surface solide possède toujours une certaine rugosité et n'a pas une composition chimique identique en tous points.

L'angle de contact sur une telle surface, qualifiée de surface réelle, n'est pas unique et a une valeur comprise entre deux valeurs extrêmes d'angle de contact. Ces angles correspondent aux valeurs maximale et minimale mesurées juste avant le déplacement de la ligne triple selon deux méthodes.

La première méthode consiste à mesurer les angles de contact juste avant le déplacement de la ligne triple, lors de l'augmentation et de la diminution du volume de goutte (Fig. 3.18-a) [Callies Reyssat 2007]. Lorsque l'on dépose une goutte d'un liquide sur une surface réelle et que l'on gonfle le volume de cette goutte, l'angle de contact augmente sans que la ligne triple ne bouge. L'angle de contact atteint une valeur maximale à partir de laquelle cette ligne de contact avance : cet angle noté θ_A , est appelé « angle d'avancée ». A l'inverse, lorsque l'on pompe le liquide de la goutte, l'angle de contact diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale θ_R . A partir de cet angle, dit « angle de reculée », la ligne triple commence à reculer.

La différence entre ces deux angles limites est appelée « hystérésis d'angle de contact », et est définie par :

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R. \quad (3.11)$$

La seconde méthode de mesure de ces angles limites d'avancée θ_A et de reculée θ_R consiste à incliner la surface et à relever les valeurs des angles d'avancée et de reculée de la goutte juste avant que la ligne triple bouge (Fig. 3.18-b). Cette méthode permet également de définir l'angle θ_S

appelé « angle de glissement » (en anglais de « *sliding angle* » ou « *roll-off angle* »), qui correspond à l'angle d'inclinaison de la surface lorsque la goutte commence à glisser [Marmur 2004 ; Nakajima et al. 2001].

Ces différents angles θ_S , θ_A et θ_R sont liés par la relation suivante, qui prédit l'angle d'inclinaison θ_S minimum à partir duquel la goutte de liquide glisse spontanément [Öner & McCarthy 2000] :

$$\sin \theta_S = \gamma_{LV} \times (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \times \frac{l_{goutte}}{m_{goutte} \times g} \quad (3.12)$$

avec γ_{LV} la tension de surface du liquide à l'interface liquide/vapeur, m_{goutte} et l_{goutte} respectivement la masse et la largeur de la gouttelette, et g l'accélération de la pesanteur.

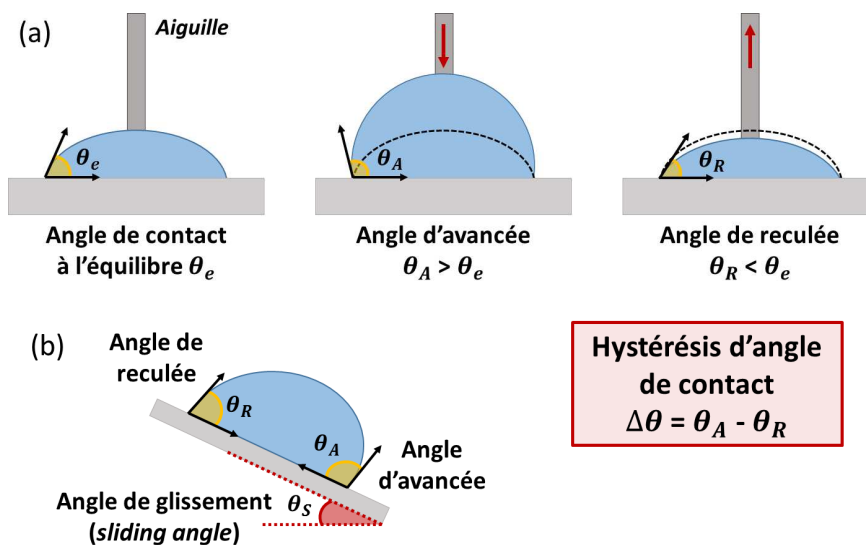


Figure 3.18: Détermination de l'hystérésis de l'angle de contact par la mesure d'angle d'avancée et de reculée juste avant que la ligne triple bouge, (a) en augmentant et diminuant le volume de la goutte et (b) en inclinant la surface jusqu'à ce que la goutte glisse.

La mesure d'angle de contact d'un liquide sur une surface réelle, et donc la caractérisation de la mouillabilité d'une surface, dépend de la manière dont la goutte de liquide est déposée et n'a pas de valeur unique. C'est pourquoi, il est important de mesurer l'hystérésis d'angle de contact pour caractériser les propriétés de mouillage d'une surface.

3.3.2.2 Mouillabilité de surfaces rugueuses

Dans leur expérience de 1964, Dettre et Johnson ont montré l'influence de la rugosité d'une surface sur sa mouillabilité. Ils ont observé que des gouttes d'eau posées sur une surface hydrophobe rugueuse présentent un comportement différent en fonction de la rugosité de surface [Dettre & Johnson 1964, 1965]. La surface est recouverte d'une cire hydrophobe, qui permet de faire évoluer la rugosité de la surface. Ils ont mesuré l'angle d'avancée et de reculée de gouttes d'eau déposées à la surface en fonction de la rugosité de la surface (Fig. 3.19). Lorsque la cire à la surface est lisse, l'angle de contact des gouttes d'eau vaut environ 105° et l'hystérésis 15° . Avec une augmentation de la rugosité, ils ont observé que l'angle d'avancée θ_A augmente tandis que l'angle de reculée θ_R diminue. L'hystérésis d'angle de contact croît alors brutalement pour

atteindre une centaine de degrés. Au-delà d'un certain seuil de rugosité, les angles θ_A et θ_R se stabilisent respectivement à 160° et 150° , et la rugosité ne semble plus jouer de rôle.

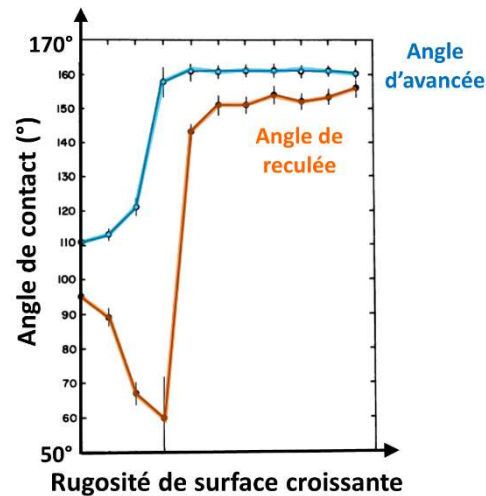


Figure 3.19: Expérience de Johnson et Dettre, montrant l'influence de la rugosité de la cire sur les valeurs des angles de contact et sur l'hystérésis [Dettre & Johnson 1964].

Cette expérience montre qu'il existe deux états de mouillage d'une surface rugueuse.

Le premier état concerne les surfaces de faibles rugosités : il est caractérisé par une grande dépendance entre la rugosité de la surface et l'hystérésis d'angle de contact. Dans ce cas, le liquide mouille complètement les aspérités de la surface rugueuse (Fig. 3.20-a).

Le second état se rapporte quant à lui aux rugosités importantes : l'hystérésis est faible et n'évolue plus avec la rugosité, et les angles d'avancée et de reculée sont d'environ 160° . Une goutte posée sur une telle surface ne repose plus que sur les sommets des rugosités et sur des poches d'air : on parle de « goutte-fakir » (Fig. 3.20-b).

Ces deux états sont décrits par les deux modèles classiques de mouillabilité, respectivement le modèle de Wenzel et le modèle de Cassie-Baxter, qui permettent d'estimer l'angle de contact d'une goutte posée sur les surfaces considérées.

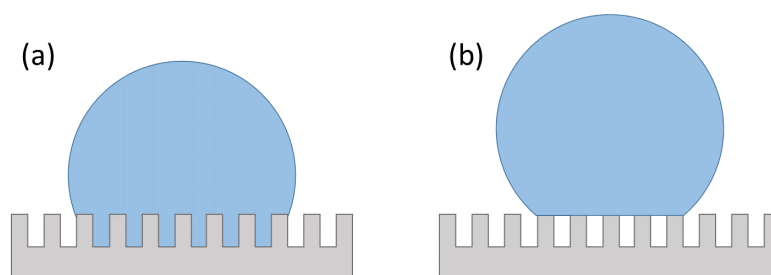


Figure 3.20: Schéma d'une goutte qui épouse la rugosité de la surface (a) et d'une goutte qui repose sur les sommets des aspérités de la surface (b).

3.3.2.3 Modèle de Wenzel

La rugosité d'une surface a une grande influence sur la mouillabilité de cette surface. En 1936, Robert N. Wenzel fut l'un des premiers à proposer un modèle prenant en compte la rugosité dans la définition de l'angle de contact d'une goutte posée sur une surface rugueuse [Wenzel 1936]. Dans son modèle, il considère que localement l'angle de contact est donné par la relation d'Young,

que la surface est chimiquement homogène et que sa rugosité est petite devant la taille des gouttes. Le liquide épouse parfaitement la surface rugueuse. Il définit alors l'angle de contact apparent θ_W sur la surface rugueuse, en fonction de l'angle θ_e donné par la relation (3.8) et de la rugosité de surface r . La rugosité r de la surface est un nombre sans dimension, défini par le rapport entre la surface réelle sur la surface apparente. La surface réelle prend en compte la topographie de la surface, tandis que la surface apparente correspond à la projection de la surface réelle sur un plan (Fig. 3.21) [Barbieri 2006 ; Callies Reyssat 2007]. La rugosité r est donc un nombre supérieur ou égal à 1 ($r = 1$ pour une surface parfaitement lisse).

$$r = \frac{S_{réelle}}{S_{apparente}}. \quad (3.13)$$

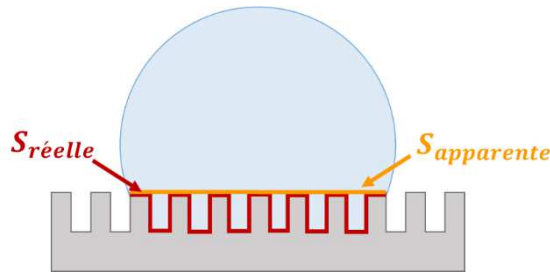


Figure 3.21: Schéma de définition de la rugosité r comme étant le rapport de la surface réelle et la surface apparente d'une goutte dans le modèle de Wenzel.

L'angle de contact apparent θ_W est alors donné par la relation suivante, dite relation de Wenzel :

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_e. \quad (3.14)$$

En exploitant cette relation, on peut remarquer que la rugosité amplifie le type de mouillage d'un liquide sur une surface rugueuse. En effet, une surface hydrophile devient plus hydrophile lorsqu'elle est rugueuse, et une surface hydrophobe voit son hydrophobie accrue lorsqu'elle est plus rugueuse.

Toutefois avec cette relation, il existe une limite mathématique sur la valeur de l'angle θ_e pour que la condition $|\cos \theta_W| \leq 1$ soit valable [Callies Reyssat 2007]. Dès lors que $r \geq |1/\cos \theta_e|$, la relation de Wenzel n'est plus vérifiée. Cela impliquerait que θ_W est égal à 180° (cas d'hydrophobie) ou à 0° (cas d'hydrophilie). Or ces conditions ne peuvent pas être obtenues expérimentalement.

3.3.2.4 Modèle de Cassie-Baxter

Dès 1944, A.B.D. Cassie et S. Baxter décrivent l'autre état de mouillage dans lequel une goutte ne repose que sur les sommets des aspérités de la surface rugueuse, piégeant ainsi des poches d'air [Cassie 1948 ; Cassie & Baxter 1944]. La goutte est donc posée sur une surface hétérogène, constituée d'un mélange de solide et d'air (Fig. 3.22).

Pour définir l'angle de contact d'une goutte sur une telle surface, il convient de considérer que la goutte repose sur une surface hétérogène faite de deux solides S_1 et S_2 , avec des fractions surfaciques respectives f_1 et f_2 . L'angle de contact apparent θ_{CB} est alors donné par la relation suivante, dite relation de Cassie-Baxter :

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \frac{\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}}{\gamma_{LV}} + f_2 \frac{\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L}}{\gamma_{LV}} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3.15)$$

où θ_1 et θ_2 correspondent aux angles de contact sur les différents solides S_1 et S_2 .

Cette relation signifie que pour déterminer l'angle de contact apparent, il faut réaliser une moyenne des cosinus des angles de contact sur les différents solides, pondérés par leur fraction de surface respective.

Dans le cas d'une surface hétérogène constituée d'air et de matière, considérons que le milieu 2 correspond à l'air. En ce qui concerne les différentes énergies de surface, cela implique que : $\gamma_{S_2V} = 0$ et $\gamma_{S_2L} = \gamma_{LV}$. Pour simplifier l'équation (3.15), notons que la somme des fractions de surface donne $f_1 + f_2 = 1$, que θ_1 correspond à l'angle de contact de Young sur la surface lisse, et notons $f_1 = \phi_S$ la fraction surfacique de solide. On obtient alors la relation suivante :

$$\cos \theta_{CB} = \phi_S (1 + \cos \theta_e) - 1. \quad (3.16)$$

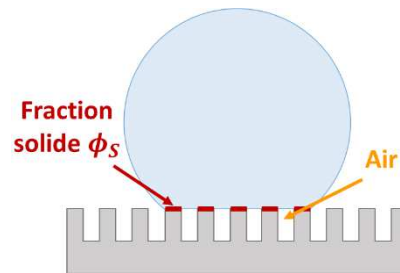


Figure 3.22: Schéma de définition des différentes fractions de surface d'une surface hétérogène considérée dans le modèle de Cassie-Baxter.

D'après cette équation, si la fraction surfacique de solide est faible, ce qui correspond à la situation où la goutte est posée sur une surface hétérogène composée de moins de solide, alors le cosinus de l'angle apparent θ_{CB} est proche de -1 ce qui signifie que θ_{CB} tend vers les 180° , et cela quelle que soit la valeur de θ_e tant que $\theta_e > 90^\circ$.

Dans cet état de Cassie-Baxter, l'hystérésis d'angle de contact est faible, et peu dépendante de la rugosité. Cela correspond au deuxième état de mouillage que l'expérience de Johnson et Dettre a mis en avant, pour des surfaces ayant une grande rugosité.

3.3.3 Vers un état de non-mouillage des surfaces

3.3.3.1 Bio-inspiration et effet lotus

La rugosité de la surface joue un rôle prépondérant dans le comportement de mouillage d'un liquide sur une surface, comme l'ont montré les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter abordés dans la partie précédente.

Pour des fortes rugosités de surface, l'angle de contact d'une goutte est très élevé ($>150^\circ$), l'hystérésis d'angle de contact faible ($5^\circ-20^\circ$) et l'angle de glissement également ($< 10^\circ-15^\circ$). Le régime de mouillage alors considéré est le régime de Cassie-Baxter. L'état de mouillage correspondant est caractéristique de la superhydrophobie, situation pour laquelle une goutte présente un minimum de contact avec la surface.

Dans la nature, de nombreuses plantes exhibent des surfaces avec de telles caractéristiques. A la surface de ces plantes, les gouttes d'eau n'adhèrent pas, restent sous forme de perle et glissent

très aisément, conférant ainsi aux feuilles des propriétés autonettoyantes. Cet effet impressionnant, appelé « effet lotus », a été observé pour la première fois par le professeur et botaniste Wilhelm Barthlott dès 1997 sur de nombreuses plantes, telles que le lotus, le nénuphar, le ginkgo biloba, le chou, etc. comme on peut le voir sur la figure 3.23 [Barthlott & Neinhuis 1997 ; Guo & Liu 2007 ; Koch et al. 2008, 2009 ; Neinhuis & Barthlott 1997 ; Patankar 2004].

Il est également observé sur de nombreuses espèces animales comme sur les plumes de canard, les ailes de papillon [Sun et al. 2009], les pattes du lézard gecko [Gao et al. 2005] ou encore les pattes de l'insecte gerris [Feng & Jiang 2006] (Fig. 3.24).

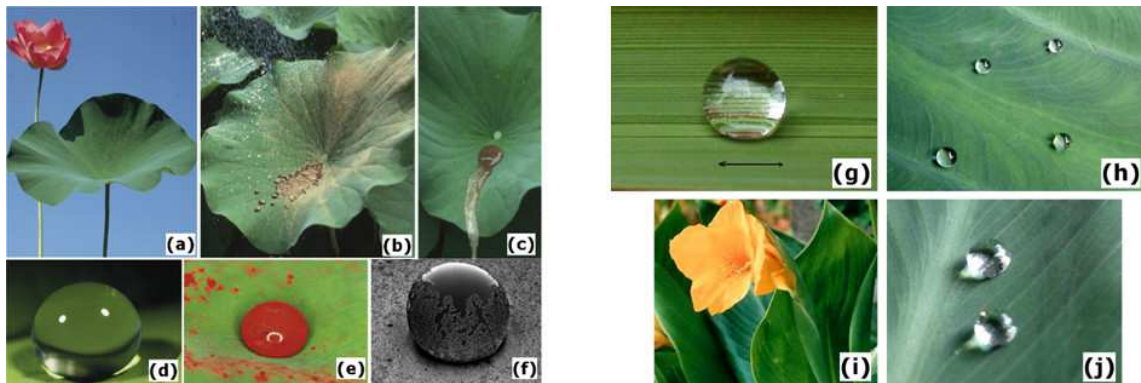


Figure 3.23: Superhydrophobie dans la nature : (a) fleur et feuille de lotus (*Nelumbo nucifera*) ; (b) feuille de lotus recouverte de terre et (c) nettoyage de la boue avec de l'eau ; (d) gouttelette d'eau gardant une forme sphérique posée sur une feuille ; (e) particules de colorant Sudan rouge synthétique piégées par une goutte d'eau sur la feuille de lotus et (f) vue MEB correspondante [Koch et al. 2009]. Gouttelette d'eau sur (g) une feuille de riz, (h) une feuille de taro, (i) plante canne d'Inde et (j) goutte d'eau sur une de ses feuilles [Guo & Liu 2007].

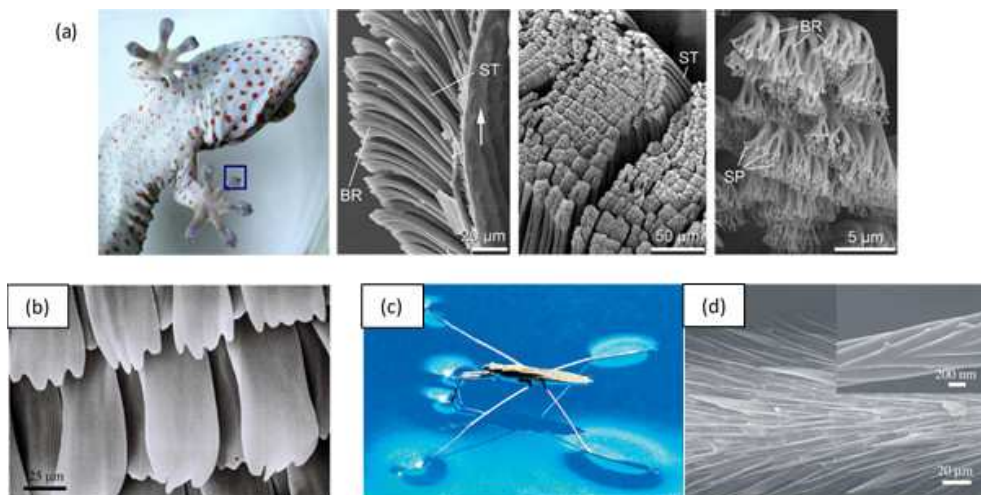


Figure 3.24: Effet lotus dans la faune : (a) lézard gecko, dont les doigts sont constitués de centaines de milliers de poils microscopiques (*setae*, ST) sur lesquels se trouvent des centaines de branches (BR), elles-mêmes se terminant par des centaines de spatulae (SP) [Gao et al. 2005]. (b) Vue MEB de la surface d'une aile de papillon (*Pontia daplidice*) [Sun et al. 2009]. (c) Gerris, insecte se déplaçant sur l'eau grâce à ses pattes recouvertes de (d) centaines de *setae* [Feng & Jiang 2006].

En se basant sur l'observation de la nature, les chercheurs de ces dernières décennies ont tenté de comprendre, de concevoir et de reproduire par bio-inspiration ce type de surfaces [Barthlott & Neinhuis 1997 ; Bhushan 2009 ; Patankar 2004 ; Yan et al. 2011]. L'analyse de ces surfaces superhydrophobes au microscope électronique à balayage (MEB) montre une topographie à

double échelle de rugosité de la surface. En effet, une première rugosité est présente sur cette surface, qui peut être plus ou moins organisée en fonction de la plante (Fig. 3.25) [Ensikat et al. 2011 ; Koch et al. 2008], de l'ordre d'une ou de plusieurs dizaines de micromètres.

A cette rugosité micrométrique se superpose une rugosité submicronique, comme les « poils » nanométriques, de 200 nm à 1 µm [Patankar 2004], que l'on peut observer sur les micro-bosses de la surface de la feuille de lotus, ou encore comme les « arêtes » qui se superposent sur les structures micrométriques des pétales de la fleur de taro (Fig. 3.25-d) [Barthlott & Neinhuis 1997].

Dans la nature, à cette double échelle de rugosité de surface, s'ajoute une couche de cire hydrophobe, pouvant être lisse ou sous forme de cristaux, qui accentue l'influence de la structuration de la surface sur la mouillabilité.

Tous ces exemples pris dans la nature montrent que le comportement d'une surface solide vis-à-vis d'un liquide est régi par sa topographie ainsi que par sa composition chimique. Sans négliger l'aspect chimique, nous considérons dans la suite l'influence de la surface de contact et de la rugosité de surface sur la mouillabilité de celle-ci.

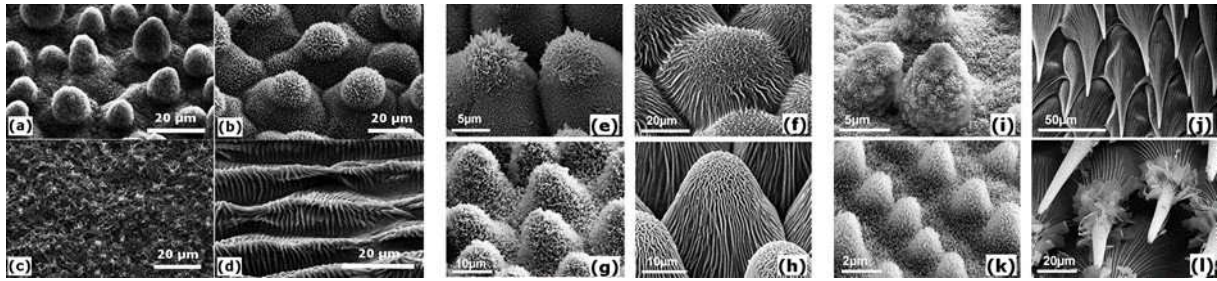


Figure 3.25: Images MEB de (a) lotus sacré, (b) euphorbe de Corse, (c) feuille de taro, (d) pétale de taro géant ou oreille d'éléphant [Barthlott & Neinhuis 1997], (e) *Colocasia esculenta*, (f) *Parodia alacriportana*, (g) *Euphorbia mysinites*, (h) *Rosa montana*, (i) *Nelumbo nucifera*, (j-l) *Sarracenia leucophylla*, (k) *Oryza sativa* [Koch et al. 2008].

3.3.3.2 Influence de la surface de contact sur la mouillabilité

Nous avons montré précédemment que la rugosité de surface est un facteur clé pour décrire la mouillabilité. Les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter décrivent deux états de mouillage bien différents. En régime de Wenzel, les gouttes d'eau épousent la rugosité de la surface, elles adhèrent au substrat. Au contraire en régime de Cassie-Baxter, les gouttes sont juste posées aux sommets des aspérités de la surface, n'adhèrent pas et peuvent facilement rouler sur cette surface.

Toutefois, une transition entre ces deux états peut se produire : une goutte peut passer d'un état de Cassie-Baxter à un état de Wenzel [Murakami et al. 2014]. Au moment où elle est déposée à la surface, elle n'est en contact qu'avec les sommets des structures, avec des poches d'air emprisonnées sous elle. Mais si la goutte n'est pas chassée de la surface, le liquide finit par remplir les anfractuosités et la goutte commence à adhérer au substrat, diminuant ainsi l'angle de contact apparent (Fig. 3.26).

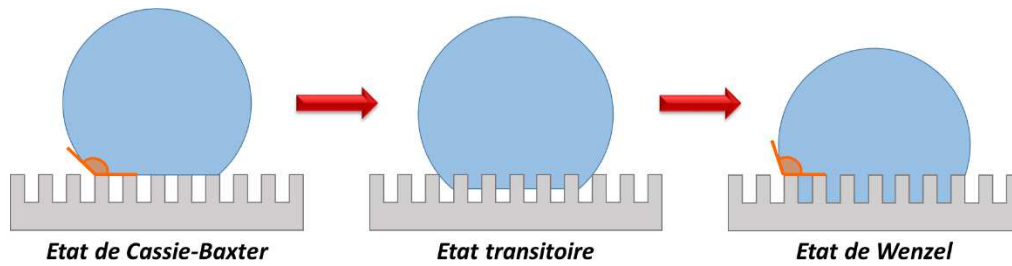


Figure 3.26: Schéma illustrant la transition du mouillage de l'état de Cassie-Baxter vers l'état de Wenzel.

L'imprégnation des gouttes a un rapport avec la topographie de la surface, que ce soit dans l'analyse du rapport de forme et de la disposition de structures micrométriques [Atthi et al. 2011 ; Barbieri et al. 2007 ; Hisler et al. 2014 ; Murakami et al. 2014] et de la double rugosité de surface [Lee & Kim 2011 ; Patankar 2004].

Les différents travaux réalisés pour le démontrer sont souvent basés sur des expérimentations de structuration de surface par des techniques de photolithographie ou de lithographie par nano-impression sur des substrats de silicium [Atthi et al. 2011 ; Barbieri et al. 2007 ; Lee & Kim 2011 ; Murakami et al. 2014] ou par des techniques de moulage de polymère [Hisler et al. 2014].

De manière générale, les structures générées sont décrites de la même façon dans ces différents travaux : les plots micrométriques générés ont une certaine largeur ou diamètre, sont espacés d'une certaine distance, pour une hauteur donnée. La forme des plots peut également être modifiée (circulaire, carrée, pentagone, hexagone, etc.) ainsi que la distribution de ces plots (en carré, hexagone ou nid d'abeilles), comme le montre la figure suivante.

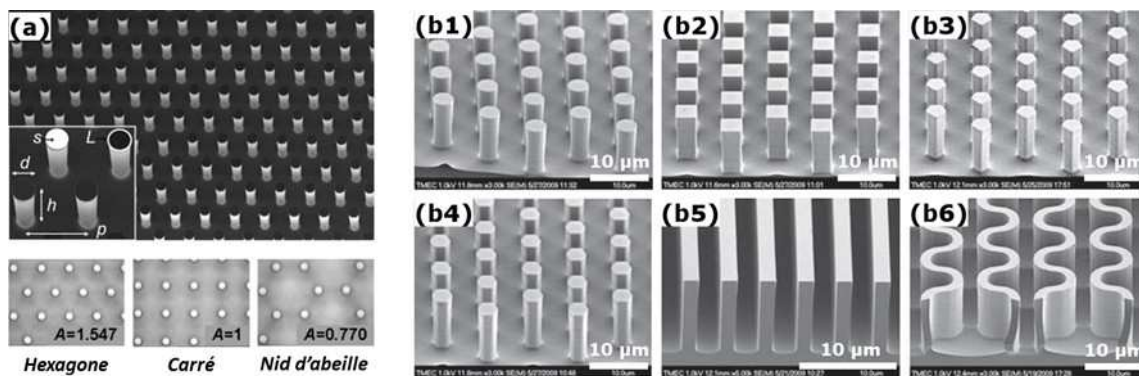


Figure 3.27: (a) Plots micrométriques créés par lithographie de diamètre d 10 μm , de hauteur h 40 μm et espacés d'une période p de 30 μm , et différentes distributions possibles de ces plots (en hexagone, en carré ou en nid d'abeille) [Barbieri et al. 2007]. Autres types de microstructures réalisées par lithographie : plots de forme (b1) circulaire, (b2) carrée, (b3) en pentagone, (b4) en hexagone, ainsi que des bandes (b5) linéaires et (b6) sinusoïdales [Atthi et al. 2011].

Les dimensions des microstructures varient d'une étude à l'autre, en fonction des méthodes de texturation de surface et du résultat à démontrer, mais globalement ces dimensions sont de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de micromètres. Pour donner un ordre d'idées, voici les différentes dimensions des structures dont font état les différents travaux sus-cités.

Dans l'article de [Barbieri et al. 2007], les plages de variations de dimensions sont de 3 à 20 μm de largeur de structure, pour des espacements de 15 à 150 μm et des hauteurs de 1 à 40 μm . De la même façon, dans une autre publication [Hisler et al. 2014], les plots peuvent avoir une largeur comprise entre 4 et 16 μm , pour une hauteur variant de 4 à 128 μm . Les structures créées par d'autres auteurs [Lee & Kim 2011] ont une hauteur et un espacement constant de 50 μm , seul le

diamètre des plots est un paramètre variable de 5 à 40 μm . Les différents types de micro-plots générés dans les travaux de Atthi *et al.* [Atthi *et al.* 2011] ont une largeur et un espacement égaux, allant de 1 à 5 μm pour une hauteur fixée à 10 μm . Dans une autre publication [Murakami *et al.* 2014], les structures cylindriques présentées ont un diamètre de 2 μm pour des hauteurs variant de 500 nm à 4 μm .

Après l'étape de microstructuration de surface, il peut y avoir une étape supplémentaire de gravure ionique [Atthi *et al.* 2011 ; Lee & Kim 2011] ou de revêtement chimique de la surface (*chemical coating*) [Barbieri *et al.* 2007 ; Murakami *et al.* 2014], qui permet d'augmenter le caractère hydrophobe de la surface. Cette étape de finition permet de créer sur le sommet des plots micrométriques une nano-rugosité, qui peut se présenter sous forme d'aiguilles de 500 nm à 1 μm de dimensions [Lee & Kim 2011].

Les principaux facteurs pour déterminer dans quel état de mouillage une surface peut se trouver sont le facteur de forme, ou « *aspect ratio* », défini comme étant le rapport de la largeur des plots sur leur hauteur, et la fraction de surface solide ϕ_s parfois appelée facteur de rugosité de surface. Il a été montré également que lorsque ce rapport de forme augmente, autrement dit quand les structures sont plus larges que hautes, l'angle de contact décroît (Fig. 3.28-A1 à A6) [Hisler *et al.* 2014]. Tant que la hauteur des structures micrométriques est supérieure à la largeur de celles-ci, la goutte d'eau reste en régime de Cassie-Baxter. Mais dès que ce rapport de dimensions s'inverse, une goutte qui reposait aux sommets des aspérités de la surface a tendance à s'empaler sur les plots. On passe alors d'un régime de Cassie-Baxter à un régime de Wenzel. En revanche, si les dimensions des structures sont augmentées de façon homothétique, ce qui correspond à un facteur de forme constant, le comportement de goutte posée sur ces surfaces est similaire malgré l'augmentation des dimensions (Fig. 3.28-B1 à B6).

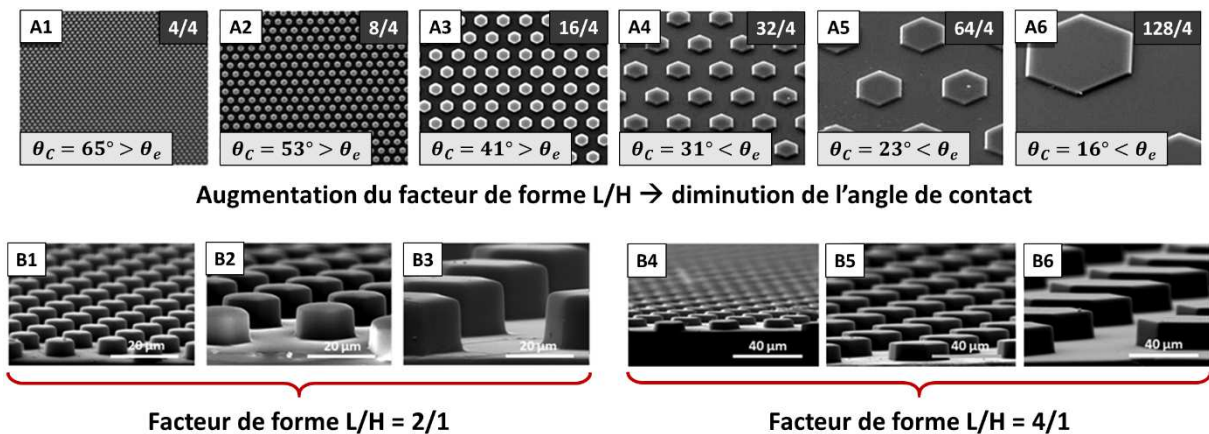


Figure 3.28: (A1-A6) Augmentation du rapport de forme, en augmentant la largeur de 4 à 128 μm pour une hauteur constante de 4 μm de plots hexagonaux, entraînant une décroissance de l'angle de contact d'une goutte ; (B1-B3 et B4-B6) exemple d'augmentations homothétiques de microstructures pour garder un facteur de forme constant [Hisler *et al.* 2014].

En ce qui concerne l'influence de la présence de la nano-rugosité qui se superpose aux structures micrométriques, on peut s'intéresser particulièrement aux travaux de C. Lee et C.J. Kim [Lee & Kim 2011]. Ils ont montré que de manière générale, le glissement d'un liquide sur une surface aux structures hiérarchisées (micro- et nano-rugosité) est plus grand que pour les micro-plots seuls (Fig. 3.29). L'angle de contact d'une goutte sur une surface à double échelle de rugosité est plus grand que sur une surface uniquement microstructurée.

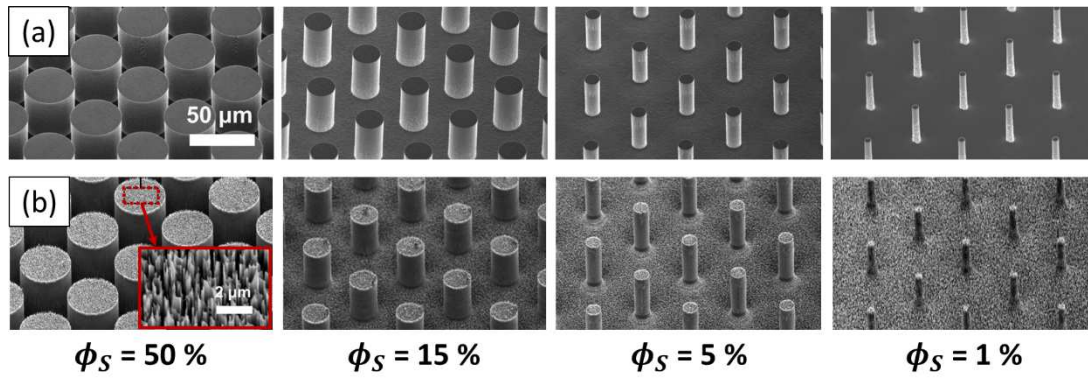


Figure 3.29: Variation de la fraction de surface solide de 50% à 1%, (a) d'une surface de silicium microstructurée par lithographie et (b) d'une surface micro- et nanostructurée par lithographie et gravure chimique [Lee & Kim 2011]. Echelle de la sous-figure (b) à 2 μm .

Toutefois, si la fraction de solide des micro-plots est trop faible ($< 10\%$), alors le fait d'ajouter la rugosité nanométrique diminue le glissement et rend ainsi la surface plus adhérente. Pour l'illustrer, il est important de prendre en compte la fraction de solide des micro-plots, notée ϕ_{micro} , et la fraction de solide de la nano-rugosité ϕ_{nano} . Pour une fraction de solide ϕ_{micro} grande, la goutte ne touche que les plus « grandes » aspérités de la rugosité nanométrique (Fig. 3.30-a). Mais plus cette fraction ϕ_{micro} (et donc plus le diamètre des micro-plots) diminue, plus les nano-rugosités sont imprégnées par le liquide (Fig. 3.30-b et c), ce qui se traduit par une longueur de glissement plus élevée.

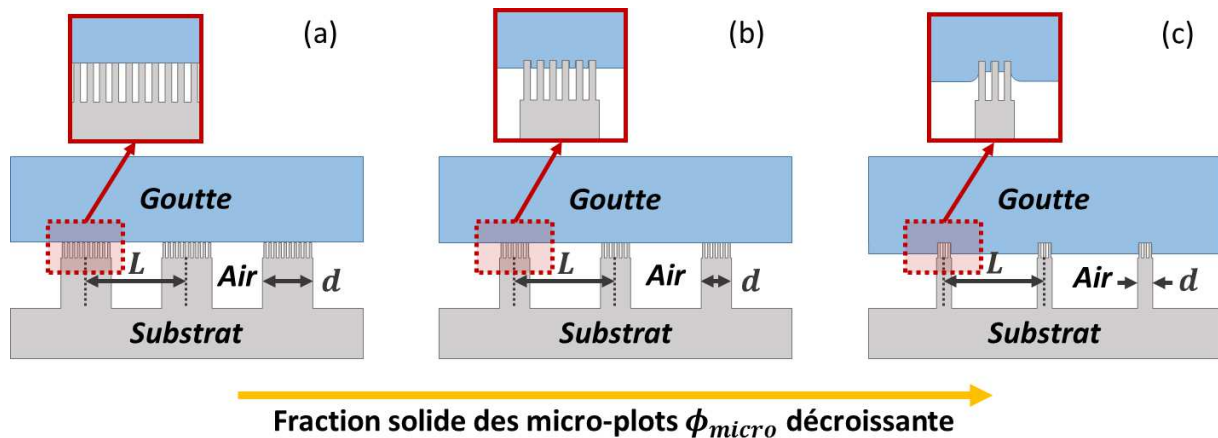


Figure 3.30: Représentation schématique de l'interface entre un liquide et une surface superhydrophobe à double échelle de rugosité (hiérarchisée micro et nano) : plus le diamètre des plots diminue, plus la goutte vient épouser les nano-rugosités des plots.

Pour résumer, pour créer une surface sur laquelle des gouttes d'eau sont en « état fakir », il est important que les structures soient plus hautes que larges et que des nano-rugosités soient superposées à ces micro-plots pour obtenir une surface aux rugosités hiérarchisées. Toutefois, il existe une limite de fraction de surface solide, à partir de laquelle la présence de la rugosité nanométrique aura pour conséquence un mouillage plus aisé de la surface.

3.3.4 Modification de la mouillabilité de surface par texturation laser

La texturation de surface d'un matériau par traitement laser permet de modifier la topographie de la surface irradiée. En fonction des conditions opératoires utilisées et des stratégies d'usinage

du matériau, il est possible de faire évoluer la rugosité de la surface de façon contrôlée. Cette rugosité a un rôle primordial sur la mouillabilité d'une surface. Parmi les premiers travaux sur ce sujet, on peut citer ceux de l'équipe grecque de V. Zorba et E. Stratakis présentant des résultats de surfaces de silicium texturées par laser femtoseconde et montrant un caractère superhydrophobe [Zorba et al. 2006, 2008]. De nombreux travaux ont été réalisés au cours de la dernière décennie sur la texturation de surface, pour modifier son comportement en mouillage, et cela avec différentes technologies laser et sur divers matériaux.

Dans la partie précédente, nous avons mis l'accent sur les surfaces superhydrophobes et sur les conditions en termes de rugosités de surface nécessaires pour atteindre cet état. En effet, nous visons des applications nécessitant ce type de propriétés de surface. Toutefois, la texturation par laser permet également de créer des surfaces qui présentent une affinité plus marquée avec les liquides.

3.3.4.1 Affinité de la surface avec les liquides améliorée par texturation laser

Pour des applications dans le domaine de la microfluidique, des piles à combustible ou encore dans le secteur biomédical pour créer des surfaces facilitant le développement cellulaire, il est intéressant d'avoir des surfaces présentant une affinité accrue avec les liquides. Dans cette partie, nous citons quelques travaux pour lesquels la texturation de surface a permis d'augmenter le mouillage d'un liquide sur la surface structurée.

L'équipe de l'Université de Rochester a mis au point un motif de surface permettant de modifier radicalement la mouillabilité d'échantillon de platine et d'or [Vorobyev & Guo 2009]. Par irradiation de l'échantillon métallique avec un laser Titane:Saphir émettant à 800 nm des impulsions de 65 fs, ils ont créé des rainures de plusieurs dizaines de micromètres de profondeur, espacées de 100 μm (Fig. 3.31-a). Sur ces rainures se trouvent également des nanostructures poreuses ainsi que de fines microstructures. Cette topographie particulière permet à des gouttes de méthanol de s'étaler et de se propager à la surface, même lorsque l'échantillon est posé verticalement. On assiste alors à une propagation du bas vers le haut de la goutte, contre la gravité (Fig. 3.31-b). La quantité de liquide pouvant être véhiculée uniquement par la force de capillarité de la surface texturée atteint les 10 μL .

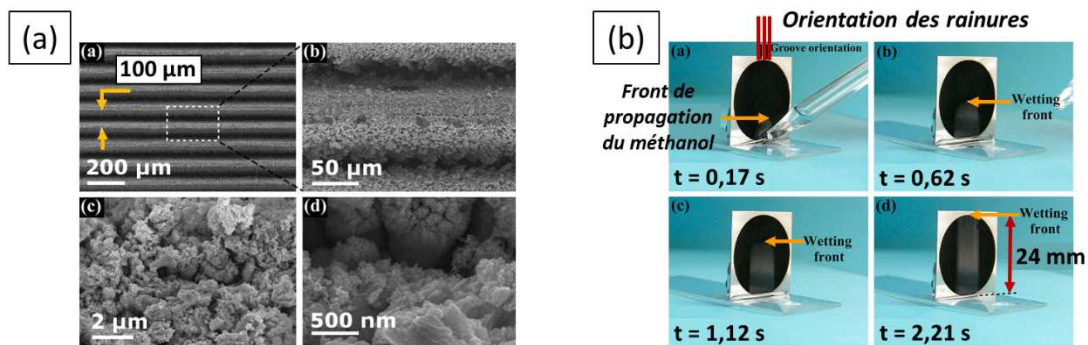


Figure 3.31: (a) Vues MEB des rainures réalisées et détail des nanostructures qui se superposent, pour obtenir (b) des surfaces de platine sur lesquelles une goutte de méthanol se propage par force de capillarité [Vorobyev & Guo 2009].

Dans leurs travaux, Bush *et al.* ont également utilisé une source impulsionnelle femtoseconde Ti:saphir pour créer des surfaces superhydrophiles de titane permettant d'améliorer le

développement de différents types de cellules sur ces surfaces. Le but de ces travaux est de réaliser des implants qui s'intègrent plus facilement dans le corps humain [Bush et al. 2011].

La topographie de ces surfaces est sous forme de pics auto-organisés de 10 μm de hauteur pour des diamètres de base d'une quinzaine de micromètres (Fig. 3.32-a). La largeur du sommet est d'environ 1 μm . Sur ces pics se superposent des crêtes nanométriques de 250 nm de large (Fig. 3.32-b).

Les échantillons de titane ainsi texturés présentent un caractère superhydrophile durable dans le temps, pour lequel il est impossible de mesurer un angle de contact, même au bout d'un stockage de plusieurs semaines à l'air libre.

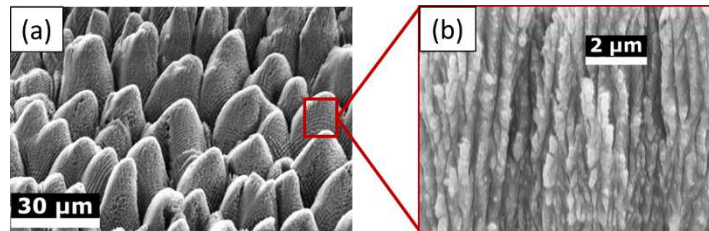


Figure 3.32: Vues MEB de titane irradié par des impulsions femtosecondes : auto-organisation de la surface sous forme de (a) micro-pics sur lesquels se trouvent (b) des structures nanométriques [Bush et al. 2011].

La microstructuration sous forme de pics n'est pas la seule topographie permettant d'obtenir des surfaces hydrophiles. Cunha *et al.* ont mis au point différents types de surfaces structurées par texturation avec un laser femtoseconde à fibre [Cunha et al. 2013]. Ils ont irradié des échantillons d'alliage de titane grade 5 (Ti-6Al-4V) sous faible fluence, de 0,2 à 0,6 J/cm^2 . En faisant varier la vitesse de balayage de leur faisceau, de 0,01 à 0,8 mm/s à un taux de répétition de 50 Hz, ils ont pu obtenir les surfaces suivantes.

Pour les fluences les plus faibles, ils ont obtenu des structures périodiques nanométriques, de type *ripples*, d'environ 800 nm de période (Fig. 3.33-a). Ils ont également irradié la surface deux fois pour obtenir des structures sous forme de nano-pics avec un sommet hémisphérique (Fig. 3.33-b). Enfin, pour des fluences plus élevées, ils ont obtenu deux types de microstructures : des micro-colonnes de 5 à 10 μm de large pour une hauteur d'environ 4,5 μm (Fig. 3.33-c) réparties de façon homogène sur la surface et sur lesquelles se superpose une nano-rugosité, et des micro-colonnes beaucoup plus larges de 30 à 50 μm et de plus de 30 μm de haut (Fig. 3.33-d).

Chaque type de surface structurée voit son angle de contact avec une goutte d'eau diminuer. La diminution la plus importante concerne la surface aux micro-colonnes (d), jusqu'à 24° d'angle de contact, tandis que les surfaces nanostructurées (a) et (b) se situent respectivement aux alentours de 45° et 55°. Seule la surface avec les micro-colonnes réparties présente une légère augmentation de l'angle de contact par rapport à la surface non texturée : sa valeur passe de 68° à 76°.

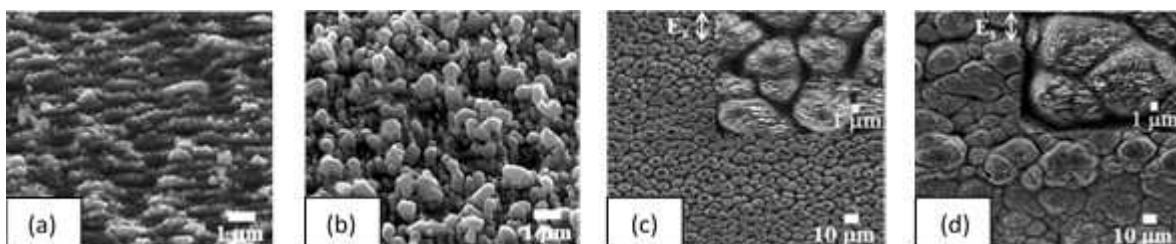


Figure 3.33: Différentes structures obtenues par texturation de titane grade 5 : (a) nanostructures de type *ripples*, (b) nano-pics, (c) et (d) micro-colonnes [Cunha et al. 2013].

Pour citer un dernier exemple de surface rendue hydrophile, regardons les travaux réalisés par Razi *et al.* sur la texturation de titane et d'acier inoxydable sous irradiation avec un laser nanoseconde Nd:YAG [Razi *et al.* 2015a]. Les structures obtenues ont la forme de colonnes micrométriques, dues à une fusion et solidification du matériau (Fig. 3.34). Contrairement aux différents travaux présentés précédemment en régime femtoseconde, on peut remarquer qu'il n'y a pas de rugosité nanométrique superposée à ces micro-colonnes.

Concernant la mouillabilité des différentes surfaces obtenues, la présence des microstructures diminue fortement l'angle de contact de goutte d'eau. On passe d'une valeur d'environ 70° pour les matériaux non texturés à des valeurs comprises entre 20° et 50° .

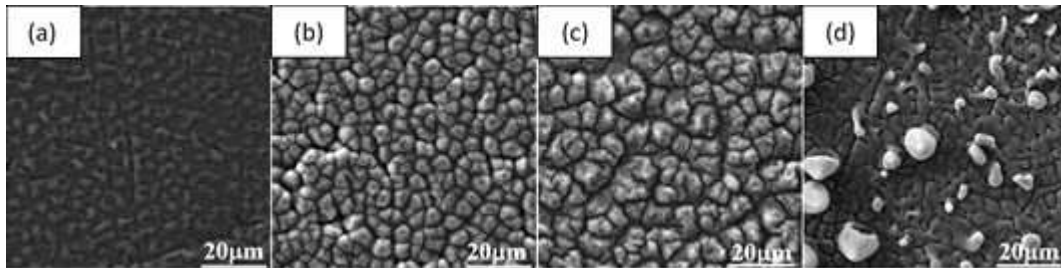


Figure 3.34: Types de microstructures obtenues par irradiation d'acier inoxydable avec un laser nanoseconde doublé pour différentes fluences : (a) $0,1 \text{ J/cm}^2$, (b) $0,2 \text{ J/cm}^2$, (c) $0,6 \text{ J/cm}^2$ et (d) $1,1 \text{ J/cm}^2$ [Razi *et al.* 2015a].

Nous venons de citer quelques travaux de texturation de surface par laser, dont le but consistait à améliorer le mouillage des surfaces de matériaux métalliques. Passons à présent à ce qui constitue l'objectif principal de cette thèse : l'obtention de surfaces superhydrophobes après irradiation laser.

3.3.4.2 Surfaces rendues hydrophobes voire superhydrophobes par texturation laser

Dans le premier chapitre, nous avons abordé les différentes stratégies d'usinage d'un matériau pour créer une topographie micro- et nanostructurée. Une de ces stratégies consiste à irradier le matériau qui s'auto-organise sous l'irradiation du faisceau laser, et l'autre consiste à utiliser le faisceau laser pour suivre un motif particulier pour usiner les structures.

Microstructuration de la surface par auto-organisation du matériau

Dans la plupart des travaux sur la microstructuration laser de surfaces par auto-organisation de la matière, dans le but de leur conférer des propriétés hydrophobes voire superhydrophobes, les sources laser utilisées sont des lasers Titane:Saphir [Bizi-Bandoki *et al.* 2011, 2013b ; Kietzig *et al.* 2009 ; Moradi *et al.* 2013 ; Nayak *et al.* 2013 ; Wu *et al.* 2009, 2011]. Les sources utilisées émettent des impulsions à une longueur d'onde de 800 nm, d'une durée généralement inférieure à 150 fs pour des énergies maximales de quelques millijoules à des taux de répétition de 1 ou 5 kHz. Un autre type de source laser a également été utilisé dans les travaux de Kam *et al.* : il s'agit d'un système laser impulsif à fibre femtoseconde, émettant dans le proche infra-rouge (1043 nm) des impulsions de 490 fs à des fréquences de 500-1000 kHz [Kam *et al.* 2012].

Pour diminuer le mouillage des surfaces par un liquide, une topographie sous forme de structures micrométriques sur lesquelles peut se superposer une rugosité nanométrique est attendue. Deux

types de microstructures auto-organisées ont été mis en avant dans les travaux de texturation de surface par laser.

Le premier est constitué de structures périodiques micrométriques, de type *coarse ripples*, de largeur comprise entre 2,5 et 3,5 μm pour une hauteur d'environ 1 μm , recouverts de *ripples* nanométriques de 600 nm de période (Fig. 3.35).

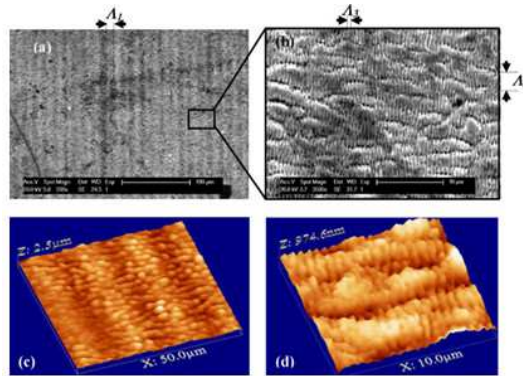


Figure 3.35: Echantillon d'acier inoxydable texturé présentant une rugosité micrométrique de type *coarse ripples*, pour laquelle un angle de contact de $124,6^\circ$ est mesuré [Bizi-Bandoki et al. 2011].

En ce qui concerne les performances de ces surfaces microstructurées en termes d'hydrophobie, les structures périodiques de type *coarse ripples* permettent d'augmenter l'angle de contact des surfaces métalliques texturées de $75-80^\circ$ (état de surface initial) à des valeurs finales de $125-140^\circ$, soit une augmentation de $50-60^\circ$ [Bizi-Bandoki et al. 2011, 2013b]. Néanmoins, ces surfaces ne sont pas considérées comme étant superhydrophobes, et les gouttes posées sont en état de Wenzel.

Le deuxième type de structures micrométriques pouvant être obtenues se présente sous la forme de micro-pics, ayant une largeur de 3 à 45 μm et une hauteur de 5 à 35 μm , sur lesquels se trouvent également une nano-rugosité (Fig. 3.36). Les dimensions de ces micro-pics varient en fonction des paramètres opératoires utilisés : elles augmentent avec une fluence et un recouvrement croissant [Kam et al. 2012 ; Kietzig et al. 2009 ; Nayak et al. 2013 ; Wu et al. 2009, 2011].

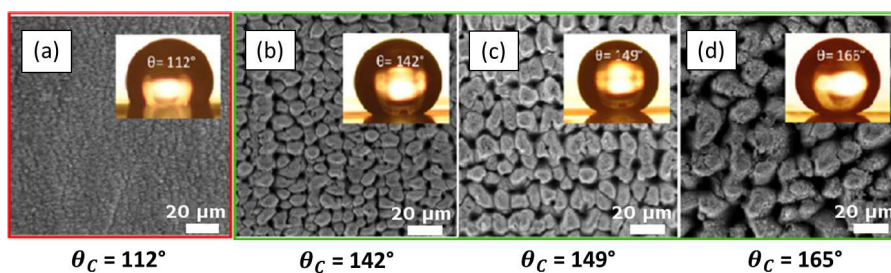


Figure 3.36: Augmentation de l'angle de contact suivant l'évolution de la topographie de la surface en fonction des conditions opératoires : (a) $1,5 \text{ J/cm}^2$ et 120 impulsions/spot, (b) 16 J/cm^2 et 65 impulsions/spot, (c) $19,8 \text{ J/cm}^2$ et 80 impulsions/spot, (d) $38,2 \text{ J/cm}^2$ et 120 impulsions/spot [Moradi et al. 2013].

Ces surfaces recouvertes de pics micrométriques voient leur angle de contact atteindre et même souvent dépasser la valeur seuil de 150° , ce qui les caractérise comme étant superhydrophobes. Cela montre effectivement que pour atteindre un état de quasi non-mouillage des surfaces, une topographie à double échelle de rugosité de dimensions micrométriques supérieures à plusieurs microns est nécessaire. Les gouttes d'eau posées sur ce type de surface ne reposent qu'aux sommets de micro-pics, ce qui caractérise un état de Cassie-Baxter.

Structures générées par ablations successives suivant un motif particulier

Au chapitre 1, nous avons vu différentes modifications de topographies de surface qu'il est possible d'obtenir par ablations successives suivant un motif particulier. En fonction des différents types de sources laser impulsives nano-, pico- et femtoseconde, nous avons pu lister les conditions opératoires utilisées pour réaliser la structuration de la surface.

En régime nanoseconde, nous avons cité les travaux de Ta *et al.* concernant la texturation de surface de laiton sous forme de rainures micrométriques, et les travaux de Tang *et al.* montrant des surfaces de laiton recouvertes de pics micrométriques de 20 μm sur lesquels des nano-protrusions de plusieurs centaines de nanomètres sont superposées [Ta *et al.* 2015 ; Tang 2011]. Dans ces travaux, l'évolution temporelle de la mouillabilité des surfaces texturées y est constatée et étudiée. En effet, juste après la texturation laser, la valeur de l'angle de contact à la surface chute pour être d'à peine une dizaine de degrés. Puis au bout d'une période d'une quinzaine de jours, cette valeur augmente pour dépasser les 150° et atteindre même les 161° (Fig. 3.37). Cette évolution est remarquée dans de nombreux travaux, et nous donnons quelques éléments d'explication tirés de l'état de l'art dans la partie 3.3.4.3 suivante.

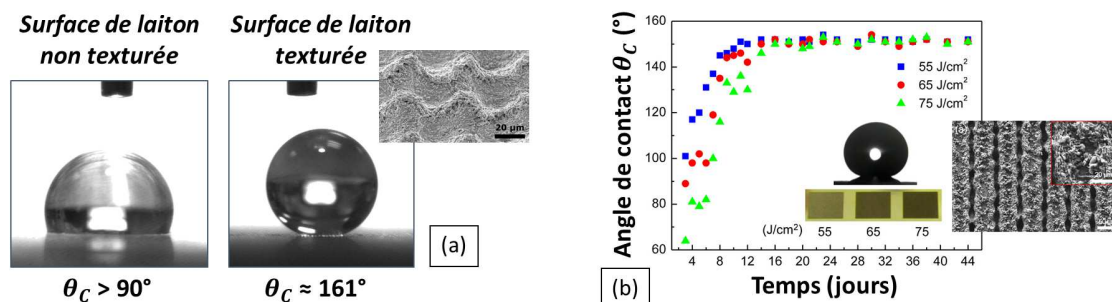


Figure 3.37: (a) Surface de laiton rendue superhydrophobe par création de micro-pics réalisés par ablation avec une source laser nanoseconde [Tang 2011]. (b) Evolution temporelle de la mouillabilité d'une surface de laiton texturée de rainures micrométriques [Ta *et al.* 2015].

Les travaux de texturation de surface par laser en régime picoseconde présentent quant à eux des surfaces métalliques sur lesquelles sont usinées des microstructures sous forme de collines, recouvertes de nanostructures périodiques de type *ripples* [Noh *et al.* 2010 ; Römer *et al.* 2009]. Cette topographie à double échelle de rugosité permet de réduire drastiquement le mouillage de ces surfaces par des gouttes d'eau, en mettant en avant des angles de contact supérieurs à 155-160°. Outre le fait d'être superhydrophobe, Römer *et al.* montrent que la surface qu'ils ont réalisée présente la particularité de réduire considérablement la formation de givre en cas de pluie verglaçante (Fig. 3.38).

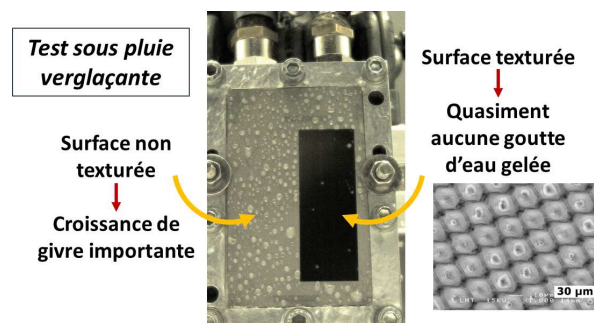


Figure 3.38: Surface d'acier inoxydable soumise à une pluie verglaçante : sur la partie microstructurée par laser (noire) ne se trouve quasiment aucune gouttelette d'eau gelée [Römer *et al.* 2009].

Enfin, nous avons présenté trois types de surfaces texturées en régime femtoseconde [Ahmed & Kietzig 2016 ; Martínez-Calderon et al. 2016 ; Vorobyev & Guo 2015]. Ces travaux montrent des applications exploitant la particularité des surfaces superhydrophobes obtenues.

L'équipe espagnole de Martínez-Calderon *et al.* a démontré l'importance de la rugosité nanométrique qui se superpose à la microstructuration de la surface. Ainsi des microstructures sont réalisées par ablations successives suivant un motif de lignes parallèles ou de grilles carrées, plus ou moins espacées. Puis une seconde étape permet de générer au sommet de ces structures des *ripples* nanométriques. L'analyse de la mouillabilité de ces surfaces a montré que l'angle de contact de gouttes d'eau diminue de 70-80° avec une distance croissante entre les structures, et que la présence de la rugosité nanométrique permet d'augmenter l'angle de contact de 10-15° pour atteindre des valeurs maximales de plus de 155° (Fig. 3.39).

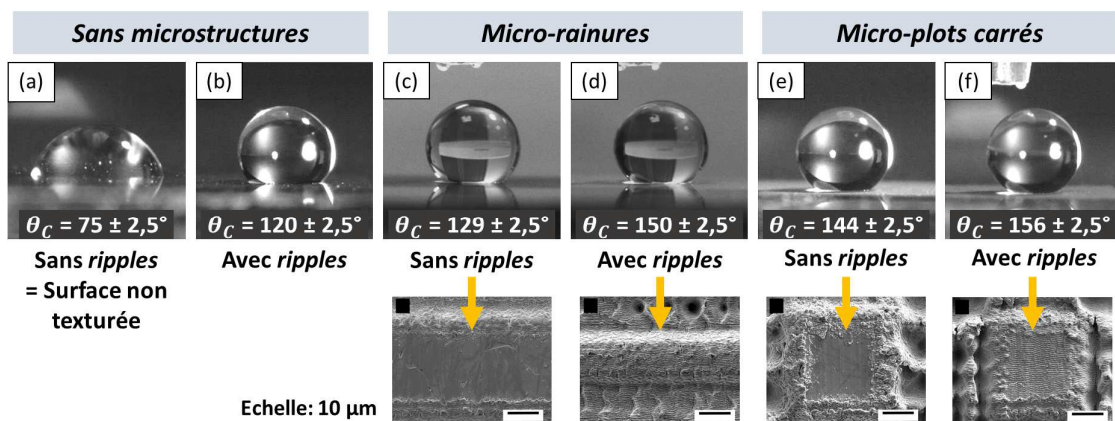


Figure 3.39: Gouttelettes d'eau de 3,5 µL de volume déposées sur différents types de surfaces : (a) surface non texturée, (b) surface non microstructurée mais recouverte de *ripples*, surface texturée suivant un motif de lignes espacées de 30 µm (c) sans et (d) avec *ripples*, surface texturée selon un motif carré (e) sans et (f) avec *ripples*. La présence de la nano-rugosité des ripples augmente significativement l'angle de contact quelle que soit la microstructuration [Martínez-Calderon et al. 2016].

Les travaux de Kietzig *et al.* présentent quant à eux des structures de surfaces obtenues par ablations successives sur du cuivre. Les surfaces ainsi texturées ont une topographie à multi-échelle de rugosité, permettant d'atteindre des valeurs d'angle de contact allant jusqu'à 162°. Ils ont également pu observer que ces surfaces superhydrophobes réduisent considérablement les effets de traîne.

Les surfaces texturées obtenues par Vorobyev et Guo se présentent sous la forme de larges rainures, de plus de 75 µm de profondeur et espacées de 100 µm, recouvertes de nanostructures. Elles exhibent non seulement un aspect noir et mat, abordé en partie 3.2.2 de ce chapitre, mais surtout un caractère superhydrophobe très prononcé avec un angle de contact de 158°. Ainsi grâce aux propriétés de cette surface, il devient possible d'évacuer des poussières macroscopiques déposées sur ces surfaces rien qu'en laissant tomber des gouttes d'eau dessus, et de plus la surface reste totalement sèche (Fig. 3.40).

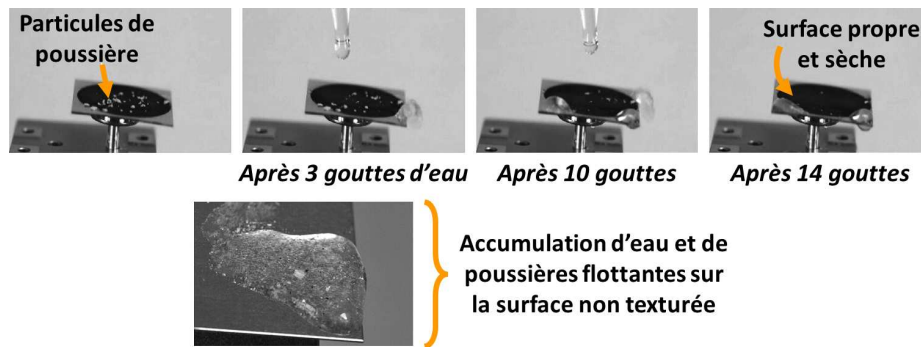


Figure 3.40: Photographies montrant une surface texturée de platine qui peut s'auto-nettoyer : au départ elle est recouverte de particules de poussière puis après avoir versé plusieurs gouttes d'eau, les particules sont évacuées de la surface inclinée de 8°. La surface est alors propre et sèche, en comparaison avec la surface non texturée recouverte d'eau et de poussières flottantes [Vorobyev & Guo 2015].

Parmi les travaux récents de texturation de surfaces superhydrophobes par irradiation laser présentés ci-dessus, certains ont mis en avant une évolution temporelle de la mouillabilité des surfaces structurées.

3.3.4.3 Evolution temporelle de la mouillabilité des surfaces texturées par laser

Les premiers à avoir constaté l'évolution temporelle de la mouillabilité de surfaces métalliques initialement lisses texturées par laser femtoseconde sont A.-M. Kietzig et son équipe [Kietzig et al. 2009]. Ils ont en effet mesuré l'angle de contact de goutte d'eau à la surface de différents alliages, irradiés à différentes fluences, faisant ainsi varier la topographie des échantillons.

Initialement, l'angle de contact des métaux a une valeur qui se situe aux environs de 70-80°, en fonction de la rugosité initiale de l'échantillon. Juste après l'irradiation laser, l'angle de contact des échantillons texturés voit leur valeur chuter jusqu'à atteindre la vingtaine de degrés. Puis cet angle augmente, selon une loi de croissance exponentielle, pour se stabiliser vers une valeur finale à l'équilibre, au bout d'une dizaine de jours (Fig. 3.41). Cette évolution temporelle de l'angle de contact est ainsi mise en équation dans [Kietzig et al. 2011a] sous la forme suivante :

$$\theta/\theta_{eq} = 1 - e^{-t/K} \quad (3.17)$$

avec θ_{eq} la valeur de l'angle de contact à l'équilibre, soit la valeur maximale vers laquelle les mesures convergent, et K une constante de temps, qui correspond à l'instant t où l'angle de contact vaudra 63,2% de la valeur maximale ($1 - e^{-1} = 0,632$).

Cette tendance d'évolution a également été remarquée par d'autres auteurs [Razi et al. 2015b ; Tang 2011], qui montrent des résultats similaires sur différents matériaux et en utilisant des sources impulsives nanosecondes.

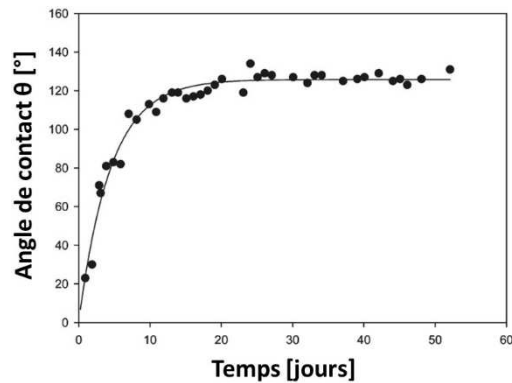


Figure 3.41: Courbes d'évolution temporelle de la mouillabilité de surfaces texturées par mesures d'angle de contact : (a) évolution de l'angle de contact d'une surface d'acier inoxydable texturée avec un laser femtoseconde et courbe de croissance exponentielle associée [Kietzig et al. 2009].

Nous avons précédemment mis en relation la mouillabilité d'une surface avec sa rugosité, lors de la présentation des modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter. Or la topographie de la surface n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour caractériser le mouillage d'un liquide sur une telle surface. En effet, la structuration de la surface est définie et stable dès l'étape de texturation laser : les micro- et nanostructures présentes sur la surface n'évoluent pas dans le temps.

Des analyses de la composition chimique des surfaces texturées ont montré que l'évolution temporelle de la mouillabilité coïncide avec une évolution des éléments chimiques présents en surface au cours du temps. Cette évolution n'est encore pas parfaitement définie et les résultats sont plutôt empiriques. Toutefois, il semble que les éléments chimiques responsables de cette évolution de composition soient l'oxygène et le carbone, comme l'ont montré des analyses chimiques par spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*, EDS) [Razi et al. 2015b ; Tang 2011], ou par spectrométrie photo-électronique (*X-ray Photoelectron Spectrometry*, XPS) [Bizi-Bandoki et al. 2013b ; Kietzig et al. 2009]. Il découle de ces analyses chimiques que l'environnement de stockage, dans lequel l'échantillon texturé séjourne, joue également un rôle important [Kietzig et al. 2009, 2014 ; Lehr et al. 2014 ; Zuhlke et al. 2015].

Pour des échantillons laissés à l'air libre, des analyses EDS ont montré que les surfaces texturées avaient une concentration en oxygène plus importante que le matériau initial. Cela signifie donc qu'une couche d'oxydation se serait créée à la surface au cours du temps [Tang 2011].

En ce qui concerne l'influence de l'élément carbone, il existe deux explications différentes. La première, décrite par A.-M. Kietzig *et al.* dans [Kietzig et al. 2009, 2011a], se base sur l'hypothèse que la réaction de décomposition du dioxyde de carbone, de l'air ambiant, sur une surface recouverte d'oxyde métallique serait à l'origine du changement de comportement en mouillage d'une surface.

En effet, en science des matériaux, il est connu que les métaux créent une couche d'oxyde lorsqu'ils sont exposés à l'air, et que cet oxyde métallique est responsable de la nature hydrophile du matériau dans une certaine mesure. Il est également connu que les surfaces avec une couche d'oxyde métallique sont plus facilement contaminées par des composés organiques, donc comportant du carbone, qui ont la propriété d'être hydrophobes. Les résultats d'analyses XPS montrant que le taux d'élément carbone détecté en surface augmente pour les surfaces de titane ou d'acier inoxydable texturées par laser, ce qui semble valider l'hypothèse émise [Kietzig et al. 2009].

Une seconde explication sur l'influence du carbone dans l'évolution de la mouillabilité est faite par d'autres auteurs [Bizi-Bandoki et al. 2013b]. Contrairement aux résultats précédents, leurs analyses XPS montrent une diminution du taux de carbone à la surface d'échantillon d'acier inoxydable après texturation laser. De plus, ils ont pu observer la disparition de molécules d'eau présentes à la surface, après l'irradiation laser. Ils suggèrent alors que ces molécules étaient présentes sous forme de film fin avant texturation, et que sans la présence de celles-ci, la surface devient moins polaire. Cette diminution de la polarité de surface pourrait contribuer à l'hydrophobie observée, même si cela ne l'explique pas entièrement.

Bien que ces analyses chimiques ne puissent pas expliquer de manière définie et définitive l'évolution de la mouillabilité d'une surface texturée par laser, on peut se mettre d'accord sur le fait que la superhydrophobie constatée est due à une combinaison entre la structuration hiérarchisée (micro et nano) de la surface et sa composition chimique.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé deux des fonctions de surface que l'on peut obtenir par texturation de surface de matériaux métalliques, par des lasers impulsionsnels.

Nous avons tout d'abord vu qu'il était possible de modifier l'aspect visuel de la surface, en créant une rugosité contrôlée. Dans les cas où la surface du matériau est recouverte de structures nanométriques périodiques et auto-organisées, elle présente alors un caractère gonio-apparent et permet de donner un effet diffractif coloré. Lorsque la rugosité de la surface augmente, ce qui revient à obtenir des structures aux dimensions micrométriques, la surface peut se comporter en absorbeur de lumière et avoir alors un aspect noir et mat.

La texturation de surface permet également de modifier et de contrôler la mouillabilité de l'échantillon irradié. Des surfaces métalliques peuvent être rendues superhydrophobes par texturation laser, ce qui revient à obtenir un état de quasi non-mouillage de la surface, semblable à l'effet lotus observé dans la nature. Nous avons pour cela rappelé les bases de la théorie de la mouillabilité, puis fait le lien entre le mouillage d'un liquide et la topographie de la surface.

Nous avons ainsi pu voir que pour créer des surfaces superhydrophobes, plusieurs conditions sont requises. La surface doit comporter une rugosité à différentes échelles : une topographie micrométrique, qui peut se présenter sous forme de pics ou de rainures, sur laquelle se superpose une rugosité nanométrique. Il faut également qu'au niveau des dimensions des microstructures, un certain facteur d'échelle soit respecté pour avoir des structures suffisamment hautes et assez rapprochées. En effet, cela permet de créer une surface composite, faite du solide et d'air emprisonné entre les structures, qui permet aux gouttes d'eau d'être posées uniquement aux sommets des aspérités.

En ce qui concerne la texturation de matériaux métalliques par laser, nous avons cité différents résultats de surfaces montrant une affinité plus marquée pour les liquides ou au contraire qui repoussent les gouttes d'eau déposées. Comme pour la modification de l'aspect visuel de la surface, les dimensions des structures jouent un rôle important dans la mouillabilité des surfaces structurées. Toutefois, la topographie de la surface n'est pas le seul facteur qui entre en compte : la chimie de surface est également un paramètre-clé qui permet contrôler la mouillabilité.

Les différents travaux cités au cours de ce chapitre concernant l'obtention de surfaces superhydrophobes, par texturation en utilisant une source laser impulsionnelle femtoseconde, relatent l'utilisation d'une source laser Titane:Saphir. Or dans le cadre de cette thèse, la source laser disponible possède des caractéristiques intrinsèques différentes, qui laissent espérer des performances améliorées en termes de rapidité d'usinage.

Le chapitre suivant, est consacré aux différents équipements expérimentaux utilisés pour réaliser la texturation de surfaces métalliques, dans le but de les rendre superhydrophobes.

PARTIE II – Expériences et résultats

Chapitre 4.

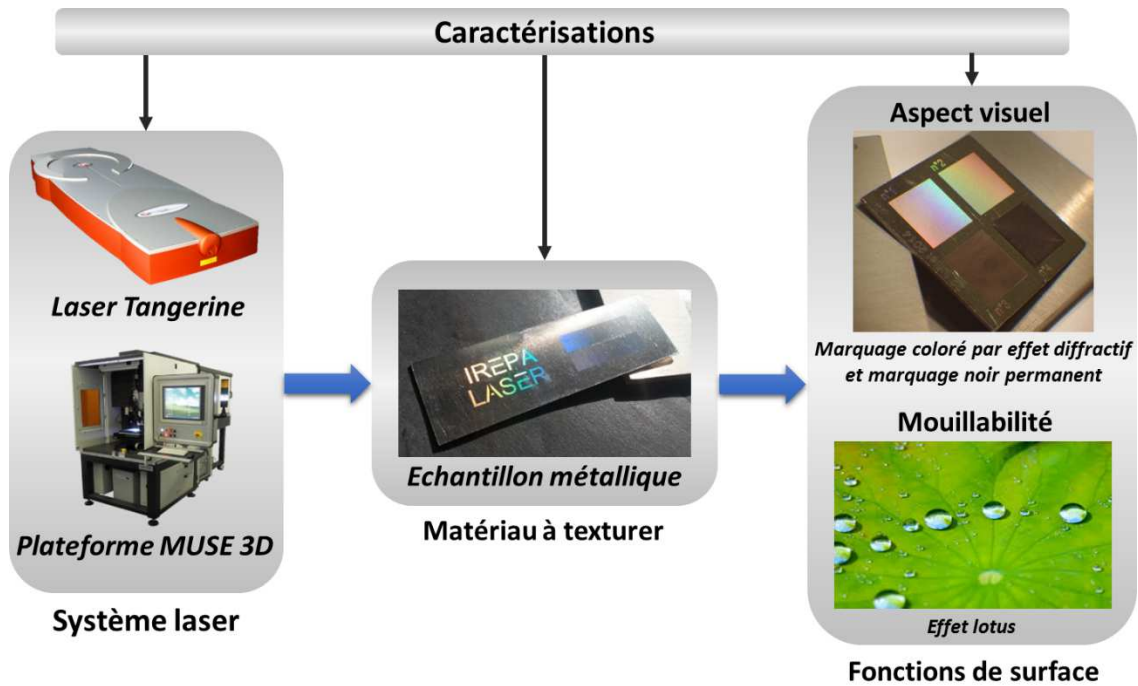
Démarches expérimentales : de la source laser à la caractérisation des surfaces texturées

Sommaire

4.1	INTRODUCTION	70
4.2	UTILISATION D'UN SYSTEME LASER A VISEE INDUSTRIELLE	71
4.2.1	Le laser à fibre dopée Ytterbium	71
4.2.2	La plateforme de micro-usinage.....	74
4.3	CHOIX ET PREPARATION DU MATERIAU UTILISE.....	76
4.3.1	Alliage d'acier inoxydable 316L.....	76
4.3.2	Préparation et caractérisation des échantillons.....	77
4.4	APPAREILS ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	77
4.4.1	Caractérisation du faisceau laser utilisé	77
4.4.2	Caractérisation topographique des surfaces.....	81
4.4.3	Caractérisation de la mouillabilité des surfaces	82
4.4.4	Caractérisation de la composition chimique des surfaces.....	86
4.5	CONCLUSION.....	88

4.1 Introduction

Ce quatrième chapitre est consacré à l'environnement expérimental de notre travail : la source laser, le matériau à texturer, et les outils de caractérisation. Le laser est un laser à fibre dopée Ytterbium, intégré dans une machine de micro-usinage. Le matériau considéré est un acier inoxydable ou un alliage de titane. Les modifications visées portent sur les changements d'aspect ou la modification de la mouillabilité de la surface. Diverses techniques de caractérisation du faisceau laser utilisé et des échantillons microstructurés ont été mises en œuvre.



4.2 Utilisation d'un système laser à visée industrielle

4.2.1 Le laser à fibre dopée Ytterbium

La source laser utilisée pour mener à bien les expérimentations est le modèle Tangerine développé par la société Amplitude Systèmes (Bordeaux, France). C'est un laser impulsif à fibre dopée à l'Ytterbium et pompé par diode. Il délivre des impulsions allant de 300 femtosecondes à 10 picosecondes, dans le proche infrarouge (IR) à la longueur d'onde centrale de 1030 nm. La puissance moyenne maximale en sortie de source est de 30 W, ce qui donne une énergie maximale par impulsion de 150 μ J, à des taux de répétition pouvant atteindre les 2 MHz.



Figure 4.1: Modèle Tangerine, système laser à fibre dopée Ytterbium, développé par Amplitude Systèmes.

4.2.1.1 Principe de génération des impulsions laser ultra-brèves

Pour générer les impulsions laser ultra-courtes, le laser Tangerine utilise une technologie à fibre d'amplification à dérive de fréquence (*Fiber Chirped Pulse Amplification, FCPA*). Cette technique consiste à étirer temporellement les impulsions (étireur), puis à augmenter l'énergie de ces impulsions (milieu amplificateur) pour ensuite compresser les impulsions et leur rendre leur durée initiale (compresseur) [Zaouter et al. 2013 ; Zhou et al. 2007]. L'amplification d'impulsions

ultra-courtes à des puissances-crêtes élevées nécessite la conception de fibre et amplificateur innovants. L'architecture du système laser pour la génération de ces impulsions femtosecondes est celle illustrée par la figure suivante [Lopez et al. 2013].

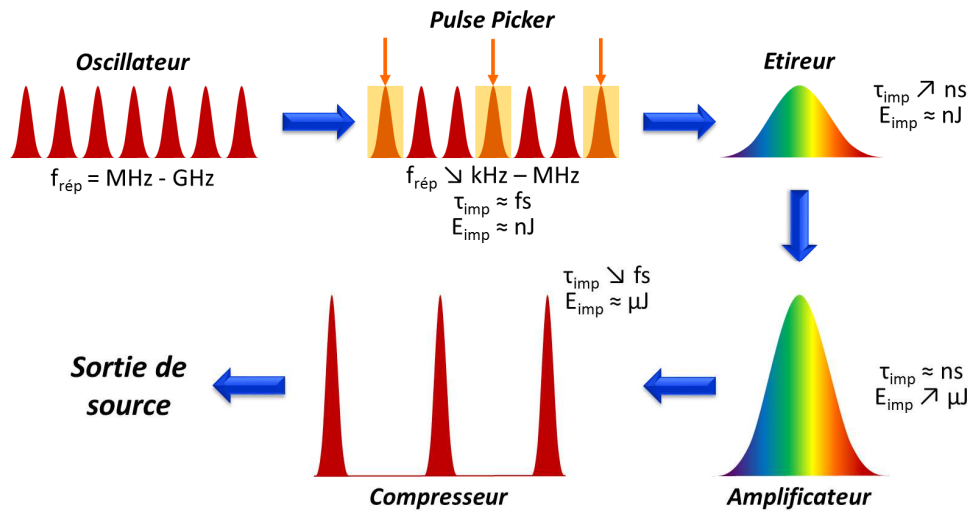


Figure 4.2: Architecture du système laser basé sur l'amplification à dérive de fréquence [Lopez et al. 2013].

Etape 1 : L'oscillateur

Dans une cavité laser, seuls certains modes longitudinaux peuvent coexister. Le nombre total de modes présents dans la cavité est limité par la largeur spectrale du gain du milieu amplificateur. Dans le cas du laser Tangerine, c'est une fibre dopée Ytterbium. Si ces modes ne sont pas liés par une relation de phase, ils oscillent indépendamment les uns des autres : l'intensité laser émise est alors continue. Lorsque ces modes sont mis en phase, on est alors en régime impulsionnel. C'est ce que l'on appelle le verrouillage de modes. Pour le réaliser, on place dans la cavité un miroir semi-conducteur absorbant saturable (SESAM = *SEmiconductor Saturable Absorber Mirror*) qui permet de moduler le gain. Tous les modes longitudinaux sont alors synchronisés en phase dans la cavité résonante, pour générer un train d'impulsions.

L'oscillateur permet de générer des trains d'impulsions stables, à des taux de répétition compris entre 10 MHz et 10 GHz. Pour le laser Tangerine, la fréquence des impulsions en sortie de l'oscillateur est de 41,5 MHz.

Etape 2 : Le Pulse Picker

Ces trains d'impulsions arrivent ensuite sur un premier modulateur acousto-optique (*Acousto-Optic Modulator*, AOM), appelé le *Pulse Picker* (PP). Cet interrupteur optique contrôlé électriquement permet de prélever des impulsions en sortie de l'oscillateur pour que l'amplification ne porte que sur ces impulsions sélectionnées. Il permet également de diminuer le taux de répétition des impulsions en sortie de l'oscillateur.

Etape 3 : L'étireur

Les impulsions sélectionnées passent par l'étireur, dont le rôle est d'allonger ces impulsions. Pour étirer temporellement une impulsion, on réalise une séparation spatiale des composantes spectrales de l'impulsion, grâce à un réseau de diffraction. Cela est possible parce que l'étireur crée une différence de vitesse de groupe positive. Cela se traduit par une augmentation de la durée d'impulsion, et donc une diminution de la puissance-crête.

Etape 4 : L'amplificateur à dérive de fréquence

Le milieu amplificateur est une fibre à cristaux photoniques, dont le cœur en silicium est dopé aux ions Ytterbium (Yb^{3+}). La fibre est pompée par des diodes laser InGaAs à 976 nm. Dans ce type de fibre à cristaux photoniques, les effets non-linéaires sont moins gênants que dans des fibres classiques.

La bande d'absorption de l'Ytterbium est comprise entre 900 et 980 nm, pour une bande spectrale d'amplification de 6 THz. Les propriétés thermo-optiques de ce matériau en font un milieu de gain de choix pour la génération de puissance moyenne élevée. La largeur de bande de gain de la fibre est d'environ 40 nm, ce qui permet alors la génération et l'amplification d'impulsions de durée inférieure à 400 fs. Ce milieu amplificateur possède une très bonne efficacité de conversion, permettant ainsi d'éviter des architectures complexes d'amplificateur, comme les amplificateurs multi-passages ou régénératifs [Lopez et al. 2013].

Etape 5 : Le compresseur

Les impulsions amplifiées passent par un compresseur, formé d'un système de réseaux parallèles et d'un dièdre (miroir en coin). Le premier réseau diffracte les différentes composantes spectrales de l'impulsion en direction du second réseau. Le compresseur permet de créer une dispersion de vitesse de groupe négative : on a donc un étalement spatial des longueurs d'onde. Cet étalement est compensé par un dièdre qui réfléchit et décale en hauteur les impulsions vers le second, qui annule la dispersion des longueurs d'onde.

Grâce au compresseur, il est possible d'ajuster la durée des impulsions pour le laser Tangerine sur une plage de 300 femtosecondes à 10 picosecondes.

Etape 6 : Le modulateur externe

En sortie de ce compresseur se trouve un deuxième AOM, appelé modulateur externe, qui permet de moduler la puissance laser en sortie de source. Il sert également à réduire la fréquence des impulsions, qui est égale à un diviseur du taux de répétition donné par le *Pulse Picker*. Ce modulateur externe n'a aucune influence sur l'amplification et la compression des impulsions.

4.2.1.2 Module de doublage-triplage de fréquence

En sortie de la source laser se trouve un module de doublage-triplage de fréquence, développé par Amplitude Systèmes. Le faisceau IR, sortant de la tête amplificatrice, arrive sur une lame demi-onde en entrée du module. En fonction de la rotation de cette lame d'onde, le faisceau passe dans

le module sans être dévié (cas n°1), ou il est renvoyé vers les lignes de doublage et triplage de fréquence.

Pour réaliser le doublage de fréquence, le faisceau laser IR passe à travers un cristal non-linéaire, pour ressortir à la longueur d'onde de 515 nm. Il est ensuite réfléchi par des miroirs dichroïques, qui ne laissent passer que le faisceau à la longueur d'onde voulue. En fin de ligne, le faisceau doublé passe par des hublots à haute tenue de flux (cas n°2).

Pour générer le troisième harmonique, il faut tout d'abord réaliser un doublage de fréquence, puis combiner le faisceau doublé avec le faisceau non doublé, pour générer la longueur d'onde de 343 nm. Le faisceau IR passe donc à travers 2 cristaux non-linéaires, pour être à nouveau réfléchi par des miroirs dichroïques et traverser le hublot (cas n°3).

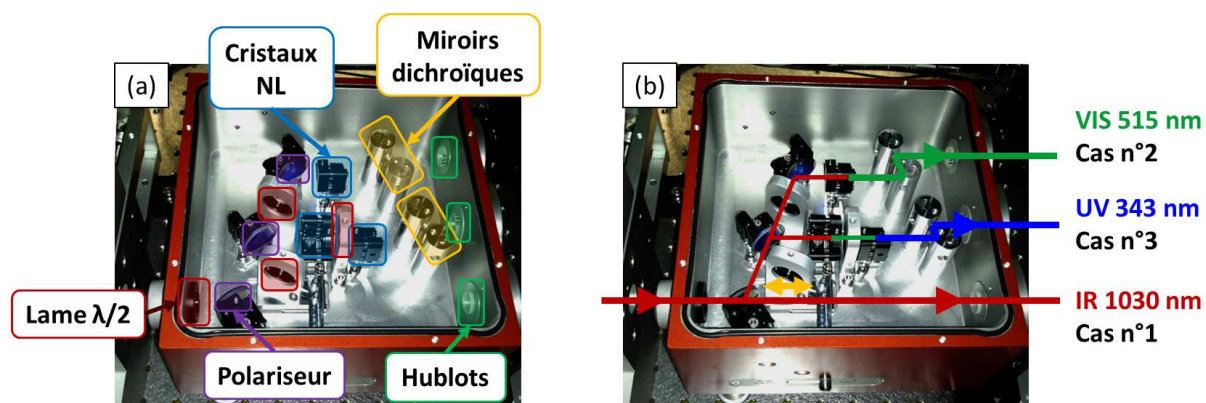


Figure 4.3: (a) Architecture du module de doublage-triplage de fréquence associé au laser Tangerine, et (b) différents chemins optiques du faisceau au sein du module.

4.2.2 La plateforme de micro-usinage

Le système laser Tangerine présenté précédemment est intégré dans la plateforme de micro-usinage MUSE 3D (Micro-Usinage Système Expérimental 3D), développée par la société belge Optec.



Figure 4.4: Plateforme de micro-usinage MUSE 3D, développée par la société Optec.

La figure ci-dessous montre la plateforme expérimentale MUSE 3D, comprenant les deux sources laser présentes (le laser femtoseconde Tangerine et le laser nanoseconde G4-SPI), le module de doublage et triplage de fréquence, ainsi que les différents éléments optiques de contrôle du faisceau et le système de focalisation.

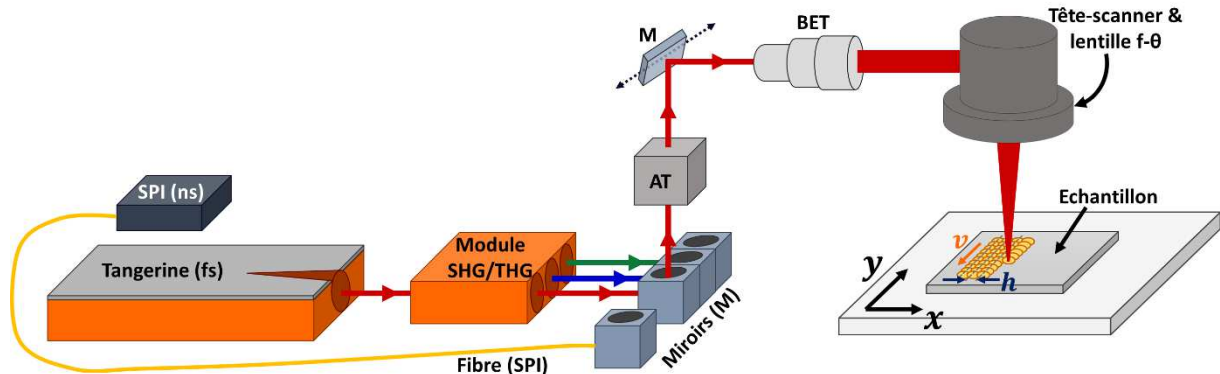


Figure 4.5: Schéma simplifié de la plateforme de micro-usinage MUSE 3D, comprenant les deux sources laser à fibre nanoseconde (*SPI*) et femtoseconde (*Tangerine*), le module de doublage-triplage de fréquence (*SHG/THG*), un atténuateur (*AT*), des miroirs (*M*), un extenseur de faisceau (*BET*), la tête-scanner et la lentille de focalisation $f-\theta$, et l'échantillon posé sur des platines de translation.

Le laser à fibre nanoseconde développé par la société *SPI* émet des impulsions à la longueur d'onde de 1064 nm, de durée ajustable entre 15 et 220 ns, à des fréquences allant de 1 kHz à 1 MHz et pour une puissance moyenne de 20 W. Le faisceau a un coefficient de qualité $M^2 < 1,3$ [[URL SPI Laser](#)]. La longueur d'onde de ce laser étant proche de celle du laser *Tangerine*, il est possible d'utiliser le même chemin optique IR pour les deux sources. La présence de cette seconde source permet une utilisation polyvalente de la plateforme, pour des travaux où la précision du laser femtoseconde n'est pas nécessaire.

Il est également possible avec cette machine de micro-usinage de travailler à différentes longueurs d'onde, grâce au module de doublage-triplage de fréquence.

Cette plateforme intègre également différents éléments optiques de contrôle le long du chemin optique du faisceau. Ce chemin optique fait environ 2,5 mètres. Tout d'abord, le faisceau arrive sur un atténuateur, constitué d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur séparateur, qui sert à moduler sa puissance. En sortie de l'atténuateur, il est possible de placer différentes lames d'onde (quart d'onde ou demi-onde) pour modifier l'état de polarisation, initialement rectiligne, du faisceau. Ensuite, le faisceau laser arrive dans un extenseur de faisceau (*Beam Expander Telescope*, *BET*), composé d'un doublet de lentilles motorisées, qui permet de modifier aisément son diamètre d'un facteur de grandissement γ_G .

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon grâce à différents systèmes de focalisation : une tête-scanner associée à une lentille *F-Theta* de 100 mm de focale, un objectif de microscope de focale 10 mm, une tête de découpe ou encore une tête de trépanation.

Le système de focalisation que nous avons utilisé principalement est la tête-scanner, car elle donne une très grande liberté de trajectoires réalisables, pour une résolution maximale de $2,5 \mu\text{m}$ et un champ de travail de $30 \times 30 \text{ mm}^2$. Elle est constituée de miroirs galvanométriques, qui permettent d'atteindre des vitesses de balayage pouvant aller jusqu'à 1875 mm/s avec une lentille *F-Theta* de 100 mm de focale. Ce type de lentille permet de maintenir constant le diamètre de faisceau focalisé sur la cible.

L'échantillon est placé sur des platines de translation X-Y à moteurs linéaires offrant une course utile de 300 mm. Ces platines ont une précision de l'ordre du micromètre, et peuvent atteindre des vitesses allant jusqu'à 700 mm/s .

La machine de micro-usinage MUSE 3D, intégrant le laser à fibre à forte puissance et haut taux de répétition, permet d’allier une rapidité d’usinage importante à une énergie laser disponible élevée.

4.3 Choix et préparation du matériau utilisé

4.3.1 Alliage d’acier inoxydable 316L

Les impulsions laser ultra-brèves permettent de traiter tous types de matériaux : métaux, diélectriques (verres et matériaux transparents) et semi-conducteurs.

Nous avons principalement travaillé sur des matériaux métalliques : plaques d’acier inoxydable AISI 316L et 304, disques de titane pur et plaques d’alliage de titane grade 5 (Ti-6Al-4V). Ces matériaux sont intéressants pour des applications biomédicales et aéronautiques.

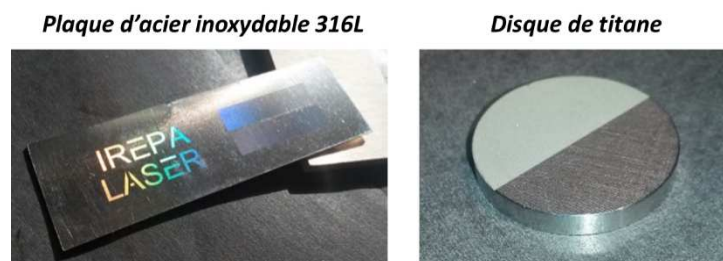


Figure 4.6: Exemples d’échantillon de matériaux métalliques utilisés.

La majeure partie de nos essais a été réalisée sur des échantillons d’acier inoxydable. C’est un alliage d’acier, comportant plus de 10,5% de chrome et moins de 1,5% de carbone [Cunat 2000]. La présence de chrome dans de telles proportions dans la matrice de l’acier est à l’origine de la formation d’une couche de passivation d’oxyde de chrome, qui confère au matériau son caractère inoxydable : l’alliage n’est alors plus sensible à la corrosion et ne se dégrade pas en rouille. A ceci peuvent également s’ajouter d’autres composants comme le nickel qui permet d’améliorer les propriétés mécaniques de l’acier inoxydable et notamment sa ductilité, ou encore le molybdène pour améliorer la stabilité de l’alliage. Différentes nuances d’acier inoxydable existent parmi lesquelles se trouvent des inox ferritiques (fer-chrome, carbone < 0,1%), des inox martensitiques (fer-chrome, carbone > 0,1%), ou encore des aciers inoxydables austénitiques (fer-chrome-nickel, carbone < 0,1%) [URL Inox_1].

L’acier inoxydable utilisé appartient à ce dernier groupe et est appelé selon la dénomination européenne X2CrNiMo17-12 ou selon la dénomination américaine AISI 316L. Dans la suite de ce mémoire, nous l’abrégerons par acier 316L. Il est composé de 16–18% de chrome, de 10,5–13% de nickel, de 2–2,5% de molybdène, pour un taux de carbone inférieur à 0,2% [URL Inox_1].

La température de fusion est d’environ 1440°C [URL Inox_2]. Cet acier étant principalement constitué de fer, nous pouvons considérer que sa température de vaporisation est celle du fer, soit environ 2750°C [URL Fer].

4.3.2 Préparation et caractérisation des échantillons

Les échantillons d'acier inoxydable 316L se présentent sous la forme de plaque d'épaisseur 0,5 mm. Sur ceux-ci, aucun polissage mécanique supplémentaire n'a été réalisé, ce qui donne des surfaces sur lesquelles sont visibles des stries de laminage relativement importantes. De plus, aucun revêtement chimique additionnel n'est appliqué sur la surface.

Avant le traitement laser pour texturation de surface, les échantillons sont nettoyés suivant un protocole répété pour garantir la répétabilité des résultats. Ils sont tout d'abord laissés dans un bain à ultrasons d'acétone pendant 5 minutes, puis sont rincés à l'eau déionisée et ensuite à l'éthanol. Ils sont finalement séchés par un flux d'air chaud. Ce même protocole est appliqué pour nettoyer les échantillons après la texturation laser.

La topographie de ces plaques a été observée avant irradiation avec différents outils de caractérisation, présentés dans le paragraphe suivant. Le profilomètre donne une rugosité quadratique moyenne R_q de 321 ± 22 nm, et le microscope interférométrique donne une valeur de R_q de 257 ± 33 nm.

4.4 Appareils et techniques de caractérisation

4.4.1 Caractérisation du faisceau laser utilisé

Afin de bien connaître les conditions expérimentales mises en œuvre, nous avons procédé à la caractérisation des propriétés de notre faisceau laser : propriétés spatiales, propriétés temporelles, polarisation.

4.4.1.1 Caractérisation temporelle des impulsions

La caractérisation temporelle du faisceau consiste à mesurer la durée de l'impulsion laser. Elle a été réalisée grâce à l'auto-corrélateur PulseCheck de la société A·P·E. La mesure de durée d'impulsion laser par technique d'auto-corrélation est détaillée en *Annexe 1*.

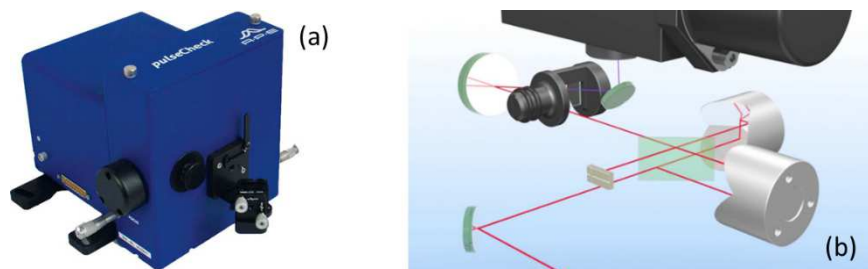


Figure 4.7: (a) Auto-corrélateur PulseCheck d'A·P·E pour mesurer la durée d'impulsion, (b) Montage de l'auto-corrélateur PulseCheck [A·P·E PulseCheck 2012].

Avec l'auto-corrélateur PulseCheck, la durée minimale des impulsions que nous pouvons obtenir avec le laser Tangerine est d'environ 290 fs pour une forme d'impulsion $sech^2$, ce qui correspond à environ 310 fs pour une impulsion de forme gaussienne (Fig. 4.8).

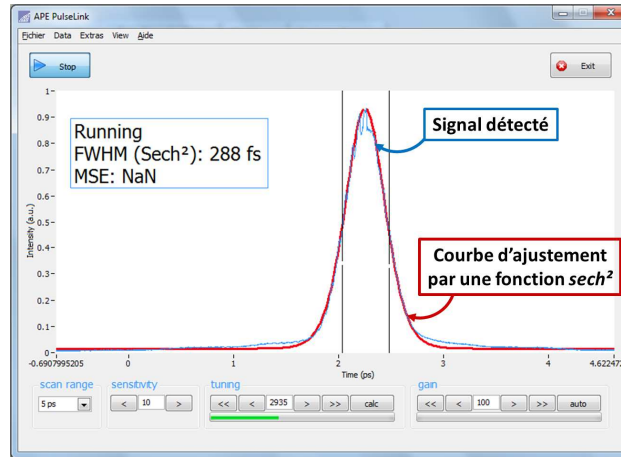


Figure 4.8: Signal d'auto-corrélation du train d'impulsions délivré par le laser à fibre Yb, mesuré avec l'auto-corrélateur PulseCheck.

4.4.1.2 Caractérisation spatiale du faisceau laser

La répartition énergétique du faisceau laser, son profil et son diamètre, peuvent être mesurés grâce au profileur de faisceau NanoScan de la société Ophir Photonics. Le principe de mesure de la répartition énergétique et de la tache focale d'un faisceau laser par profileur de faisceau est décrit en *Annexe 2*.



Figure 4.9: Profileur de faisceau NanoScan d'Ophir Photonics.

Les caractérisations de faisceau peuvent être réalisées en sortie de la source laser et au niveau de la cible. La plage de mesures du diamètre de faisceau par le capteur (PYRO/9/5/Cu5) donnée par le constructeur à $1/e^2$ est comprise entre $20 \mu\text{m}$ et 6mm [URL NanoScan].

D'après les valeurs du diamètre du faisceau naturel en IR en sortie de source ($D_{faisc} = 2 \text{mm}$), de la distance focale L_{foc} de la lentille F -theta égale à 100mm , il est possible de calculer la valeur du diamètre du spot laser focalisé pour les différents facteurs de grandissement γ_G , donnée par l'expression suivante :

$$D_{foc} = \frac{4 \lambda_0 L_{foc} M^2}{\pi D_{faisc} \gamma_G} = 2 w_0 \quad (4.1)$$

avec la longueur d'onde centrale $\lambda_0 = 1030 \text{nm}$, la qualité de faisceau $M^2 < 1,2$ et w_0 le rayon de waist du faisceau.

Etant donnée la plage de mesures du capteur du dispositif NanoScan, il est possible de mesurer le diamètre du faisceau naturel et du faisceau focalisé agrandis jusqu'à un facteur γ_G égal à 3, ce qui donne des valeurs respectives de 6 mm et 26,2 μm (détails en *Annexe 2*). La figure ci-dessous montre le type de résultat que l'on peut obtenir : le profil énergétique suivant les axes X et Y, la distribution énergétique en 2D et en 3D.

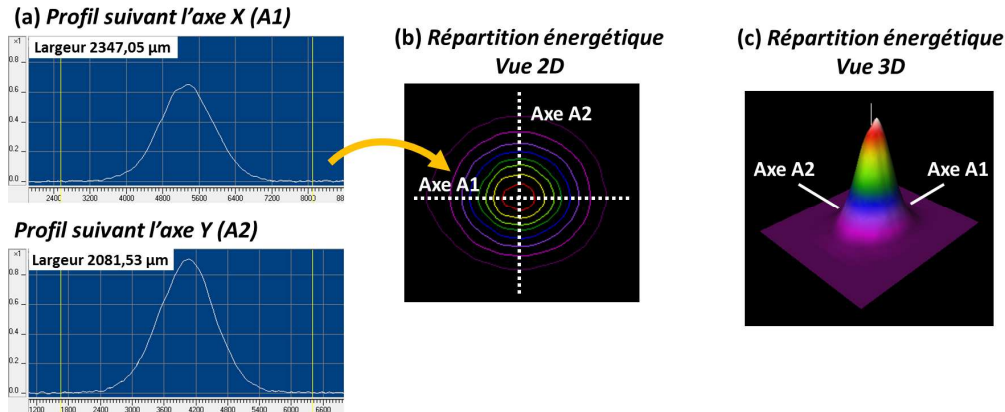


Figure 4.10: Caractérisation de la distribution énergétique du faisceau avec le dispositif NanoScan : (a) profil énergétique suivant les axes X et Y, distribution énergétique (b) 2D et (c) 3D. La mesure a été réalisée avec un faisceau IR sous la tête-scanner sans la lentille de focalisation, pour un facteur de grandissement $\gamma_G = 1$.

Ces valeurs mesurées de diamètre de faisceau focalisé nous permettent d'estimer les valeurs maximales de fluence laser que nous pouvons espérer. La puissance moyenne en sortie de source est de 30 W, mais les pertes dues aux traversées des différents éléments optiques font qu'au niveau de l'échantillon, une puissance moyenne maximale d'environ 25 W est mesurée. Pour rappel, l'équation qui exprime la fluence laser d'un faisceau considéré en *top-hat* est la suivante :

$$F_{top-hat} = \frac{E_{imp}}{\pi \omega_0^2} = \frac{E_{imp}}{S_{spot}} = \frac{4 P_{moy}}{\nu_{r\acute{e}p} \times \pi D_{foc}^2} \quad (4.2)$$

En considérant donc la puissance moyenne maximale atteinte au niveau de l'échantillon égale à 25 W, et pour différents taux de répétition, nous pouvons obtenir les plages de fluences présentées dans la table suivante.

Grandissement (γ_G)	Diamètre de faisceau focalisé mesuré	Fluence laser		
		200 kHz	500 kHz	2 MHz
× 1	77,7 ± 2,3 μm	2,6 ± 0,3 J/cm ²	1,1 ± 0,1 J/cm ²	0,3 ± 0,03 J/cm ²
× 2	40,4 ± 0,6 μm	9,8 ± 0,5 J/cm ²	3,9 ± 0,2 J/cm ²	1,0 ± 0,1 J/cm ²
× 3	32,7 ± 2,0 μm	14,9 ± 3,6 J/cm ²	6,0 ± 1,5 J/cm ²	1,5 ± 0,4 J/cm ²

Table 4.1: Valeurs des fluences maximales pouvant être atteintes dans la plateforme de micro-usinage.

Comparons à présent les performances du laser à fibre Yb, à celle de l'autre type de laser femtoseconde couramment utilisé dans la littérature pour les procédés laser de modification de surface, à savoir les systèmes laser de type Titane:Saphir (Fig. 4.11). Les caractéristiques diffèrent en termes de longueur d'onde émise, de durée d'impulsion, d'énergie et de taux de répétition (Table 4.2).

	Laser à fibre Yb	Laser Titane:Saphir
Longueur d'onde centrale	1030 nm	800 nm
Durée d'impulsion	300 fs – 10 ps	50 – 200 fs
Taux de répétition (PP)	200 kHz – 2 MHz	1 – 10 kHz
Energie par impulsion	15 – 150 μ J	De l'ordre du mJ

Table 4.2: Caractéristiques du laser à fibre Yb, comparées à celles d'un laser Titane:Saphir [Ahmed & Kietzig 2016 ; Bonse et al. 2012 ; Brown et al. 2012 ; Fadeeva et al. 2011 ; Groenendijk 2008 ; Groenendijk & Meijer 2005 ; Kietzig et al. 2009 ; Martínez-Calderon et al. 2016 ; Nayak et al. 2008 ; Nayak & Gupta 2010 ; Shen et al. 2004 ; Vorobyev & Guo 2007a, 2015].

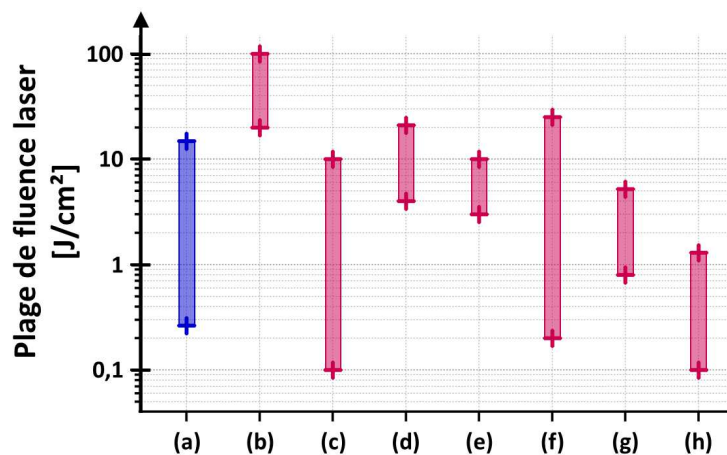


Figure 4.11: Comparaison des différentes plages de fluences laser entre (a) notre laser à fibre Yb (0,3 – 14,9 J/cm²), et différentes sources laser femtoseconde de type Titane:Saphir, classées selon leur durée d'impulsion : (b) 50 fs / 1 kHz / 20-100 J/cm² [Fadeeva et al. 2011], (c) 65 fs / 1 kHz / 0,1-10 J/cm² [Vorobyev & Guo 2007a, 2015], (d) 85 fs / 10 kHz / 4-21 J/cm² [Ahmed & Kietzig 2016], (e) 100 fs / 1 kHz / 3-10 J/cm² [Brown et al. 2012 ; Shen et al. 2004], (f) 130 fs / 1-10 kHz / 0,2-25 J/cm² [Bonse et al. 2012 ; Martínez-Calderon et al. 2016 ; Nayak et al. 2008 ; Nayak & Gupta 2010], (g) 150 fs / 1 kHz / 0,8-5,2 J/cm² [Kietzig et al. 2009] et (h) 200 fs / 250 kHz / 0,1-1,3 J/cm² [Groenendijk 2008 ; Groenendijk & Meijer 2005].

Dans la majorité des cas, les fluences présentées ci-dessus correspondent aux valeurs maximales pouvant être atteintes par les différents lasers Titane:Saphir utilisés. Les conditions énergétiques mises en œuvre sont bien souvent inférieures à ces limites. Cela signifie que le système laser à fibre Yb que nous avons utilisé permet d'atteindre les différents niveaux de fluences obtenus avec les systèmes Titane:Saphir de l'état de l'art.

4.4.1.3 Caractérisation de la polarisation du faisceau dans la plateforme de micro-usinage

Les données-constructeur du laser à fibre Yb précisent que la polarisation en sortie de source est rectiligne. Dans la plateforme de micro-usinage, le faisceau suit un chemin optique de 2,5 m et il traverse plusieurs éléments optiques qui influent sur sa puissance, son diamètre et son état de polarisation (Fig. 4.12). La polarisation influe sur le couplage de l'énergie dans la cible, il convient donc de la maîtriser.

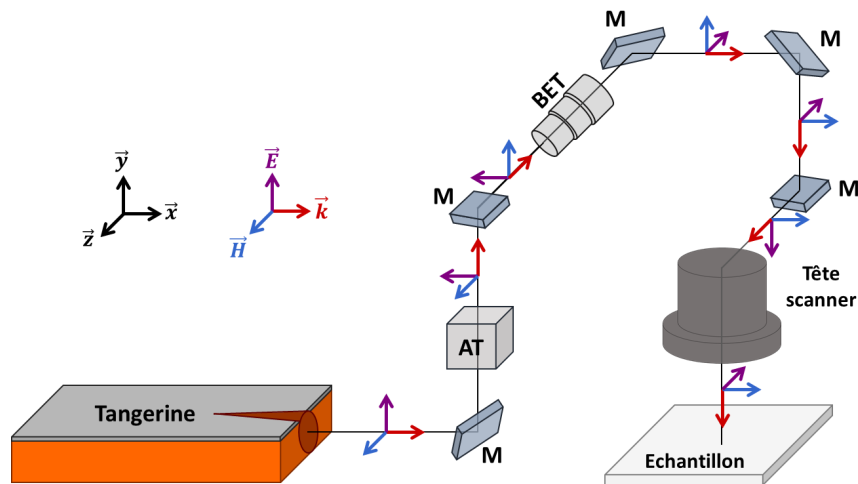


Figure 4.12: Schéma de l'évolution de l'état de polarisation du faisceau laser le long du chemin optique dans la plateforme de micro-usinage. Le vecteur \vec{k} représente le vecteur d'onde (direction de propagation du faisceau), le vecteur \vec{E} le champ électrique (direction de la polarisation) et le vecteur \vec{H} le champ magnétique.

La caractérisation de l'état de polarisation du faisceau laser dans la machine de micro-usinage se fait par une méthode quantitative de mesure de puissance en sortie d'un polariseur, qui est un prisme de Glan-Taylor monté sur un système rotatif. Les détails de cette méthode de mesure sont donnés en *Annexe 3*.

Après analyse, on constate que la polarisation du faisceau naturel est conservée tout le long du chemin optique. Toutefois, après la lentille de focalisation et donc au niveau de l'échantillon, la direction de la polarisation incidente est décalée par rapport à la direction théorique qu'elle est supposée avoir. Avec la lame demi-onde, la polarisation rectiligne est conservée et aucune ellipticité n'est introduite dans le faisceau après la lame ou au niveau de l'échantillon.

Avec une lame quart-d'onde, la polarisation en sortie est bien circulaire, mais au niveau de l'échantillon elle devient elliptique. Il a été diagnostiqué que la tête-scanner est à l'origine de ce changement de la circularité de la polarisation. En effet, les miroirs galvanométriques qui permettent de balayer le faisceau sur l'échantillon ne sont pas orientés à 45° , mais à 36° et 47° , ce qui explique certainement la modification de l'état de polarisation.

4.4.2 Caractérisation topographique des surfaces

Afin de caractériser la topographie de la surface des échantillons d'acier inoxydable avant et après texturation laser, différents appareils de mesure ont été utilisés ; leur description est faite en *Annexe 4*.

Le **profilomètre 3D InfiniteFocus** de la société Alicona, est utilisé pour des mesures de rugosité des surfaces nano-texturées, et pour le dimensionnement des microstructures. Sa résolution latérale est de $0,5 \mu\text{m}$ et sa résolution verticale peut atteindre les 10 nm . Il fonctionne sur le principe de Variation Focale en lumière blanche. Cet appareil permet d'avoir une vue macroscopique des échantillons, de dimensionner aisément tous types de microstructures, mais également de mesurer la rugosité des surfaces nanostructurées.

Le **microscope Leitz-Linnik** est un système de microscopie interférométrique développé par le groupe « microscopie » de notre équipe de recherche [Leong-Hoï et al. 2016] ; il est basé sur

l'interférométrie en lumière blanche. Son objectif de type Linnik, de grossissement x50 et d'ouverture numérique 0,85, permet d'obtenir une résolution latérale de 0,43 μm en lumière blanche et une résolution verticale comprise entre 1 et 15 nm. Les acquisitions sont réalisées avec une caméra Basler avA1000-100gc (1024x1024 pixels). Les analyses faites avec ce microscope montrent plus finement les nanostructures qui sont obtenues, et permettent de mesurer avec une bonne précision les micro- et nanostructures, complétant et validant ainsi certaines mesures obtenues avec le profilomètre 3D.

Le **microscope à force atomique (AFM)** XE-70 de Park Systems disponible à ICube, est placé dans une enceinte acoustique pour être utilisé en mode sans contact. Sa pointe de 2 nm de dimension permet de balayer une surface de 25x25 μm pour 256x256 pixels, avec une résolution latérale de 0,1 μm . L'AFM est l'appareil de mesure le plus approprié pour la visualisation et le dimensionnement de nanostructures, mais lorsque la rugosité est trop importante ou que les structures deviennent micrométriques, il n'est plus adapté.

Enfin, dans le but d'obtenir des images de surface au relief très parlant avec une grande profondeur de champ, des caractérisations d'échantillons texturés ont été réalisées au **microscope électronique à balayage (MEB)** JSM-67000F de JEOL, à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). L'avantage du MEB est la haute résolution latérale qu'il peut atteindre : de 2,2 nm jusqu'à 1,0 nm, en fonction de l'énergie primaire des électrons utilisés. Il est également possible de faire de l'analyse dispersive en énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) afin de déterminer localement les éléments en présence et donc d'accéder à la composition chimique de l'échantillon.

4.4.3 Caractérisation de la mouillabilité des surfaces

4.4.3.1 Mesure d'angle de contact à l'équilibre

La caractérisation des propriétés de mouillabilité des différents échantillons se fait grâce à l'appareil de mesure d'angle de contact DSA25 de Krüss GmbH (Fig. 4.13-a), mis à notre disposition par l'école d'ingénieur ECAM Strasbourg-Europe.

Les angles de contact à l'équilibre sont déterminés par la méthode de la goutte posée, également appelée méthode de la goutte sessile. Une goutte est déposée à la surface de l'échantillon à caractériser. Une image de cette goutte est enregistrée par une caméra, puis transférée au logiciel d'analyse de forme de goutte.

Le profil de la goutte est analysé en se basant sur la forme d'une goutte sessile idéale, dont la courbure de surface résulte de l'équilibre entre la force entre la tension de surface et le poids de la goutte [[URL DSA Krüss](#)]. La méthode de calcul est basée sur une reconnaissance de contour par une analyse de niveaux de gris, sur laquelle est appliqué un modèle géométrique qui s'ajuste au mieux au contour de la goutte (Table 4.3). L'angle de contact est déterminé entre la surface de l'échantillon, représentée par une ligne de base, et la forme de la goutte déterminée par le modèle géométrique cité précédemment (Fig. 4.13-b).

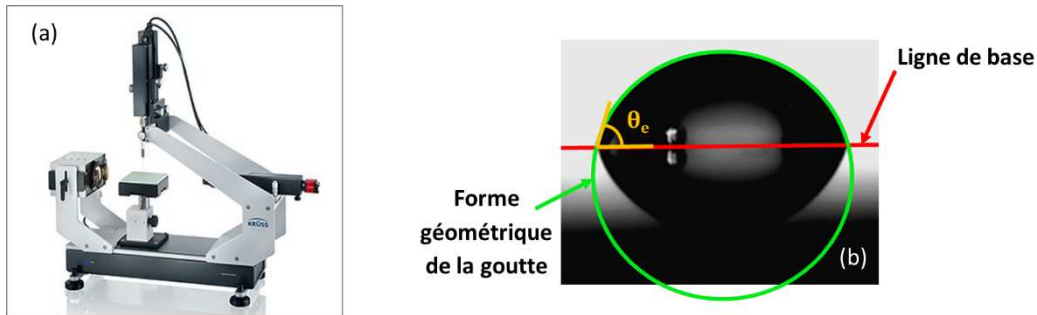


Figure 4.13: (a) Appareil de mesure d'angle de contact DSA25 de Krüss, (b) Schéma d'une mesure d'angle de contact par la méthode de la goutte posée.

	Tangente - 1	Tangente - 2	Laplace-Young
<i>Forme du contour supposée</i>	Arc elliptique	Pas d'hypothèse préalable (ajustement polynômial)	Courbe aplatie avec différents rayons de courbure à cause du poids de la goutte
<i>Gamme de mesure d'angle de contact recommandée</i>	10° - 120°	10° - 180°	20° - 180°
<i>Mesure dynamique possible</i>	Oui	Oui	Non
<i>Symétrie de la forme de goutte requise</i>	Non (sauf en cas de grande asymétrie, alors utiliser Tangente-2)	Non	Oui

Table 4.3: Comparaison des différentes méthodes de calcul utilisées par l'appareil de mesure d'angle de contact.

Le protocole de mesure que nous avons utilisé est le suivant. Pour les mesures d'angle de contact, nous déposons des gouttes d'eau déionisée de volume $9,5 \pm 1 \mu\text{L}$, grâce à une aiguille de seringue en acier de diamètre 0,5 mm (diamètre interne de 0,26 mm). Ce volume correspond à la valeur minimale de quantité de liquide pour que la goutte puisse se décrocher d'elle-même de l'aiguille pour se déposer à la surface. Pour qu'une goutte ne soit pas soumise à la gravité, il faut que son diamètre soit inférieur à 2 mm. Or si on considère notre volume de liquide et que la goutte forme une sphère, son diamètre est d'environ 2,6 mm. Autrement dit, si une goutte d'un tel volume se dépose sur une surface superhydrophobe, elle a la forme d'une sphère légèrement aplatie.

Pour une goutte sessile soumise à la gravité, la courbure est influencée par la pression hydrostatique qui résulte du poids de la goutte. Les rayons de courbure de la goutte sont alors différents en fonction de la hauteur de celle-ci. La méthode de calcul la plus adaptée pour déterminer l'angle de contact dans un tel cas est la méthode de Laplace-Young.

En effet, selon l'équation de Laplace-Young, avec une surface liquide courbée, les rayons de courbure r_1 et r_2 de la goutte, la tension de surface σ et la pression de Laplace Δp sont liés par la relation [URL DSA Krüss] :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (4.3)$$

Avec l'ajustement de Laplace-Young utilisé dans cette méthode, le système d'équations qui modélise le profil de la goutte donne la meilleure correspondance entre le profil réel et le profil théorique de la goutte. De plus, avec cette méthode, il est possible d'accéder à la valeur de la tension de surface γ du liquide.

Toutefois, il est nécessaire d'avoir des profils de goutte symétriques avec cette méthode. Ce qui signifie que pour des mesures d'angle de contact sur un plan incliné, la méthode de Laplace-Young n'est plus appropriée et il est préférable d'utiliser la méthode Tangente-1 ou Tangente-2.

4.4.3.2 Mesure de l'hystérésis de l'angle de contact et de l'angle de glissement

Pour caractériser l'hystérésis d'angle de contact $\Delta\theta$ de la surface de référence, par la mesure de l'angle à l'avancée θ_A et à la reculée θ_R , l'échantillon est placé sur un berceau goniométrique qui permet d'incliner la surface jusqu'à ce que la ligne triple se mette en mouvement (Fig. 4.14). Dans le cas de surfaces superhydrophobes, la goutte se met en mouvement et glisse à la surface, ce qui permet de mesurer également l'angle de glissement θ_S (« *sliding angle* » ou « *roll-off angle* »).

Avec cette technique de mesure, la forme de la goutte sur la surface n'est pas symétrique. Donc en se basant sur le tableau de comparaison des différentes méthodes de calcul utilisées par l'appareil de mesure d'angle DSA, et en supposant que les surfaces caractérisées sont superhydrophobes, il convient d'utiliser la méthode de calcul Tangente-2 pour déterminer les angles θ_A et θ_R .

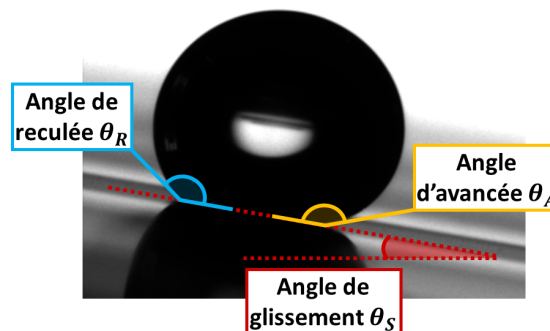


Figure 4.14: Mesure de l'hystérésis d'angle de contact, par mesure des angles d'avancée et de reculée au moment où la goutte d'eau posée commence à glisser sur la surface texturée inclinée.

4.4.3.3 Mesure du mouillage forcé de la surface

Les surfaces superhydrophobes sont généralement caractérisées par mesures d'angle de contact à l'équilibre. Toutefois, la valeur mesurée de l'angle de contact dépend fortement de la façon dont la goutte a été déposée à la surface [He et al. 2003 ; Lafuma & Quéré 2003]. Dans des cas de superhydrophobie avec des angles de contact dépassant les 160° , il est intéressant d'étudier le mouillage forcé de ces surfaces.

Pour se faire, la méthode du rebond de goutte est utilisée [Liu et al. 2014 ; Vonna 2016]. Elle consiste à relâcher une goutte d'eau d'une certaine hauteur, à analyser l'impact et le rebond de cette goutte afin de caractériser l'ancrage d'une goutte sur la surface. Dans le cas de rebond conventionnel, les gouttes relâchées sur des surfaces superhydrophobes s'étalent sous l'effet de l'impact, puis se rétractent pour finalement rebondir une à plusieurs fois, avant de se stabiliser

sur la surface. Elles présentent alors un angle de contact caractéristique de l'état fakir de Cassie-Baxter (Fig. 4.15).

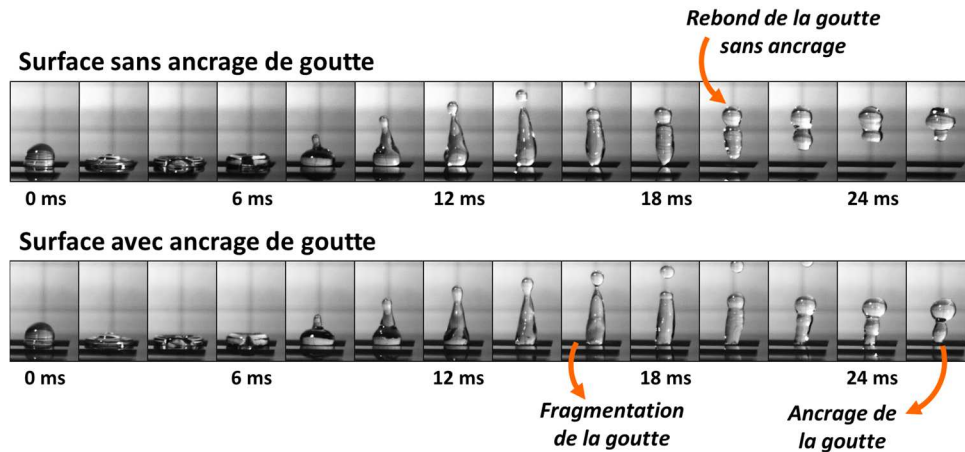


Figure 4.15: Photographies de rebond d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe, pour une hauteur de chute de ~ 3 cm et une vitesse d'impact de 0,38 m/s.

Ces caractérisations ont été réalisées à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Les impacts de goutte sont filmés grâce à une caméra rapide, d'une fréquence de 500 images par seconde. Une seringue, fixée à un support permettant de modifier la hauteur de chute, délivre des gouttes d'eau déionisée ayant un diamètre de $2,9 \pm 0,1$ mm, ce qui correspond à un volume de $12,8 \pm 2,6$ μL . Au cours de ces manipulations, nous avons considéré trois hauteurs de chutes différentes : $h_1 = 20,1 \pm 0,1$ mm, $h_2 = 29,4 \pm 0,1$ mm et $h_3 = 41,8 \pm 0,1$ mm. A ces hauteurs correspondent trois vitesses d'impact, respectivement égales à $v_1 = 0,32 \pm 0,003$ m/s, $v_2 = 0,38 \pm 0,004$ m/s et $v_3 = 0,66 \pm 0,005$ m/s. Plus la vitesse d'impact est élevée, plus la goutte se déforme sous l'effet de l'impact. Pour des valeurs de vitesse d'impact supérieures à 0,1 m/s, l'amplitude et le mode de déformation de la goutte sont fixés par le nombre de Weber [Quéré 2005a]. Cette grandeur adimensionnelle, qui compare l'énergie cinétique de la goutte et l'énergie de surface, est définie par la relation suivante :

$$W_e = \frac{\rho (v_i)^2 L_c}{\gamma} \quad (4.4)$$

dans laquelle ρ est la masse volumique de l'eau ($\rho = 1000$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) ; v_i correspond à la vitesse d'impact ; L_c une longueur caractéristique de la goutte, pouvant être considérée comme étant égale à son diamètre ; et γ la tension de surface de l'eau égale à 72 mN/m.

Un nombre de Weber $W_e \ll 1$ caractérise des gouttes dont les déformations sont faibles ; tandis que pour des nombres de Weber $W_e > 1$, les déformations sont telles que l'impact peut même conduire à une fragmentation partielle des gouttes [Quéré 2005b]. Pour les différentes vitesses d'impact et les dimensions des gouttes que nous avons utilisées, les nombres de Weber sont de 4,1 – 5,8 et 17,5 (resp. pour v_1 , v_2 et v_3). Ces différentes valeurs laissent donc supposer des déformations de gouttes d'eau au moment de l'impact, et dans le cas de la vitesse d'impact la plus élevée, une fragmentation de celles-ci.

L'objectif de cette technique de caractérisation par rebond de goutte est donc de déterminer la hauteur limite à partir de laquelle la goutte impactant la surface s'imprègne dans la microstructuration de la surface. Cela permet d'éprouver le caractère superhydrophobe de la surface et de tester sa stabilité dans un cas de mouillage en dynamique.

4.4.4 Caractérisation de la composition chimique des surfaces

La chimie de la surface du matériau a un rôle très important dans l'évolution de la mouillabilité de la surface texturée. Il existe de nombreuses façons de caractériser la chimie élémentaire d'une surface. Elles sont pour la plupart localisées, en surface ou en profondeur.

Les techniques de caractérisation qui ont été utilisées sont :

- la micro-analyse élémentaire par spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*, EDS) ;
- l'analyse en surface par spectrométrie photo-électronique X (*X-ray Photoelectron Spectrometry*, XPS).

4.4.4.1 Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Les analyses EDS ont été réalisées grâce au MEB JSM-67000F de JEOL de l'IPCMS. Dans cette méthode d'analyse qualitative et quantitative, un faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon. Leur énergie est choisie entre quelques keV et 35 keV. L'impact crée des rayons X qui sont caractéristiques des éléments en présence. Il est possible d'analyser une surface globale, dont la dimension peut varier de quelques millimètres à quelques micromètres, ou alors un point précis choisi par l'utilisateur. Les analyses ponctuelles sont réalisées avec une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ [Faerber 2004].

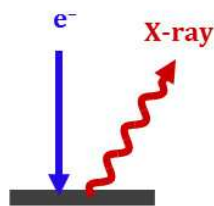


Figure 4.16: Principe simplifié de fonctionnement de la spectrométrie EDS.

Un spectromètre associé à un ordinateur collecte les photons X et il les classe en fonction de leur énergie. Il est possible de détecter les éléments à partir de l'élément bore (B, $Z = 5$) ou l'élément sodium (Na, $Z = 11$), jusqu'à l'uranium (U, $Z = 92$).

Nous obtenons un spectre EDS présentant plusieurs raies caractéristiques des éléments détectés, comme le montre la figure suivante. Ces raies apparaissent toujours par séries (série K, L et M) dont les intensités sont connues et incorporées à un analyseur qui permet de les repérer directement. Dans le spectre EDS montré ci-après, la composition élémentaire de trois surfaces métalliques est représentée : un échantillon d'acier inoxydable 316L brut et un autre texturé par laser, ainsi qu'un échantillon d'alliage de titane (titane grade 5, Ti-6Al-4V).

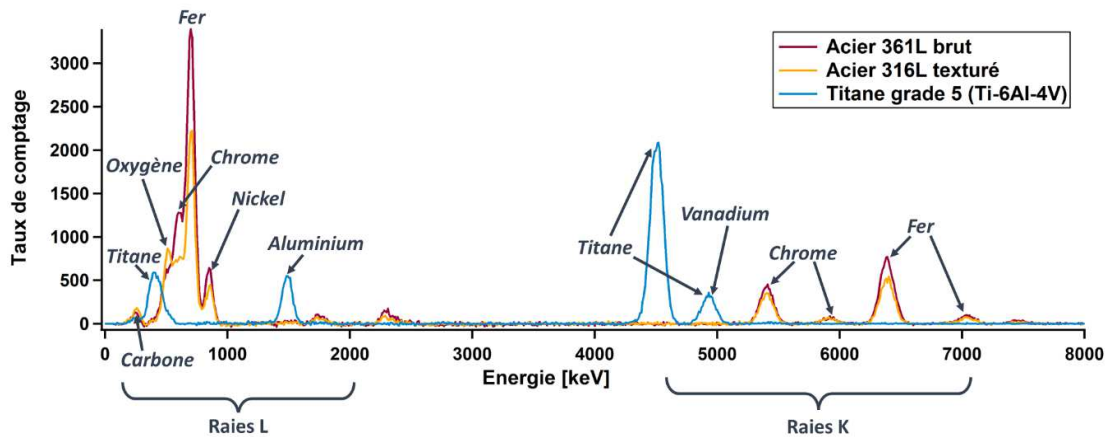


Figure 4.17: Spectres EDS d'échantillons d'acier inoxydable 316L avant/après texturation laser, et un échantillon d'alliage de titane Ti-6Al-4V texturé.

4.4.4.2 Spectrométrie photo-électronique (XPS)

L'analyse XPS donne des informations sur les éléments chimiques en présence et sur les états de liaisons des éléments détectés en surface de l'échantillon. Son principe est basé sur la mesure de l'énergie des photoélectrons émis par un solide irradié par un faisceau d'électrons X, énergie caractéristique des éléments présents. La profondeur analysée en XPS est de 2-5 nm, contre 200 nm à 1,5 μm en EDS, et la surface pouvant être couverte est de plusieurs mm^2 , typiquement de $8 \times 8 \text{ mm}^2$ [URL XPS].

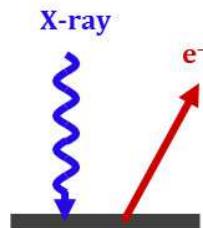


Figure 4.18: Principe simplifié de fonctionnement de la spectrométrie XPS.

Les analyses XPS et le rapport de caractérisation sont réalisés à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES). Les mesures sont faites grâce au spectromètre ultravide (Ultrahigh Vacuum, UHV) équipé d'un analyseur d'électrons VWS Class WA, en utilisant une source de rayons X Al-K α . Les spectres obtenus se présentent sous la forme suivante (Fig. 4.19). Comme pour le spectre obtenu par EDS, on observe sur celui de la spectrométrie XPS des pics pour différentes énergies de liaison, qui sont caractéristiques des éléments.

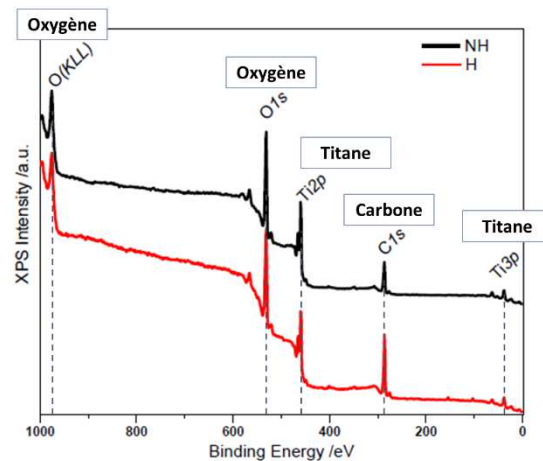


Figure 4.19: Spectres de balayage global obtenu par XPS d'un échantillon de titane texturé par laser : la différence de composition chimique provient d'un conditionnement différent des échantillons.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le système laser et les matériaux texturés, ainsi que les appareils et techniques de caractérisation utilisés.

Nous avons décrit la caractérisation de notre faisceau laser et mis en évidence les différences par rapport au laser Titane:Saphir utilisé dans la littérature.

Les échantillons que nous avons structurés sont pour la plupart, de l'acier inox 316L, choisi pour son intérêt dans les domaines biomédical ou aéronautique.

Les échantillons structurés ont été caractérisés avec différents dispositifs : profilomètre 3D, microscope interférométrique, microscope à force atomique et microscope électronique à balayage.

Nous avons décrit le protocole de caractérisation des surfaces, et plus particulièrement de la propriété de mouillabilité que nous cherchons à modifier. Les propriétés de mouillage dépendant également de la physico chimie de la surface, nous avons également des techniques permettant de la caractériser.

Chapitre 5.

Considérations théoriques sur les modifications de surface irradiée par laser femtoseconde

Sommaire

5.1	INTRODUCTION	89
5.2	ABSORPTION DE L'ENERGIE LASER ET DEFINITION DE LA CHALEUR RESIDUELLE.....	90
5.3	EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DU MATERIAU APRES IRRADIATION PAR UNE IMPULSION LASER FEMTOSECONDE	92
5.4	AUGMENTATION DE LA TEMPERATURE EN UN SPOT DU MATERIAU APRES IRRADIATION PAR UN TRAIN D'IMPULSIONS LASER.....	95
5.5	ACCUMULATION THERMIQUE AU SEIN DU MATERIAU ET DETERMINATION DES LIMITES DE CONDITIONS OPERATOIRES A UTILISER.....	97
5.6	DETERMINATION DE CONDITIONS OPERATOIRES : FLUENCE LASER ET NOMBRE D'IMPULSIONS CONSECUTIVES.....	100
5.7	DECROISSANCE DE LA TEMPERATURE EN SURFACE DU MATERIAU	102
5.8	PROFONDEUR ET LARGEUR DE LA ZONE IRRADIEE PAR LASER.....	104
5.9	DYNAMIQUE DE L'IRRADIATION D'UN SPOT DE LA SURFACE DU MATERIAU.....	106
5.10	CONCLUSION.....	109

5.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de préciser les ordres de grandeur des paramètres expérimentaux à utiliser, afin d'obtenir une modification de la topographie de la surface pour les applications de contrôle de la mouillabilité. Ces considérations théoriques se justifient par le fait que les conditions d'interaction laser-matière que nous utilisons diffèrent de ce qui se trouve dans l'état de l'art. Le laser que nous utilisons n'a pas encore été utilisé dans le contexte qui nous intéresse.

Nous avons vu dans le chapitre d'état de l'art sur les transferts d'énergie au sein d'un matériau métallique lors de l'absorption d'impulsions laser ultracourtes, que l'énergie laser était d'abord absorbée par les électrons puis transmise au réseau cristallin par couplage électron-phonon. Ces transferts d'énergie engendrent des modifications d'état de la surface, au niveau de la Zone Affectée Thermiquement (ZAT). En fonction de la quantité d'énergie apportée lors de l'irradiation, la matière peut subir différents changements d'état, bien qu'en régime femtoseconde la matière soit le plus souvent directement sublimée.

Lorsqu'un spot de la surface est irradié par un train de plusieurs impulsions consécutives, une certaine quantité de l'énergie apportée sert à vaporiser le matériau, et une autre partie est convertie en chaleur résiduelle. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'influence de cette chaleur résiduelle sur l'évolution de la température du matériau, pour nous permettre de délimiter la plage de paramètres laser à utiliser, en termes d'énergie par impulsion, de recouvrement des impacts et de taux de répétition.

Pour cela, considérons un spot de la surface du matériau, irradié par le faisceau laser focalisé. Le système laser intégré permet de réaliser un balayage de la surface, ce qui permet de définir un certain recouvrement des impacts et donc un nombre donné d'impulsions cumulées qui irradient le spot considéré. Dans un souci de simplification de l'estimation de la température de la surface après irradiation d'un train d'impulsions, nous nous plaçons dans un cas de tir statique au niveau de ce spot.

Nous commençons par décrire l'évolution de l'augmentation de la température au niveau de ce spot après irradiation par une seule impulsion laser. Puis nous intégrons le fait que le spot considéré reçoit plusieurs impulsions consécutives. Enfin nous décrivons les transformations qui résultent de plusieurs passages du faisceau

5.2 Absorption de l'énergie laser et définition de la chaleur résiduelle

Bien que le procédé d'ablation laser en régime femtoseconde soit souvent qualifié d'athermique, il convient d'utiliser cette qualification avec précautions. En effet, de façon très localisée une diffusion d'énergie thermique a lieu même en régime sub-picoseconde.

En se basant sur les travaux de thèse de S. Valette [Valette 2004] et sur les recherches des équipes allemandes de R. Weber *et al.* [Weber et al. 2014] ainsi que de F. Bauer *et al.* [Bauer et al. 2015], nous abordons cette interaction laser-matière par une approche macroscopique, afin de pouvoir la traiter d'un point de vue purement thermique. L'existence d'effets thermiques très localisés en régime ultracourt a notamment été démontrée grâce à la résolution des équations aux dérivées partielles du Modèle à Deux Températures [Valette 2004].

Considérons des impulsions laser ultra-brèves d'énergie E_{imp} , délivrées à un taux de répétition $\nu_{rép}$, irradiant un matériau métallique. Une certaine quantité d'énergie est réfléchiée et l'autre est absorbée par le matériau, en fonction de l'absorptivité η_{abs} du matériau au niveau de la zone d'interaction. Cette quantité absorbée $\eta_{abs} \cdot E_{imp}$ peut elle-même être divisée en plusieurs parties (Fig. 5.1). Une première partie correspond à l'énergie E_{abl} nécessaire pour réaliser l'ablation du matériau. Dans le cas d'un matériau ablaté par vaporisation seule, cette énergie est donnée par le

produit du volume vaporisé V_{vap} par l'enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} (ou chaleur latente de vaporisation) [Bauer et al. 2015 ; Weber et al. 2014].

Une seconde partie E_V correspond à l'énergie thermique et cinétique dans le mélange vapeur-plasma qui se forme au-dessus de la surface. Ce plasma est constitué de particules métalliques, de gaz ionisés et d'électrons libres. Dans certains cas, le plasma est suffisamment dense pour interagir avec le faisceau laser, ce qui a pour conséquence de modifier complètement les conditions de l'interaction entre le laser et le matériau. Dans un souci de simplification des phénomènes mis en jeu, nous négligeons les effets du plasma sur l'interaction.

Une dernière partie de l'énergie incidente absorbée se retrouve sous forme d'énergie thermique résiduelle E_{th} , concentrée au niveau du voisinage de la zone ablatée. Cette énergie résiduelle peut être exprimée comme étant une fraction η_{th} de l'énergie d'impulsion initiale E_{imp} .

La répartition des différentes quantités d'énergie peut se résumer sous la forme suivante :

$$\eta_{abs} E_{imp} = E_{abl} + E_V + E_{th}, \quad (5.1)$$

avec $E_{th} = \eta_{th} E_{imp}$.

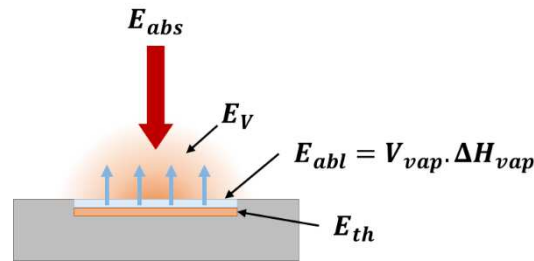


Figure 5.1: Schéma de la répartition de l'énergie absorbée E_{abs} par le matériau en trois parties : énergie E_{abl} pour ablater le matériau, énergie thermique E_V dans la vapeur et énergie thermique résiduelle E_{th} , inspiré de [Bauer et al. 2015].

Nous considérons par la suite l'énergie thermique résiduelle E_{th} , pour pouvoir décrire l'accumulation de chaleur lors de l'irradiation par un train d'impulsions. Il est compliqué de donner des valeurs précises des fractions d'énergie η_{abs} et η_{th} , car ces grandeurs dépendent de nombreux paramètres comme l'énergie et la durée des impulsions, la distribution de l'intensité du faisceau, les conditions d'irradiation, les propriétés du matériau, la géométrie de la zone d'interaction, etc.

De plus, la fraction d'énergie η_{th} varie avec le temps pendant l'irradiation laser du matériau. En effet, la profondeur et la forme de la structuration de surface créée en cours de processus laser changent avec un nombre croissant d'impulsions et donc avec le temps. Ceci modifie alors l'absorption de l'énergie du faisceau, à cause de phénomènes de diffusion sur les parois des structures, de changement d'angle d'incidence ou encore de changement de l'aire totale de la surface d'interaction.

Toutefois, pour faciliter la compréhension des phénomènes de diffusion d'énergie thermique au sein du matériau, nous supposons que la fraction η_{th} est constante au cours du temps. Weber *et al.* ont montré que cette hypothèse était vérifiée expérimentalement et que la compréhension de l'accumulation thermique ne souffre pas de cette simplification [Weber et al. 2014].

5.3 Evolution de la température du matériau après irradiation par une impulsion laser femtoseconde

L'effet d'accumulation thermique en surface d'un matériau peut être décrit quantitativement de manière simple. L'augmentation de température, due à l'énergie thermique résiduelle associée à l'absorption de chaque impulsion, est supposée être instantanée. En effet, la durée des impulsions de quelques centaines de femtosecondes est significativement inférieure au temps de diffusion thermique, qui est supérieur à $0,1 \mu\text{s}$ [Eaton et al. 2005].

Pour estimer la température résiduelle de la surface, la dissipation de l'énergie thermique par conduction après l'absorption d'une impulsion laser, est déterminée en résolvant l'équation de la chaleur. Dans le cas d'un milieu isotrope et homogène, avec des coefficients thermodynamiques constants et sans source interne volumique, cette équation s'écrit :

$$\lambda_{th} \nabla^2 T(r, t) = \rho \cdot C_p \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} \quad (5.2)$$

avec $T(r, t)$ la température (en K), λ_{th} la conductivité thermique du matériau (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), ρ la masse volumique du matériau (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et C_p la capacité thermique massique (en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Les coefficients λ_{th} , ρ et C_p permettent de définir la diffusivité thermique κ (en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) par :

$$\kappa = \frac{\lambda_{th}}{\rho C_p}. \quad (5.3)$$

Dans les années 1950, N.N. Rykalin a développé et mis au point les solutions à l'équation de la conduction de chaleur, dans "*Die Wärmegrundlagen des Schweißvorgangs*" (VEB Verlag Technik, en 1957), pour décrire les procédés de soudage dans des corps semi-infinis et infinis [Radaj 1992]. Ces solutions peuvent également servir à étudier l'évolution temporelle et spatiale du champ de température après une irradiation laser par des impulsions courtes et ultracourtes. La durée des impulsions laser n'intervient pas dans les différentes équations de ce modèle.

Le type de solution qui nous intéresse se rapporte au cas où on considère que la géométrie de la source de chaleur est un point source stationnaire, induisant ainsi une conduction de chaleur en 3D dans une calotte sphérique (Fig. 5.2) [Weber et al. 2014].

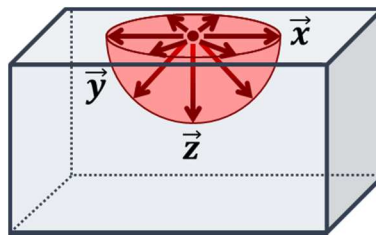


Figure 5.2: Géométrie du point source de chaleur Q , qui induit une conduction thermique en 3D dans le matériau selon une demi-sphère.

On considère une quantité de chaleur ponctuelle Q présente au centre de la surface du solide semi-infini, et se propageant à partir d'un instant $t = 0$ dans les trois dimensions. Cette quantité Q correspond à l'énergie thermique résiduelle, ce qui en 3D correspond à $Q = 2 E_{th} = 2 \eta_{th} E_{imp}$.

L'augmentation de la température ΔT , sur une distance R dans une direction arbitraire par rapport au point source, et à l'instant t s'écrit alors :

$$\Delta T(t) = T - T_0 = \frac{2 E_{th}}{\rho C_p \sqrt{(4 \pi \kappa t)^3}} e^{-\frac{R^2}{4 \kappa t}} \quad (5.4)$$

avec T_0 la température initiale, et $R^2 = x^2 + y^2 + z^2$ où x, y et z sont les coordonnées spatiales de la zone considérée [Weber et al. 2014]. Nous considérons que les coordonnées x et y correspondent au diamètre de notre spot à la surface donc au diamètre du faisceau focalisé en surface donc à $z = 0$, et que la température initiale est la température ambiante, soit $T_0 = 293$ K.

Weber *et al.* présentent des courbes d'évolution de la température de surface correspondant à l'équation (5.4) sur une surface d'acier inoxydable (*CrNi-steel*). Ils considèrent que l'énergie laser est déposée à la surface, donc que la chaleur résiduelle se trouve en $x = y = z = 0$, et ils présentent l'évolution de température pour deux valeurs d'énergies thermiques résiduelles de 0,1 et 1 μ J (Fig. 5.3).

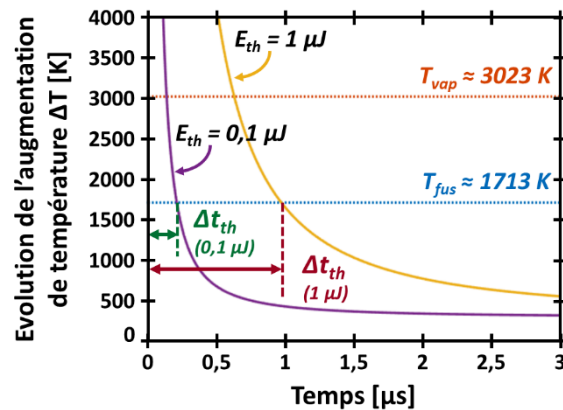


Figure 5.3: Evolution de la température en surface du matériau (acier inoxydable) pour deux énergies thermiques E_{th} de 0,1 et 1 μ J. Les lignes horizontales représentent la température de vaporisation T_{vap} et de fusion T_{fus} du matériau. Les double-flèches décrivent ce qui est considéré comme le temps de dissipation Δt_{th} de l'énergie thermique au sein du matériau.

Au début du processus à $t = 0$, la température au point irradié présente une valeur non physique extrêmement élevée en surface sur une durée très courte, car le point source et la durée sur laquelle le matériau est soumis à l'énergie thermique résiduelle sont tous deux des données infinitésimales, comme le suppose le modèle de [Radaj 1992]. Malgré cette singularité, le point à noter est que l'augmentation de la température est plus importante avec une énergie incidente plus élevée.

Après une durée qui dépend de cette énergie incidente, la température de surface décroît pour atteindre la température de vaporisation T_{vap} , qui dans le cas d'un acier inoxydable est d'environ 2750°C soit 3023 K. A partir de cette valeur de température, le modèle est considéré comme valide. Cela nous permet d'avoir un ordre de grandeur du temps à partir duquel on peut suivre l'évolution de la température de surface.

L'autre température qui nous intéresse est la température de fusion T_{fus} de l'acier inoxydable, qui est d'environ 1440°C soit 1713 K. Cette valeur permet de définir la durée nécessaire pour que la température résiduelle de la surface décroisse jusqu'à cette température de fusion (Fig. 5.3). Au-delà de cette durée de dissipation de l'énergie thermique, que l'on note Δt_{th} , on considère que la matière est à nouveau à l'état solide.

Utilisons ce modèle en faisant varier la quantité d'énergie participant à l'augmentation de la température de la surface. Pour avoir une première estimation de la dissipation de l'énergie

thermique au sein du matériau après une impulsion, nous faisons l'hypothèse que l'énergie thermique résiduelle E_{th} est égale à la moitié de l'énergie des impulsions incidentes E_{imp} , autrement dit que la fraction η_{th} vaut 0,5.

Ce choix de valeur pour η_{th} est justifié par le fait qu'une certaine partie de l'énergie incidente de l'impulsion est réfléchiée, selon le coefficient de réflexion du matériau pour une longueur d'onde donnée. La réflectivité du matériau dépend également du type de métal considéré et de sa rugosité initiale. Sa valeur n'est pas exactement connue dans le cas des échantillons d'acier inoxydable 316L utilisés dans ces travaux.

De manière générale, les mesures expérimentales de la réflectivité des matériaux donnent des valeurs comprises entre 50 % et 80 %, pour des surfaces polies dans le domaine du visible et du proche infra-rouge [Nayak & Gupta 2010 ; Vorobyev & Guo 2012, 2015]. Aussi, comme il s'agit surtout de donner des ordres de grandeur des quantités d'énergie mises en jeu pour augmenter la température de la surface, nous utilisons ce facteur η_{th} de 0,5.

D'après les caractéristiques de notre source laser à fibre Ytterbium, il est possible d'atteindre des énergies par impulsion maximales de 150 μJ . Ainsi, en faisant varier la valeur de l'énergie E_{imp} de 1 à 150 μJ , on constate que la durée de dissipation Δt_{th} de l'énergie thermique résiduelle est alors inférieure à la vingtaine de microsecondes en fonction de la quantité d'énergie résiduelle (Fig. 5.4). Ceci vérifie bien l'assertion qui stipule que la durée de relaxation de l'énergie incidente par couplage électron-phonon, d'une dizaine de picosecondes, est largement inférieure à la durée de diffusion thermique [Eaton et al. 2005 ; Valette 2004 ; Weber et al. 2014]. Cela reste valable même pour de très faibles valeurs d'énergie incidente, comme à 1 μJ .

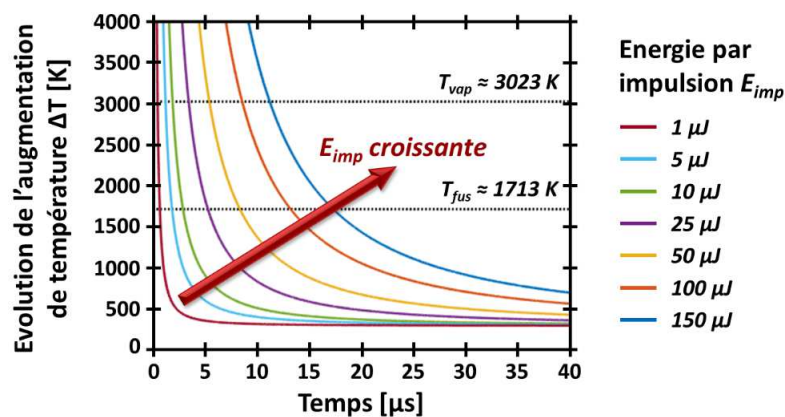


Figure 5.4: Evolution de la température en surface d'acier inoxydable, pour des énergies par impulsion E_{imp} allant de 1 à 150 μJ , afin de définir la durée de diffusion thermique Δt_{th} .

Pour résumer, nous voyons qu'après irradiation d'une unique impulsion laser sur une surface d'acier inoxydable, la température de cette surface croît brutalement pour vaporiser une partie du matériau. Ensuite la température décroît et tend vers sa valeur initiale, sur une durée de quelques microsecondes. A partir de ce moment, nous pouvons considérer que la topographie de la surface s'est stabilisée après avoir subi des modifications de topographie liée à un début d'ablation.

Dans la suite, nous considérons l'irradiation par un train d'impulsions, dont le nombre est donné par le temps de tir dans un cas statique ou par le recouvrement des impacts dans un cas dynamique. Ces impulsions sont plus ou moins rapprochées dans le temps, et il convient de mettre

en relation le temps de relaxation de l'énergie thermique avec cette période temporelle entre chaque impulsion.

5.4 Augmentation de la température en un spot du matériau après irradiation par un train d'impulsions laser

La source laser à fibre Ytterbium, utilisée dans le cadre de ces travaux, est intégrée dans une machine de micro-usinage, permettant de balayer la surface du matériau à traiter avec le faisceau laser. En travaillant à une certaine vitesse de balayage du faisceau v_{scan} pour un taux de répétition particulier $\nu_{rép}$, on peut alors définir le recouvrement des impacts à la surface R_L (Eq. 1.12) qui correspond à un nombre d'impulsions consécutives par spot de la surface N_{imp} . Ces impulsions sont espacées temporellement d'une durée dépendant du taux de répétition utilisé : $\Delta t_{rép} = 1/\nu_{rép}$.

Le tableau suivant présente les durées des périodes entre les impulsions pour des taux de répétition classiquement utilisés en texturation laser.

$\nu_{rép}$ (kHz)	1	10	50	100	250	500	1000	2000
$\Delta t_{rép}$ (μ s)	1000	100	20	10	4	2	1	0,5

Table 5.1: Ecart temporel entre impulsions laser pour différents taux de répétition couramment utilisés en traitement laser.

Ces périodes temporelles entre les impulsions sont à mettre en relation avec la durée de dissipation de l'énergie thermique Δt_{th} , qui est liée à l'énergie incidente des impulsions E_{imp} par la relation suivante :

$$\Delta t_{th}(E_{imp}) = \frac{1}{4 \pi \kappa} \times \left(\frac{2 \eta_{th} E_{imp}}{\rho C_p T_{fus}} \right)^{2/3} . \quad (5.5)$$

La figure 5.5 représente l'évolution de la durée de dissipation de l'énergie thermique en fonction de l'énergie résiduelle incidente, sur laquelle viennent se superposer les différentes périodes temporelles entre les impulsions $\Delta t_{rép}$. On remarque que pour des taux de répétition supérieurs à 250 kHz, il faudra mettre en œuvre des valeurs d'énergies d'impulsion inférieures à la vingtaine de microjoules. Dans le cas contraire, l'intervalle de temps entre deux impulsions consécutives est trop court pour que la quantité d'énergie thermique puisse être dissipée, ce qui peut générer des phénomènes d'accumulation thermique.

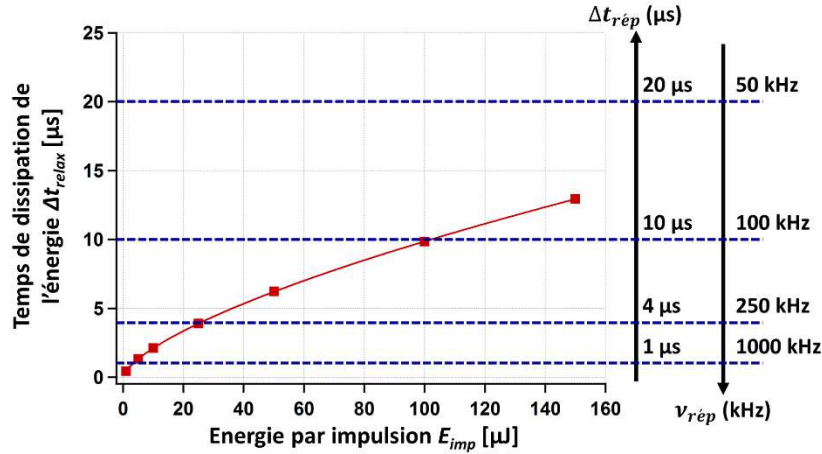


Figure 5.5: Durée de dissipation de l'énergie Δt_{th} en fonction de l'énergie incidente d'une impulsion E_{imp} , données grâce à la relation (5.5), et représentations des durées Δt_{rep} entre impulsions pour différents taux de répétition ν_{rep} (flèches de droite).

Comme précédemment, nous nous servons des travaux de Weber *et al.* pour décrire l'évolution de la température de surface d'un spot soumis à un train d'impulsions. Nous supposons que chaque impulsion incidente a le même effet sur la matière. Le nombre d'impulsions par spot est donné par la durée d'irradiation Δt_{irr} de ce spot et par le taux de répétition, selon la relation :

$$N_{imp} = \text{floor}(\Delta t_{irr} \times \nu_{rep}) + 1 \quad (5.6)$$

avec $\text{floor}(x)$ la fonction permettant de donner l'arrondi par défaut de x [Weber et al. 2014].

L'équation (5.4) décrit l'évolution de la température ΔT en surface du matériau après une unique impulsion. Pour prendre en considération l'effet d'une série d'impulsions d'énergie $E_{imp} = E_{th}/\eta_{th}$ et délivrées à la fréquence ν_{rep} et indiquer la contribution d'une N ème impulsion à l'augmentation de la température, cette relation (5.4) peut être modifiée selon cette forme :

$$\Delta T(t, N) = \frac{2 \eta_{th} E_{imp}}{\rho C_p \sqrt{(4 \pi \kappa)^3}} \times \frac{H\left(t - \frac{N-1}{\nu_{rep}}\right)}{\sqrt{\left(t - \frac{N-1}{\nu_{rep}}\right)^3}} \times e^{-\frac{1}{t - \frac{N-1}{\nu_{rep}}} \times \frac{R^2}{4 \kappa}} \quad (5.7)$$

avec $1 < N < N_{imp}$ l'impulsion arrivant avec le décalage $(N-1)/\nu_{rep}$ par rapport à l'instant $t=0$, et $H(t)$ la fonction de Heaviside (également appelée fonction échelon unité ou fonction marche d'escalier) définie par $H(t) = 0$ pour $t < 0$ et $H(t) = 1$ pour $t \geq 0$.

En considérant que les propriétés (ρ, C_p, κ) du matériau restent constantes par rapport à la température et au temps, la contribution de chaque impulsion à la température du matériau peut être sommée, ce qui donne la relation suivante :

$$\Delta T_{\Sigma}(t) = \frac{2 \eta_{th} E_{imp}}{\rho C_p \sqrt{(4 \pi \kappa)^3}} \times \sum_{N=1}^{N_{imp}} \left(\frac{H\left(t - \frac{N-1}{\nu_{rep}}\right)}{\sqrt{\left(t - \frac{N-1}{\nu_{rep}}\right)^3}} \times e^{-\frac{1}{t - \frac{N-1}{\nu_{rep}}} \times \frac{R^2}{4 \kappa}} \right). \quad (5.8)$$

Cette expression rend compte de l'évolution temporelle de l'augmentation de la température à la surface du matériau causée par un train de N_{imp} impulsions, délivrées à la fréquence ν_{rep} . Les

travaux de Weber *et al.* montrent l'effet d'accumulation thermique lié à la fréquence des impulsions, avec des impulsions d'énergie égale à 5 μJ et 25 μJ , de durée 6 ps, délivrées à des taux de répétition de 50 et 250 kHz [Weber *et al.* 2014].

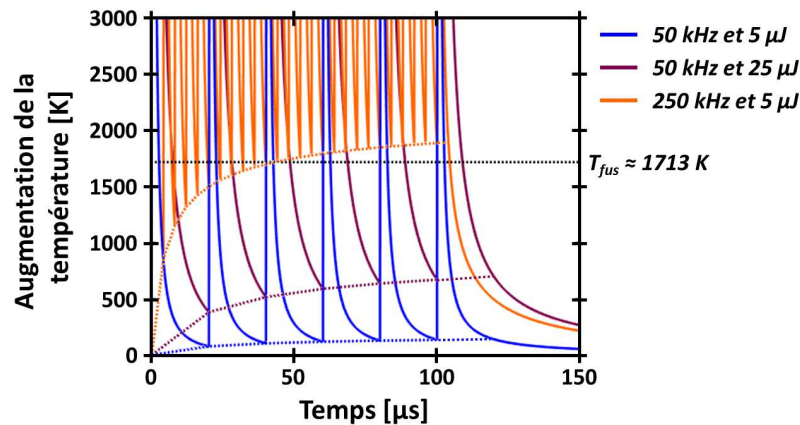


Figure 5.6: Evolution temporelle de l'augmentation de la température de la surface d'acier inoxydable, pour différents taux de répétition (50 et 250 kHz) et des énergies thermiques de 5 et 25 μJ . L'enveloppe inférieure (en pointillés) de chaque courbe d'évolution montre les différentes augmentations de la température. A 50 kHz, la température augmente sans dépasser la température de fusion, tandis que l'accumulation thermique est clairement visible pour la fréquence de 250 kHz. Courbes reproduites à partir de [Weber *et al.* 2014].

Au taux de répétition de 50 kHz et pour une énergie thermique de 5 μJ , la température de la surface après la première impulsion diminue pour atteindre une valeur de température supérieure d'environ 100 K par rapport à la température initiale du matériau, au bout d'une durée $\Delta t_{r\acute{e}p}$ de 20 μs juste avant qu'une seconde impulsion ne frappe le même spot. Après chaque nouvelle impulsion, la température résiduelle augmente légèrement, sans jamais dépasser la température de fusion. Ceci se vérifie également pour l'énergie E_{th} de 25 μJ : l'augmentation de la température de surface est plus importante qu'à 5 μJ , mais l'énergie thermique parvient à se dissiper avant l'arrivée de chaque impulsion.

En revanche, pour la fréquence de 250 kHz, il faut moins d'une dizaine d'impulsions pour que la température résiduelle dépasse la température de fusion de l'acier inoxydable. En effet, chaque impulsion arrive sur le matériau au bout d'un temps $\Delta t_{r\acute{e}p}$ de 4 μs , ce qui ne laisse pas suffisamment de temps au matériau pour se refroidir. Cela signifie que la surface reste à l'état liquide entre deux impulsions successives, et que chaque nouvelle impulsion touche une surface encore liquide. On perd alors le caractère particulier du processus « athermique » et les phénomènes entrent alors dans le domaine de l'hydrodynamisme.

5.5 Accumulation thermique au sein du matériau et détermination des limites de conditions opératoires à utiliser

Afin de simplifier la représentation de l'augmentation de la température de surface (Eq. 5.8), qui est à l'origine d'accumulation thermique en surface du matériau, Weber *et al.* ont exprimé la température résiduelle dans le matériau sous la forme suivante :

$$\Delta T_{acc} \left(t = \frac{N_{imp}}{v_{rép}} \right) = \frac{2 \eta_{th} E_{imp}}{\rho C_P \sqrt{\left(\frac{4 \pi \kappa}{v_{rép}} \right)^3}} \times \sum_{N=1}^{N_{imp}} \frac{1}{\sqrt{N^3}}. \quad (5.9)$$

Cette équation, appelée « équation d'accumulation de chaleur » dans [Weber et al. 2014], permet d'estimer l'augmentation de la température à la surface du matériau en un spot, en prenant en compte la durée d'irradiation Δt_{irr} de celui-ci. Elle représente l'enveloppe inférieure de la courbe d'évolution de l'augmentation de la température après un train d'impulsions d'énergie E_{imp} , comme on a pu le voir sur la figure 5.6. On suppose toujours dans ce cas que la température initiale T_0 du matériau est de 293 K.

Pour calculer cette durée d'irradiation dans le cadre d'un usinage laser dynamique réalisé avec un faisceau balayant la surface à une vitesse v_{scan} , on considère un spot de la surface de dimensions égales au diamètre du faisceau focalisé D_{foc} . Cette durée permet également de définir le nombre d'impulsions cumulées qui arrivent sur le spot considéré. La durée d'irradiation est donnée par la relation :

$$\Delta t_{irr} = \frac{D_{foc}}{v_{scan}} = \frac{N_{imp}}{v_{rép}}. \quad (5.10)$$

En fonction de la vitesse de balayage pour un certain taux de répétition, le temps d'irradiation d'un spot considéré est donc plus ou moins long. Cela signifie donc que différentes températures résiduelles ΔT_{acc} seront atteintes, en fonction de cette vitesse d'avance du faisceau (Fig. 5.7).

Pour les différents calculs et applications numériques dans la suite de cette partie, nous nous plaçons dans des conditions relativement similaires aux travaux de [Weber et al. 2014], mais en tenant compte des conditions spécifiques avec notre système laser. Dans leurs travaux, les dimensions du faisceau focalisé sont de l'ordre de la vingtaine de micromètres.

Nous considérons donc une irradiation de la surface avec un faisceau IR à la longueur d'onde de 1030 nm, agrandi d'un facteur 3 grâce à l'expandeur de faisceau et focalisé sur la surface de l'échantillon avec une lentille *F-theta* de focale 100 mm. Le diamètre théorique du faisceau focalisé D_{foc} est alors de 26,2 μm . Cela définit donc les dimensions du spot à la surface, sur lequel l'augmentation de température est étudiée.

Nous décrivons l'augmentation de température en surface du matériau pour les différentes fréquences permises : 1, 10, 50, 100, 250, 500, 1000 et 2000 kHz.

Considérons un spot de la surface d'acier inoxydable, balayé par le faisceau laser focalisé à une vitesse de 500 mm/s à une fréquence de 100 kHz. Il est irradié pendant une durée de 60 μs , autrement dit c'est comme s'il avait reçu 6 impulsions consécutives. La température résiduelle ΔT_{acc} atteinte en ce spot approche alors les 1500 K. En diminuant la vitesse de balayage à 150 mm/s, le spot est alors irradié pendant 175 μs et il reçoit alors 17 impulsions consécutives. Au bout de ce temps d'irradiation, la température résiduelle tend vers la température de fusion de l'acier inoxydable de 1713 K. Lorsque la vitesse est encore réduite à une valeur de 50 mm/s, cela revient à irradier le spot pendant 525 μs avec 52 impulsions consécutives. On note alors que la température résiduelle ΔT_{acc} dépasse alors la température de fusion du matériau.

On constate que pour un taux de répétition donné (100 kHz) et une certaine énergie incidente ($E_{imp} = 30 \mu\text{J}$), plus la vitesse de balayage est basse plus la température résiduelle en un spot est élevée.

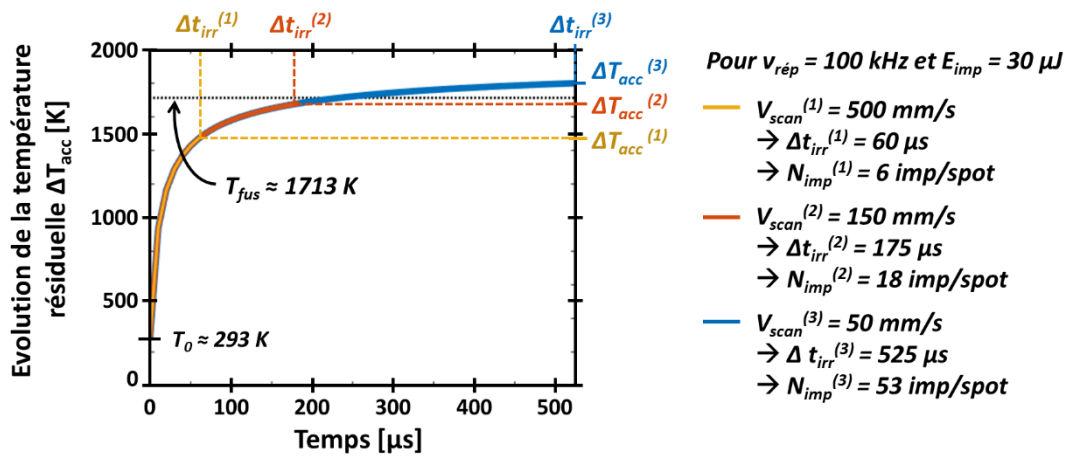


Figure 5.7: Mise en évidence de l'influence de la vitesse de balayage V_{scan} sur l'augmentation de la température résiduelle ΔT_{acc} en un spot de la surface du matériau. Plus cette vitesse est élevée ($V_{scan}^{(1)} > V_{scan}^{(3)}$), moins la durée d'irradiation du spot est longue ($\Delta t_{irr}^{(1)} < \Delta t_{irr}^{(3)}$), et moins le nombre d'impulsions cumulées sur ce spot est grand, et ainsi moins la température résiduelle est haute ($\Delta T_{acc}^{(1)} < \Delta T_{acc}^{(3)}$).

De ce constat, nous avons donc déterminé, pour chaque taux de répétition sus-cité, les différents couples maximaux « énergie incidente E_{imp} – nombre d'impulsions N_{imp} » avec lesquels on peut irradier la surface du matériau et faire augmenter la température résiduelle, sans toutefois dépasser la température de fusion.

La figure suivante présente les résultats numériques pour les différentes fréquences des impulsions, allant de 10 kHz à 2 MHz. En ce qui concerne le taux de répétition de 1 kHz, les énergies à mettre en œuvre avant d'atteindre la température de fusion du matériau sont supérieures à 25 mJ, ce qui correspond à des valeurs qui ne sont jamais atteintes par les sources femtoseconde actuelles. Les valeurs maximales d'énergie par impulsion sont obtenues avec les sources laser Titane:Saphir, soit environ 1 mJ à une fréquence de 1 kHz.

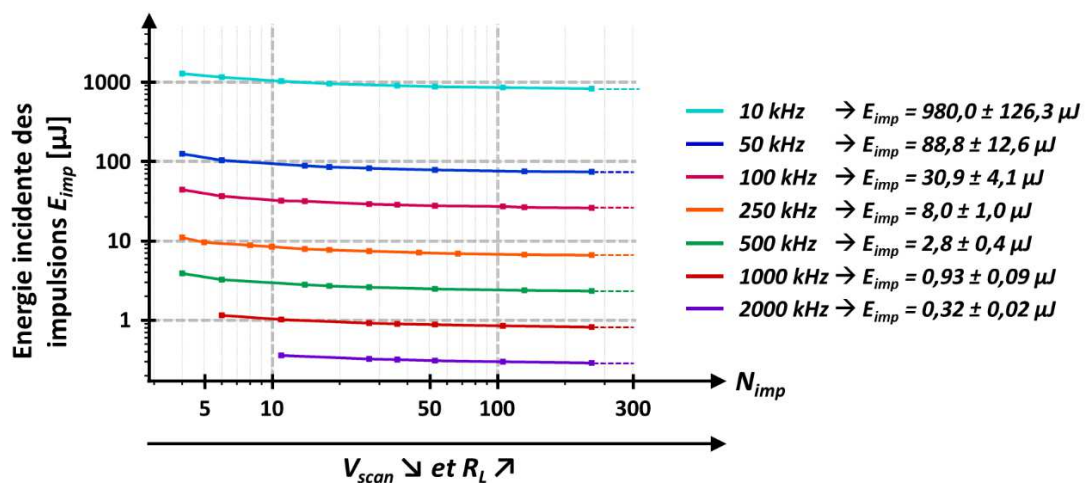


Figure 5.8: Seuils d'énergie d'impulsion incidente E_{imp} en fonction du nombre d'impulsions N_{imp} cumulées sur un spot de la surface irradiée, pour différents taux de répétition. Ces valeurs d'énergies induisent une augmentation de la température résiduelle ΔT_{acc} qui tend vers la température de fusion de l'acier inoxydable.

De manière générale, ce graphique montre qu'à partir de 50 impulsions par spot, l'énergie résiduelle impliquée dans l'augmentation de température de la surface devient constante. En dessous de ce seuil, on observe que pour des vitesses de balayage plus élevées et donc un nombre d'impulsions par spot inférieur, le matériau peut absorber plus d'énergie avant que la température résiduelle n'atteigne la température de fusion. On note également que l'on peut classer les couples « $E_{imp} - N_{imp}$ » pour chaque taux de répétition suivant 4 ordres de grandeur différents.

Pour 10 kHz, la température résiduelle tend vers la température de fusion du matériau pour des énergies de l'ordre du millijoule, quelle que soit la valeur du nombre d'impulsions par spot. Ensuite pour les fréquences de 50 et 100 kHz, il faut mettre en œuvre des énergies comprises entre une cinquantaine et une centaine de microjoules, avant d'atteindre la température de fusion du matériau. A 250 et 500 kHz, les plages de valeurs d'énergie thermique sont inférieures à la dizaine de μJ , et pour les taux de répétition élevés de 1 et 2 MHz il faut que ces valeurs soient inférieures à 1 μJ .

Dans la suite, nous considérons les taux de répétition suivants : 50 – 100 – 250 et 500 kHz. En effet les taux de répétition de 1 et 10 kHz sont des valeurs caractéristiques des sources laser de type Titane:Saphir. Toutefois, étant données les énergies maximales que l'on peut atteindre avec notre propre source laser et la rapidité d'usinage que l'on cherche à atteindre, il ne serait pas judicieux de travailler à ces fréquences. Nous n'avons pas considéré les fréquences de 1 et 2 MHz dans la mesure où la plupart des machines de micro-usinage peuvent atteindre des taux de répétition maximaux de 500 kHz.

5.6 Détermination de conditions opératoires : fluence laser et nombre d'impulsions consécutives

Convertissons maintenant les différentes valeurs d'énergie E_{imp} des impulsions, obtenues précédemment (Fig. 5.8), en une énergie par unité de surface, donc en une fluence. On suppose que ces différentes énergies incidentes à chaque taux de répétition sont appliquées sur le spot de la surface de manière uniforme. C'est la raison pour laquelle la fluence laser, correspondant à l'énergie résiduelle incidente par unité de surface, est exprimée comme pour un faisceau *top-hat* par la relation suivante :

$$F_0 = \frac{E_{imp}}{S_{spot}} = \frac{4 E_{imp}}{\pi D_{foc}^2} \quad (5.11)$$

avec $D_{foc} = 26,2 \mu\text{m}$.

La table 5.2 présente les différentes valeurs de fluences laser obtenues en surface du matériau, en fonction des différentes énergies d'impulsion E_{imp} , dont les valeurs sont tirées de la figure 5.8, pour les taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz.

Taux de répétition $\nu_{rép}$ [kHz]	Energie par impulsion E_{imp} [μ J]	Fluence laser F_0 [J/cm ²]
50 kHz	88,8 \pm 12,6 μ J	16,4 J/cm ²
100 kHz	30,9 \pm 4,1 μ J	5,7 J/cm ²
250 kHz	8,0 \pm 1,0 μ J	1,5 J/cm ²
500 kHz	2,8 \pm 0,4 μ J	0,52 J/cm ²

Table 5.2 : Valeurs de fluences laser atteintes en surface du matériau, pour les taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz, en fonction de l'énergie incidente des impulsions participant à l'élévation en température du matériau.

Ces différentes valeurs de fluence laser sont à mettre en relation avec les deux régimes d'ablation, abordés au chapitre 1 (Partie 1.2.2.2) : le régime d'ablation « douce » (*gentle ablation*) ou de basse fluence, et le régime d'ablation « forte » (*strong ablation*) ou de haute fluence. La distinction entre ces deux régimes est considérée à partir d'une fluence de 1 J/cm² [Mannion et al. 2004 ; Nolte et al. 1997]. Ainsi, pour les taux de répétition de 50 et 100 kHz, on peut constater que les valeurs seuils d'énergie thermique à l'origine de l'augmentation de température induisent des valeurs de fluences largement supérieures à 1 J/cm², ce qui place le processus dans le régime d'ablation « forte ».

Or la modification de la topographie de la surface, que l'on souhaite obtenir pour des applications de contrôle de la mouillabilité, est basée sur l'obtention d'une rugosité à double échelle de la surface, micro- et nanométrique. La présence de la nano-rugosité dépend des conditions énergétiques utilisées : en effet ces nanostructures de type *ripples* apparaissent dans le régime d'ablation « douce » et pour des fluences laser proches du seuil d'ablation du matériau [Mannion et al. 2004]. C'est pourquoi il est préférable de travailler à des fluences qui ne sont pas trop élevées, afin de garantir la présence de ces *ripples* nanométriques.

Ainsi, pour les taux de répétition de 50, 100 et 250 kHz, nous avons opéré à une fluence de 1 J/cm² pour un diamètre de spot d'une trentaine de micromètres, ce qui correspond à une énergie par impulsion de 6 μ J. Il est alors possible de travailler à ces taux de répétition, sans risquer d'atteindre la fusion du matériau en un spot de la surface pour un passage du faisceau. En ce qui concerne la fréquence de 500 kHz, afin de ne pas dépasser la température de fusion du matériau, il faut travailler à une énergie maximale d'environ 3 μ J pour un spot d'environ 30 μ m, ce qui donne donc une fluence en ce spot de \sim 0,5 J/cm².

Comme le montre la figure 5.8, ceci est donc valable sur la plage du nombre d'impulsions par spot N_{imp} allant de quelques impulsions à plusieurs centaines d'impulsions consécutives. Dans le cadre d'un balayage de la surface métallique par le faisceau laser, il s'agit de trouver le meilleur compromis entre vitesse d'usinage et enlèvement de matière. En effet, il n'est pas nécessaire d'avoir un recouvrement des impacts trop important, car cela reviendrait à diminuer de manière trop importante la vitesse de balayage et donc le rendement d'usinage.

Par conséquent, si on considère que l'on choisit un nombre d'impulsions par spot compris entre 5 et 100, ce qui revient à avoir un recouvrement des impacts compris entre 80 et 99 %, il est possible d'allier à la fois rapidité et efficacité d'usinage. De plus, ces valeurs coïncident avec ce qui est utilisé dans la littérature en ce qui concerne le recouvrement des impacts lors de la texturation de surface par usinage suivant un motif particulier [Ahmed & Kietzig 2016 ; Martínez-Calderon et al. 2016].

5.7 Décroissance de la température en surface du matériau

Nous venons de définir un domaine de conditions opératoires, notamment en ce qui concerne la quantité d'énergie à apporter au matériau afin de ne pas atteindre sa température de fusion, et également au niveau du recouvrement des impacts en un spot particulier.

Nous souhaitons à présent déterminer la durée au bout de laquelle la température du matériau passe d'une valeur ΔT_{acc} atteinte après un temps d'irradiation t_{irr} , jusqu'à sa valeur initiale T_0 , que l'on a choisie à 293 K. Ces durées, notées $\Delta t_{\rightarrow T_0}$, sont définies lorsque la température atteint une valeur de 300 K.

Pour déterminer ces durées, nous nous basons sur les courbes d'évolution temporelle de l'augmentation de la température de la surface après irradiation d'un train d'impulsions consécutives, obtenues grâce à la relation (5.8). Nous avons précisé précédemment que nous considérons que ce nombre d'impulsions N_{imp} est compris entre 5 et 100, pour les différents taux de répétition, à savoir 50 – 100 – 250 et 500 kHz.

Les différentes durées $\Delta t_{\rightarrow T_0}$ sont donc recherchées pour cinq recouvrements N_{imp} distincts (5, 10, 20, 50 et 100), associés aux énergies d'impulsion E_{imp} permettant de travailler en régime d'ablation « douce ». Concrètement pour les taux de répétition de 50 à 250 kHz, l'énergie E_{imp} en consigne est de 6 μJ , et pour 500 kHz elle vaut $2,7 \pm 0,3 \mu\text{J}$. Cela donne donc des évolutions temporelles de la température de la surface comme le montre la figure suivante.

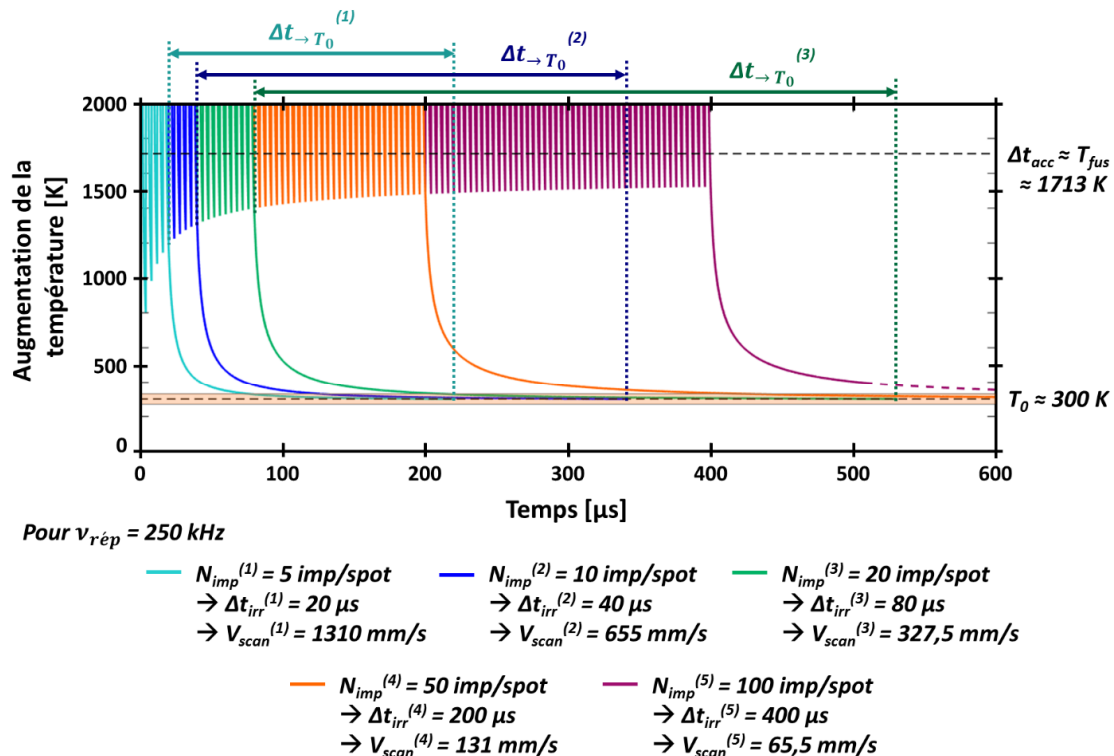


Figure 5.9: Mise en évidence de la durée de décroissance de la température en un spot, après irradiation par des trains d'impulsions laser correspondant à un nombre d'impulsions consécutives de 5, 10, 20, 50 et 100, à un taux de répétition de 250 kHz pour une énergie incidente de 6 μJ . L'intervalle de temps pour que la température revienne à sa valeur initiale croît avec un recouvrement croissant des impacts.

En fonction du taux de répétition avec lequel on étudie l'évolution temporelle de la température, différentes températures résiduelles ΔT_{acc} maximales en un spot sont obtenues (Fig. 5.10). Pour

les fréquences de 50 et 100 kHz, ces températures sont comprises entre 400 et 600 K. En revanche, pour 250 et 500 kHz, les valeurs de ΔT_{acc} sont supérieures à 1200 K, sans toutefois dépasser la température de fusion de l'acier inoxydable.

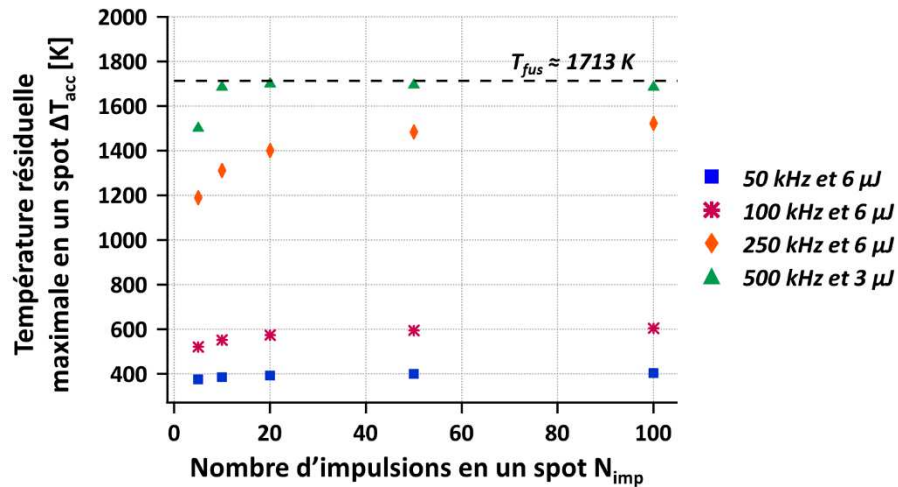


Figure 5.10: Evolution de la température résiduelle ΔT_{acc} maximale en un spot de la surface, irradié pour un nombre d'impulsions compris entre 5 et 100, aux taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz.

Concernant le temps nécessaire à la surface pour que sa température revienne à 300 K, on observe que pour un nombre croissant N_{imp} d'impulsions consécutives en un spot, la décroissance de la température en ce spot nécessite une durée $\Delta t_{\rightarrow T_0}$ plus importante. Entre 5 impulsions consécutives en un spot et 100 impulsions, la durée de refroidissement de la surface est augmentée d'un facteur 5 à 6.

Pour les différents taux de répétition que nous avons considérés et pour chaque nombre d'impulsions par spot, les durées de diminution de la température de la surface sont comprises entre quelques centaines de microsecondes et quelques millisecondes (Fig. 5.11).

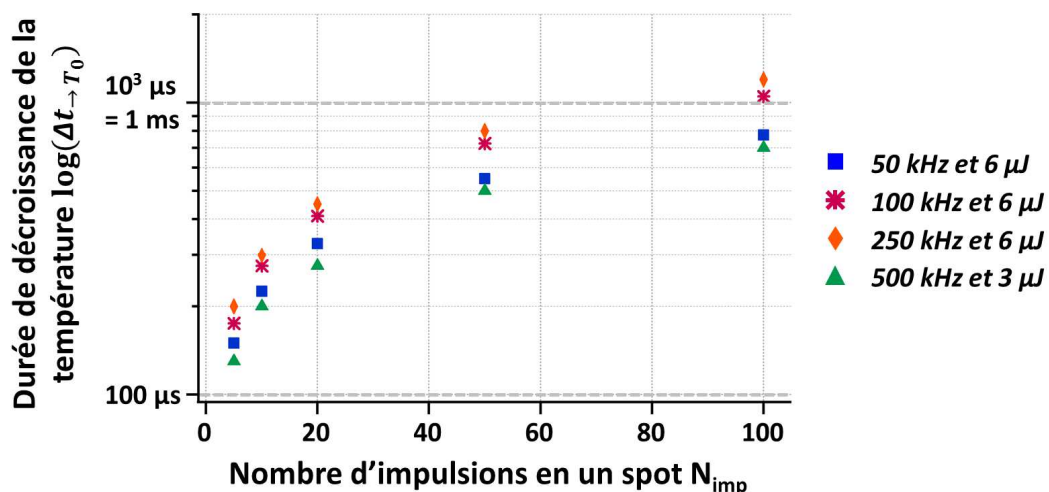


Figure 5.11: Représentation graphique des différentes durées de décroissance de la température pour des nombres d'impulsions cumulées en un spot de 5, 10, 20, 50 et 100, et pour les taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz.

Nous avons donc une approximation de l'intervalle de temps nécessaire à la matière pour se refroidir après irradiation laser, selon des conditions opératoires en termes d'énergie et de recouvrement particulières.

Comme l'objectif est de modifier la topographie de la surface dans des proportions micrométriques, il convient d'estimer les dimensions de la surface modifiée dans les conditions énergétiques définies précédemment. Généralement, les modifications topographiques sont de l'ordre des fractions de micromètres. Il est donc nécessaire de réaliser un certain nombre de passages du faisceau, afin d'obtenir les modifications souhaitées de la surface en termes de largeur et de profondeur.

5.8 Profondeur et largeur de la zone irradiée par laser

Comme nous avons vu au chapitre 1, il existe deux régimes d'ablation en fonction de la fluence F_0 en un spot de la surface. Si cette fluence est inférieure à 1 J/cm^2 , alors l'ablation de matière se situe dans ce qu'on appelle le régime d'ablation « douce » ; et si elle est supérieure à 1 J/cm^2 alors on est dans le régime d'ablation « forte » [Mannion et al. 2004 ; Nolte et al. 1997].

Nous avons utilisé des énergies incidentes d'impulsion qui correspondent au régime d'ablation « douce ». Dans ce régime, la profondeur d'ablation du matériau est liée à la profondeur de pénétration optique du matériau, et elle est définie par la relation suivante :

$$L_{douce} = \alpha^{-1} \ln \left(\frac{F_0}{F_{seuil}^\alpha} \right) \quad (5.12)$$

dans lesquelles α^{-1} correspond à la profondeur de pénétration optique (α étant le coefficient d'absorption du matériau) et F_{seuil}^α le seuil d'ablation du régime basse fluence.

Pour calculer les valeurs des profondeurs ablatées pour chaque taux de répétition, nous utilisons les valeurs de ces différents facteurs pour l'acier inoxydable : $\alpha^{-1} = 20,2 \pm 0,06 \text{ nm}$ et $F_{seuil}^\alpha = 0,13 \pm 0,01 \text{ J/cm}^2$ [Mannion et al. 2004].

Pour le calcul de la fluence F_0 , on considère les deux valeurs d'énergie incidente E_{imp} utilisées de 6 et 3 μJ , pour les fréquences respectives de 50-100-250 et 500 kHz, appliquées sur un spot de dimensions comprises entre la valeur du diamètre du faisceau laser focalisé (26,2 μm) et 30 μm .

L'application numérique de ces différents facteurs dans la relation (5.12) donne des profondeurs ablatées inférieures à 50 nm (Table 5.3). Ces différentes valeurs de profondeurs ablatées obtenues nous permettent d'affirmer que pour modifier la topographie de la surface de façon micrométrique, il est nécessaire de réaliser une succession d'irradiations du même spot afin d'enlever une quantité de matière suffisante.

Taux de répétition $\nu_{rép}$ [kHz]	Energie par impulsion E_{imp} [μJ]	Fluence laser F_0 [J/cm^2]	Profondeur ablatée L_{douce} [nm]
50, 100, 250 kHz	6 μJ	$1,0 \pm 0,2 \text{ J/cm}^2$	$40,6 \pm 4 \text{ nm}$
500 kHz	3 μJ	$0,5 \pm 0,1 \text{ J/cm}^2$	$26,6 \pm 4 \text{ nm}$

Table 5.3: Profondeurs ablatées en un spot sur acier inoxydable, pour les taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz et des énergies incidentes induisant une ablation en régime « doux ».

Ensuite, en ce qui concerne la largeur de la zone dont la topographie est modifiée, nous considérons qu'elle correspond à ce que Mannion *et al.* définissent comme étant le diamètre du cratère d'ablation, par la relation suivante :

$$D_{cratère} = w_0 \sqrt{2 \ln \left(\frac{F_0}{F_{seuil}(1) \cdot N_{imp}^{S-1}} \right)} \quad (5.13)$$

avec w_0 le rayon du *waist* du faisceau, $F_{seuil}(1)$ le seuil d'ablation du matériau pour une impulsion unique et S le coefficient d'incubation, qui caractérise le phénomène d'accumulation énergétique dans le matériau irradié par N_{imp} impulsions.

Pour les applications numériques, le *waist* du faisceau correspond à la moitié du diamètre de faisceau focalisé D_{foc} égal à $26,2 \mu\text{m}$. Pour les valeurs du coefficient d'incubation et du seuil d'ablation pour un impact laser, nous utilisons les données de [Mannion et al. 2004] qui dans le cas de l'acier inoxydable sont $S = 0,86$ et $F_{seuil}(1) = 0,21 \text{ J/cm}^2$. Pour chaque taux de répétition que l'on utilise, nous calculons les valeurs du diamètre du cratère d'ablation pour un nombre N_{imp} d'impulsions consécutives en un spot égal à 5, 10, 20, 50 et 100. Cela donne les valeurs moyennes pour chaque fréquence récapitulées dans la table suivante.

Taux de répétition $\nu_{rép}$ [kHz]	Fluence laser F_0 [J/cm ²]	Nombre d'impulsions N_{imp}	Diamètre du cratère d'ablation [μm]	
50, 100, 250 kHz	1,0 J/cm ²	5	24,8 μm	26,2 \pm 1,1 μm
		10	25,4 μm	
		20	26,1 μm	
		50	26,9 μm	
		100	27,5 μm	
500 kHz	0,5 J/cm ²	5	19,4 μm	21,1 \pm 1,4 μm
		10	20,2 μm	
		20	21,0 μm	
		50	22,1 μm	
		100	22,8 μm	

Table 5.4: Diamètres moyens du cratère d'ablation pour des taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz, pour un nombre d'impulsions consécutives en un spot N_{imp} égal à 5, 10, 20, 50 et 100.

Pour les valeurs d'énergies incidentes E_{imp} choisies, afin que la fluence laser en surface du matériau soit égale à 1 J/cm^2 à 50, 100 et 250 kHz et égale à $0,5 \text{ J/cm}^2$ à 500 kHz, et pour des nombres d'impulsions consécutives N_{imp} en un spot compris entre 5 et 100, nous obtenons des valeurs de diamètre du cratère d'ablation de l'ordre du diamètre du faisceau focalisé.

Selon ce que nous venons d'observer, après irradiation de la surface d'acier inoxydable avec les conditions opératoires sélectionnées en termes d'énergie et de recouvrement, un spot de la surface voit sa topographie modifiée sur 20 à 40 nm en profondeur, sur une largeur de moins d'une trentaine de micromètres.

Or, pour obtenir les dimensions nécessaires des structures pour des applications de modification de la mouillabilité de surface avec obtention de propriétés superhydrophobes, il faut créer une topographie à double échelle de rugosité, micrométrique et nanométrique. Pour atteindre cet

objectif, la stratégie de texturation adoptée est celle d'un micro-usinage par ablations successives en suivant un motif particulier.

5.9 Dynamique de l'irradiation d'un spot de la surface du matériau

Dans notre approche d'usinage de la surface par ablations successives, nous avons opté pour un balayage de la surface par le faisceau laser suivant un motif croisé de lignes parallèles (Fig. 5.12). Chaque trajectoire du faisceau est réalisée à une certaine vitesse de balayage v_{scan} . Celles-ci sont espacées d'un certain pas de hachurage (*hatch*) noté h , qui est de dimensions similaires au diamètre du faisceau focalisé.

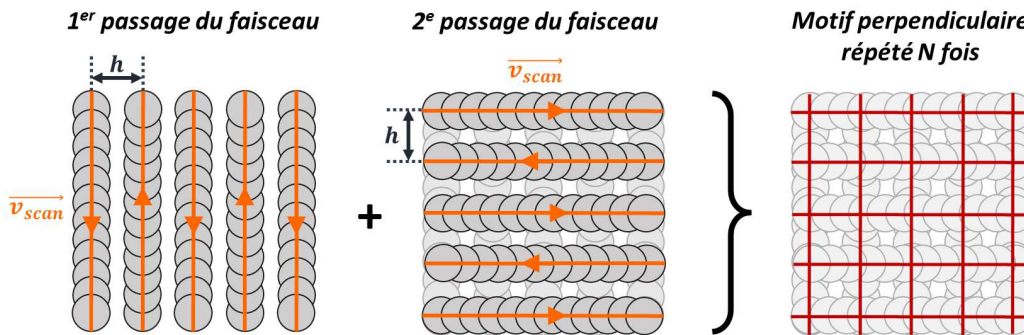


Figure 5.12: Etapes successives du procédé d'usinage par ablations successives suivant un motif croisé perpendiculairement de lignes parallèles.

On cherche à déterminer l'intervalle de temps entre deux irradiations d'un spot particulier de la surface. Pour cela, on considère que la surface à texturer est un rectangle de dimensions $(\mathcal{A} \times \mathcal{B})$, dont les quatre sommets O , A , B , et F de coordonnées respectives (x_O, y_O) , (x_A, y_A) , (x_B, y_B) et (x_F, y_F) valent (Fig. 5.13) :

$$O \begin{cases} x_O = 0 \\ y_O = 0 \end{cases} \quad A \begin{cases} x_A = \mathcal{A} \\ y_A = 0 \end{cases} \quad B \begin{cases} x_B = 0 \\ y_B = \mathcal{B} \end{cases} \quad F \begin{cases} x_F = \mathcal{A} \\ y_F = \mathcal{B} \end{cases} \quad (5.14)$$

Soit le point P dont les coordonnées spatiales (x_p, y_p) correspondent à des fractions des dimensions de la zone texturée, définies par les coefficients α et β , compris entre 0 et 1, tels que :

$$P \begin{cases} x_p = \alpha \mathcal{A} \\ y_p = \beta \mathcal{B} \end{cases} \quad (5.15)$$

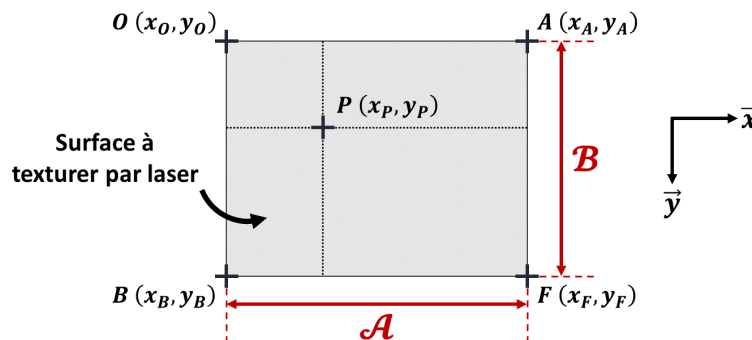


Figure 5.13: Représentation géométrique de la surface à texturer par laser.

Les trajectoires du faisceau sont réalisées en dent de scie (« *mode raster* »), en commençant par les lignes orientées verticalement dans le référentiel de l'échantillon, ce qui constitue la première passe, suivies par les lignes orientées horizontalement pour réaliser la seconde passe. Ces deux passes forment le motif croisé, qui est répété un certain nombre de fois pour obtenir les dimensions attendues des microstructures (Fig. 5.14).

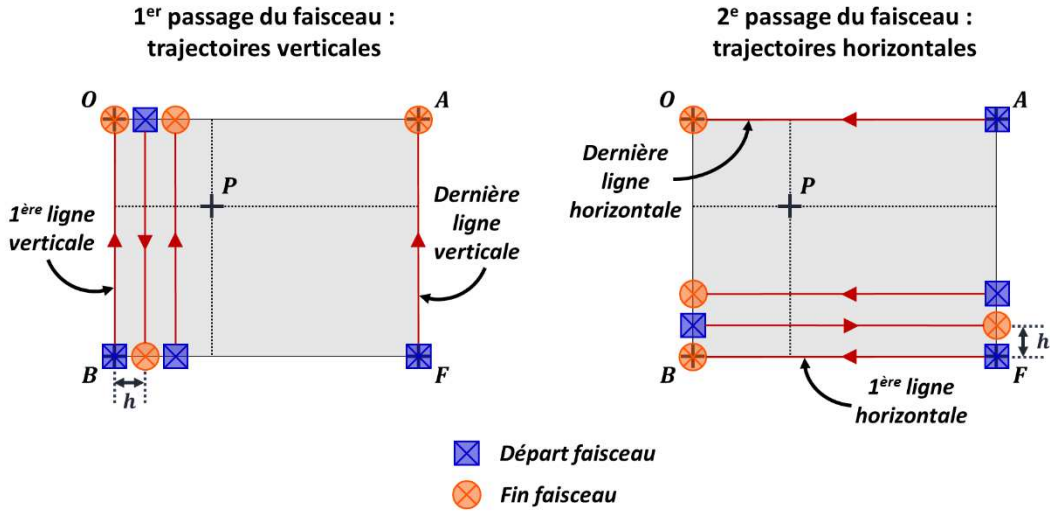


Figure 5.14: Schéma de la réalisation des trajectoires du faisceau laser lors de la texturation avec le système expérimental utilisé.

Ainsi, il est possible de calculer la durée qui s'écoule entre deux passages du faisceau au niveau du point P, en fonction de la position de ce point (x_P, y_P), des dimensions de la zone texturée ($\mathcal{A} \times \mathcal{B}$), de la distance de hachurage h et de la vitesse de balayage v_{scan} . Le lien avec le taux de répétition se fait au niveau de la vitesse de balayage.

On considère que le point P est irradié à l'instant t_0 . Pour déterminer au bout de combien de temps il est à nouveau irradié, il faut prendre en compte l'intervalle de temps prévu pour parcourir la surface verticalement du point P au point A, puis pour parcourir la surface horizontalement du point F au point P (Fig. 5.15).

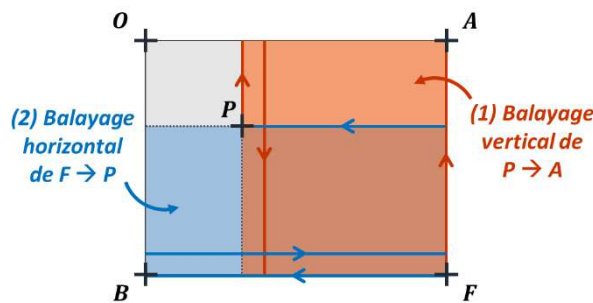


Figure 5.15: Schéma de mise en équation de l'intervalle de temps entre deux irradiations d'un point particulier de la surface texturée.

Cela correspond à un intervalle de temps donné par la relation suivante :

$$\Delta t_{P-P} = \Delta t_{\vec{y}, P-A} + \Delta t_{\vec{x}, F-P}$$

$$\Rightarrow \Delta t_{P-P} = \frac{1}{v_{scan}} \times \left[\mathcal{B} \frac{(x_A - x_P)}{h} + (y_P - y_A) + \mathcal{A} \frac{(y_F - y_P)}{h} + (x_F - x_P) \right] \quad (5.16)$$

$$\Delta t_{p-p} = \frac{N_{imp}}{D_{foc} \nu_{rep}} \times \left[\frac{\mathcal{A} \mathcal{B}}{h} (2 - \alpha - \beta) + \mathcal{A} (1 - \alpha) + \beta \mathcal{B} \right] \quad (5.17)$$

D'après cette équation et la figure précédente, on peut noter que cette procédure d'usinage laser présente un cas pour lequel la fin des trajectoires verticales est suivie par le début des trajectoires horizontales. Il s'agit du point F pour lequel les coefficients α et β valent 1. On peut considérer qu'en ce point, l'intervalle de temps Δt_{p-p} entre deux irradiations consécutives est le plus court. Il représente le cas le plus défavorable en termes d'irradiation laser.

Nous comparons l'intervalle de temps entre deux irradiations en F avec la durée $\Delta t_{\rightarrow T_0}$ au bout de laquelle la température en un spot redescend jusqu'à la valeur initiale T_0 de 293 K, pour deux dimensions de zone à texturer : $\mathcal{A} = \mathcal{B} = 0,5$ mm et $\mathcal{A} = \mathcal{B} = 5$ mm. Le second cas est plus représentatif des essais à mener pour étudier la mouillabilité des surfaces texturées. La comparaison entre Δt_{p-p} et $\Delta t_{\rightarrow T_0}$ est réalisée pour les taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz, et pour un nombre d'impulsions consécutives par spot compris entre 5 et 100, comme le montre la figure suivante.

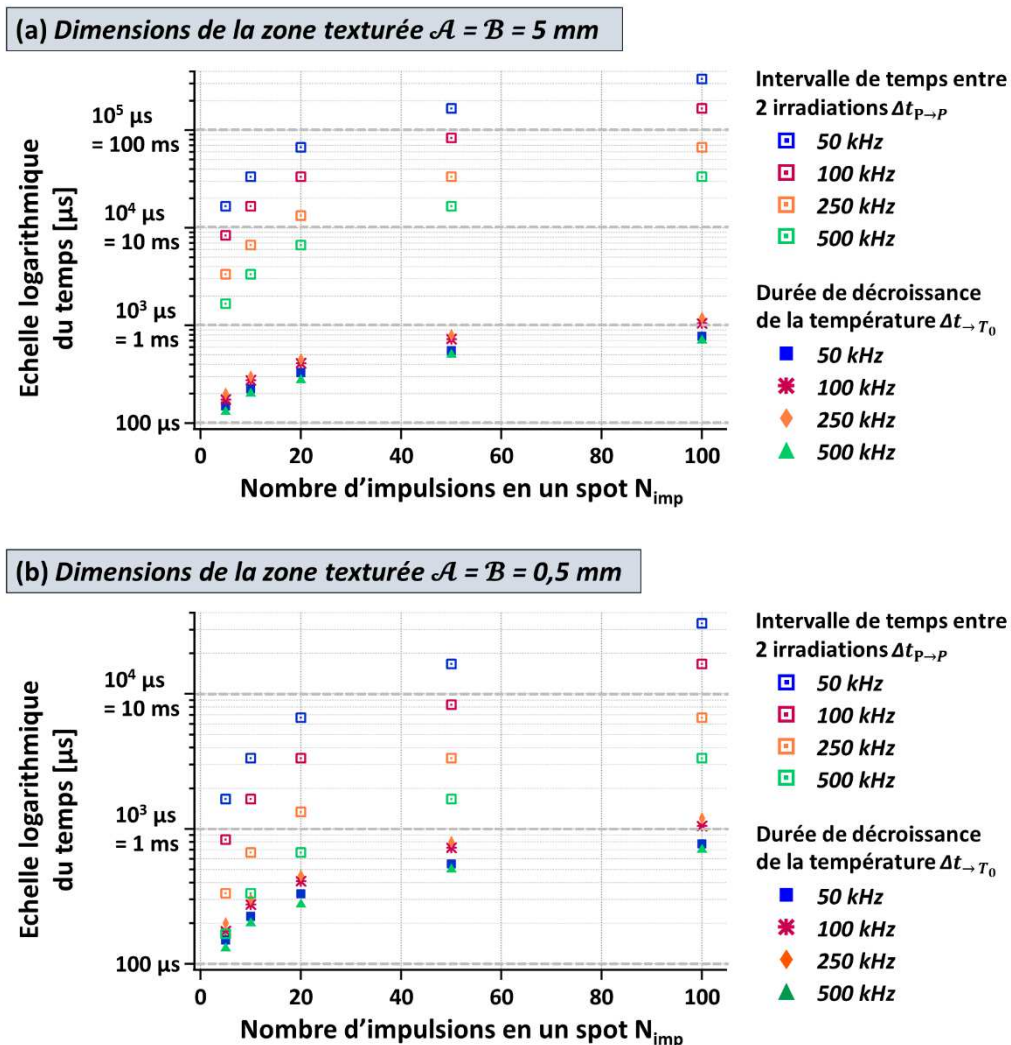


Figure 5.16: Comparaison des valeurs d'intervalles de temps entre deux irradiations du point F de la surface et de la durée de décroissance de la température de la surface, pour des carrés de dimensions (a) 5 mm et (b) 0,5 mm en fonction du nombre d'impulsions consécutives en un spot, pour des taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz.

Pour une zone à usiner de 5 mm de côté, l'intervalle de temps Δt_{p-p} entre deux irradiations au niveau du point F est supérieur à la dizaine voire à la centaine de millisecondes pour chaque taux de répétition, avec un nombre d'impulsions consécutives en un spot de plus de 20. Sur l'ensemble des valeurs de N_{imp} et pour chaque fréquence, les différentes valeurs obtenues de Δt_{p-p} sont toujours supérieures aux valeurs de durée de décroissance de température $\Delta t_{\rightarrow T_0}$, de plus d'une puissance de dix.

Concernant le cas d'une zone texturée de dimensions 0,5 mm, on constate que les deux durées Δt_{p-p} et $\Delta t_{\rightarrow T_0}$ ont des valeurs plus proches, et sont même dans certains cas quasiment du même ordre de grandeur. Cela se rapporte plus particulièrement aux fréquences de 250 et 500 kHz, pour des nombres d'impulsions N_{imp} inférieurs à 20.

Ce constat nous incite donc à opter pour un recouvrement des impacts qui permet d'avoir une vingtaine d'impulsions cumulées en un spot. Cela permet de garantir un temps entre deux irradiations du point F suffisamment grand pour que la température en ce point puisse revenir à sa valeur initiale, tout en alliant une vitesse de texturation intéressante en termes de performances d'usinage.

En prenant un nombre d'impulsions N_{imp} égal à 20, on a un recouvrement longitudinal des impacts de 95 %. Il est alors possible de déterminer les différentes vitesses de balayage du faisceau à utiliser pour chaque taux de répétition.

5.10 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé l'interaction laser-matière d'un point de vue thermique afin d'étudier l'évolution de la température en un point de la surface irradié par les impulsions laser. Nous avons ainsi défini des intervalles de conditions opératoires à utiliser, pour générer une topographie micro- et nanométrique, permettant le contrôle de la mouillabilité de la surface.

Pour cela, nous avons considéré que ces impulsions arrivent sur la surface avec une certaine énergie incidente, à un taux de répétition particulier et qu'elles se cumulent sur un spot, entraînant une augmentation de sa température. Nous avons pu délimiter les différentes valeurs d'énergies et de nombre d'impulsions cumulées qu'il est possible d'utiliser pour que la température de la surface ne dépasse pas la température de fusion du matériau, pour des taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz. Nous avons calculé les fluences correspondantes. Pour des taux de répétition de 50 et 100 kHz, les énergies d'impulsion mises en œuvre induisent des fluences laser largement supérieures à 1 J/cm^2 . Or pour garantir des conditions favorables à la génération de nanostructures auto-organisées, il convient de rester aux alentours de ce seuil de fluence. Cela correspond donc à des énergies d'impulsion de $6 \mu\text{J}$ pour les taux de répétition de 50, 100 et 250 kHz et de $3 \mu\text{J}$ pour 500 kHz.

Le calcul de la profondeur d'ablation en un spot, soumis aux conditions définies précédemment, montre que l'irradiation par un seul train d'impulsions permet d'enlever de la matière sur une épaisseur de quelques nanomètres. Comme on souhaite modifier la topographie de la surface dans des dimensions micrométriques, il convient donc de réaliser de multiples passages de faisceau pour ablater suffisamment de matière.

Une estimation des différentes durées entre deux irradiations d'un même point de la surface, pour des conditions de vitesse et de hachurage définies, nous a permis d'affiner les conditions d'irradiation pour que la température en un spot ait suffisamment de temps pour revenir à sa valeur initiale après une première irradiation. Pour les énergies incidentes citées ci-dessus aux différents taux de répétition, nous avons choisi de prendre un nombre d'impulsions cumulées en un spot égal à 20, ce qui correspond à un recouvrement des impacts de 95%.

Ainsi nous avons montré qu'il est possible d'éviter les effets indésirables de l'accumulation thermique sur l'ablation de matière en texturation de surface. En effet, dans les conditions opératoires choisies, la température d'un point de la surface, irradié par un train d'impulsions laser, a amplement le temps de décroître pour retomber à sa valeur initiale de la surface avant l'irradiation par un second train d'impulsions. On peut donc considérer qu'entre deux irradiations de la surface, la surface est à nouveau thermiquement stable et que seule sa topographie a été modifiée.

Toutefois, le changement de la rugosité de la surface entraîne une évolution de l'absorption de l'énergie incidente des impulsions par le matériau. Plus une surface est rugueuse, plus l'absorption de cette surface est importante. Or dans le modèle que nous avons utilisé, nous avons supposé que l'absorption était constante au cours du temps, et ce quelle que soit la rugosité de la surface. Cette hypothèse serait donc un point à réexaminer, en supposant que l'absorption évolue de façon linéaire pour simplifier l'analyse, tout en sachant que ces phénomènes sont définitivement non-linéaires.

Chapitre 6.

Etude expérimentale de la structuration de la surface d'un acier inoxydable 316L par des impulsions du laser à fibre Tangerine

Sommaire

6.1	INTRODUCTION.....	112
6.2	ETUDE DE L'ABLATION DE L'ACIER INOXYDABLE SOUS IRRADIATION LASER AVEC UN FAISCEAU INFRA-ROUGE	112
6.2.1	Seuil d'ablation de l'acier inoxydable en IR.....	112
6.2.2	Analyse du cratère d'ablation.....	114
6.3	MODIFICATIONS TOPOGRAPHIQUES DE LA SURFACE PAR ABLATIONS SUCCESSIVES AVEC UN FAISCEAU IR	117
6.3.1	Usinage de rainures simples et de rainures croisées à 90°.....	118
6.3.2	Usinage de rainures parallèles.....	123
6.3.3	Réalisation de deux motifs de rainures parallèles, croisés à 90°.....	125
6.4	STRUCTURES NANOMETRIQUES AUTO-ORGANISEES QUASI-PERIODIQUES.....	129
6.4.1	Obtention de <i>ripples</i> nanométriques en IR.....	129
6.4.2	Modification de l'aspect visuel de la surface texturée.....	130
6.4.3	Caractérisation des <i>ripples</i> par Transformée de Fourier Rapide.....	131
6.5	CONCLUSION.....	132

6.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons l'influence des paramètres expérimentaux sur les modifications topographiques et structurales de la surface induites par l'irradiation laser. Des échantillons d'acier inoxydable 316L ont été irradiés avec un faisceau laser statique, pour différents taux de répétition des impulsions. Nous avons ainsi déterminé le seuil d'ablation du matériau et caractérisé le cratère d'ablation obtenu. Cette étude nous a permis de vérifier les plages de conditions opératoires, estimées dans le chapitre précédent.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux modifications topographiques engendrées par de multiples passages du faisceau laser sur l'échantillon. Nous avons choisi des trajectoires de faisceau simples, pour voir l'influence du nombre de passes consécutives sur les dimensions de la zone ablatée. Notre objectif était de générer des modifications de surface à des dimensions micrométriques, tout en essayant d'obtenir une deuxième échelle nanométrique de rugosité de surface sous la forme des *ripples* décrits dans la littérature.

6.2 Etude de l'ablation de l'acier inoxydable sous irradiation laser avec un faisceau Infra-Rouge

6.2.1 Seuil d'ablation de l'acier inoxydable en IR

Avant de commencer tout travail de texturation de surface par laser, il convient de déterminer les conditions d'irradiation engendrant une modification topographique de la surface. Dans notre cas, cela revient à rechercher le seuil d'ablation de notre surface d'acier inoxydable sous des conditions bien particulières.

Au chapitre précédent, nous avons considéré que la surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau laser IR à la longueur d'onde de 1030 nm, focalisé en un spot de diamètre théorique D_{foc} de 26,2 μm . En ce qui concerne le taux de répétition auquel les impulsions sont délivrées, nous avons choisi de travailler avec une fréquence maximale de 500 kHz, donnée par le *Pulse Picker* (PP). Cette fréquence peut être modulée grâce à un second modulateur acousto-optique (AOM), pour obtenir différents taux de répétition, de valeurs égales à la fréquence maximale divisée par un entier. Ces multiples fréquences de travail sont appelées par la suite taux de répétition de modulation.

Pour rechercher le seuil d'ablation de l'acier inoxydable, nous réalisons une matrice d'impacts laser, pour laquelle nous faisons varier la puissance moyenne incidente en fixant la durée d'irradiation d'un spot Δt_{irr} à 1 ms, et cela pour les taux de répétition de 1, 5, 10 et 50 kHz (Fig. 6.1). Ceci donne des nombres d'impulsions consécutives N_{imp} irradiant un spot respectivement de 1, 5, 10 et 50. L'intervalle de modulation de la puissance permet de faire varier la fluence laser de 0,03 à 0,82 J/cm^2 , en considérant que le faisceau a une forme de *top-hat* (Eq. 1.5). Les images des impacts du faisceau laser sur le matériau sont réalisées grâce au profilomètre 3D *InfiniteFocus* d'Alicona.

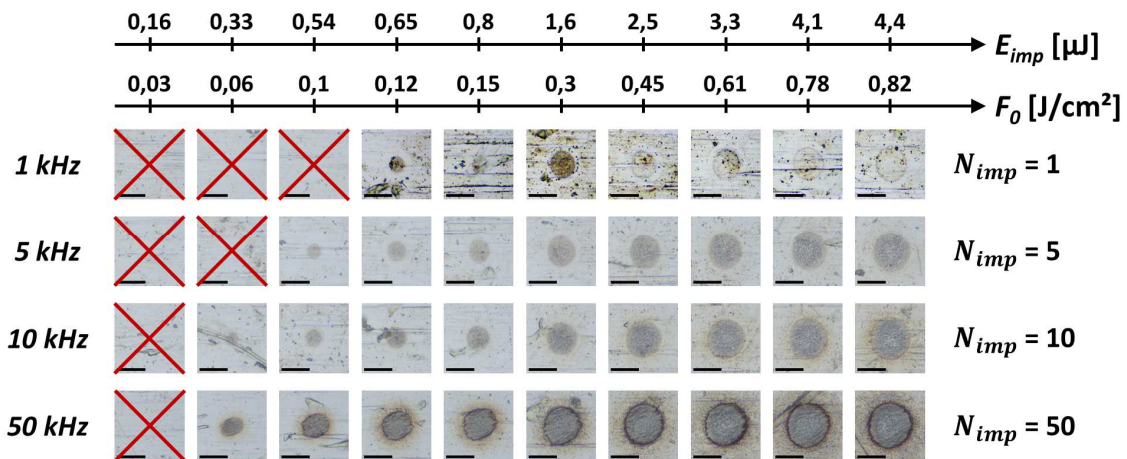


Figure 6.1: Matrice d'impacts laser réalisés aux taux de répétition de 1, 5, 10 et 50 kHz, pour des fluences laser allant de 0,03 à 0,82 J/cm², mettant en évidence les différents seuils d'ablation pour chaque fréquence. Les croix rouges signifient qu'aucune modification topographique n'est observée.

Au taux de répétition de 1 kHz, le premier impact est observé pour une fluence de 0,12 J/cm², ce qui correspond à une énergie par impulsion de 0,66 μJ. A 5 kHz, on constate une modification de surface à partir d'une fluence de 0,10 J/cm², ce qui donne une énergie 0,54 μJ. Pour les fréquences de 10 et 50 kHz, le seuil d'ablation est de 0,06 J/cm² correspondant à une énergie E_{imp} de 0,33 μJ. Toutes ces valeurs sont récapitulées dans la table suivante.

Taux répétition	Nombre impulsions	Puissance moyenne mesurée	Fluence laser	Energie par impulsion
1 kHz	1	0,66 ± 0,02 mW	0,12 J/cm ²	0,66 μJ
5 kHz	5	2,7 ± 0,08 mW	0,10 J/cm ²	0,54 μJ
10 kHz	10	3,3 ± 0,1 mW	0,06 J/cm ²	0,33 μJ
50 kHz	50	16,4 ± 0,5 mW	0,06 J/cm ²	0,33 μJ

Table 6.1: Seuils d'apparition du premier impact sur la surface d'acier inoxydable, pour les taux de répétition de 1, 5, 10 et 50 kHz. La précision du capteur de mesure de puissance est donnée à 3% sur la valeur lue.

Ces valeurs de seuil d'ablation, obtenues pour différents taux de répétition, sont cohérentes avec les valeurs que l'on peut trouver dans la littérature [Bonse et al. 2002 ; Di Maio 2013 ; Hashida et al. 2001 ; Mannion et al. 2003, 2004].

Nous pouvons également observer qu'à partir du seuil de fluence pour lequel la surface du matériau commence à présenter une modification, plus la fluence laser augmente et plus on commence à distinguer dans le cratère d'ablation des structures auto-organisées de type *ripples* (Fig. 6.2). C'est également le cas avec un nombre croissant d'impulsions incidentes. Les conditions d'apparition de ces structures nanométriques quasi-périodiques sont abordées en partie 6.4 de ce chapitre. Intéressons-nous à présent au cratère d'ablation obtenu, et plus particulièrement à ses dimensions sous certaines conditions d'irradiation.

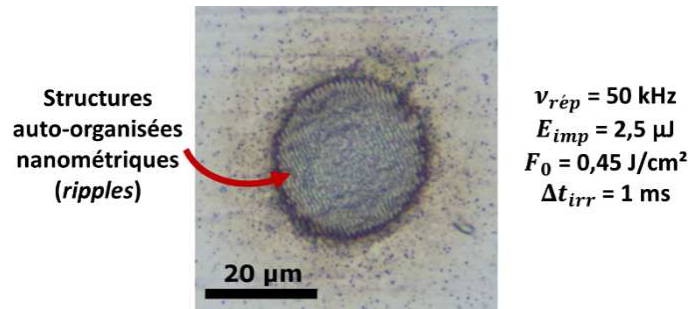


Figure 6.2: Vue détaillée d'un impact laser, mettant en évidence la présence de structures nanométriques auto-organisées de type *fine ripples* dans le cratère d'ablation.

6.2.2 Analyse du cratère d'ablation

Deux dimensions particulières permettent de caractériser le cratère d'ablation : son diamètre et sa profondeur. Nous examinons ces deux dimensions caractéristiques pour un nombre d'impulsions incidentes variable et pour deux fluences particulières, l'une quasi égale et l'autre légèrement supérieure au seuil d'ablation du matériau. Pour les différents taux de répétition étudiés précédemment, ces deux valeurs de fluence laser sont égales à $F_1 = 0,16 \pm 0,03 \text{ J/cm}^2$ et $F_2 = 0,27 \pm 0,03 \text{ J/cm}^2$, ce qui correspond à des énergies par impulsion respectives de $E_{imp1} = 0,86 \pm 0,15 \mu\text{J}$ et $E_{imp2} = 1,46 \pm 0,16 \mu\text{J}$. Pour faire varier le nombre d'impulsions incidentes N_{imp} , nous irradiions la surface sur des durées Δt_{irr} allant de 1 à 30 ms. Cela permet de balayer une large plage de valeurs pour N_{imp} , de 1 à 1500 en fonction du taux de répétition utilisé.

6.2.2.1 Diamètre du cratère d'ablation

Pour caractériser le cratère d'ablation, nous commençons par mesurer le diamètre de l'impact généré par le tir laser, grâce au profilomètre 3D *InfiniteFocus*. Les différentes mesures pour chaque taux de répétition montrent qu'avec un nombre croissant d'impulsions incidentes, le diamètre du cratère d'ablation croît entre 1 et 50 impulsions, pour ensuite se stabiliser à partir de 100 impulsions consécutives à une valeur de $21,8 \pm 0,8 \mu\text{m}$ pour la fluence de $0,16 \text{ J/cm}^2$, et $26,5 \pm 0,7 \mu\text{m}$ pour la fluence de $0,27 \text{ J/cm}^2$ (Fig. 6.3).

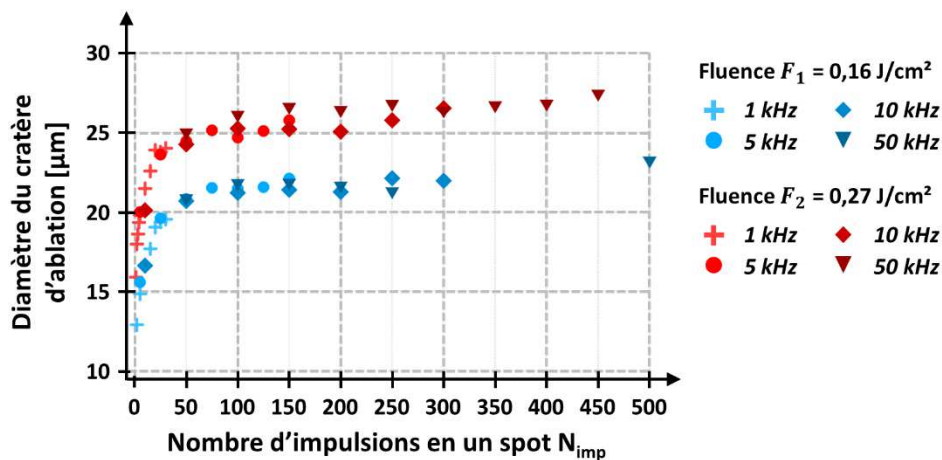


Figure 6.3: Evolution du diamètre du cratère d'ablation avec un nombre croissant d'impulsions incidentes, pour les fluences de $0,16$ et $0,27 \text{ J/cm}^2$, aux taux de répétition de 1, 5, 10 et 50 kHz.

En utilisant la formule donnée dans la littérature [Mannion et al. 2004] du diamètre du cratère d'ablation, dont la valeur est liée au seuil d'ablation F_{seuil} , à la fluence F_0 , ainsi qu'au nombre d'impulsions laser N_{imp} impactant le spot considéré et au coefficient S d'incubation du matériau, on peut noter une certaine concordance entre les valeurs mesurées expérimentalement et les valeurs calculées (Fig. 6.4). Des écarts sont observés, pouvant aller au maximum jusqu'à 30% pour la fluence F_1 et jusqu'à 25% pour la fluence F_2 , mais restant globalement dans l'intervalle de 10% de différence.

Pour rappel, la formule considérée ici est la suivante :

$$D_{cratère} = w_0 \sqrt{2 \ln \left(\frac{F_0}{F_{seuil}(1) \cdot N_{imp}^{S-1}} \right)} \quad (6.1)$$

dans laquelle la valeur de la fluence F_0 est ici égale à F_1 ou F_2 , les valeurs des seuils d'ablation $F_{seuil}(1)$ sont celles récapitulées dans la table 6.1 pour chaque taux de répétition, et le coefficient d'incubation tiré de [Mannion et al. 2004] est égal à 0,86.

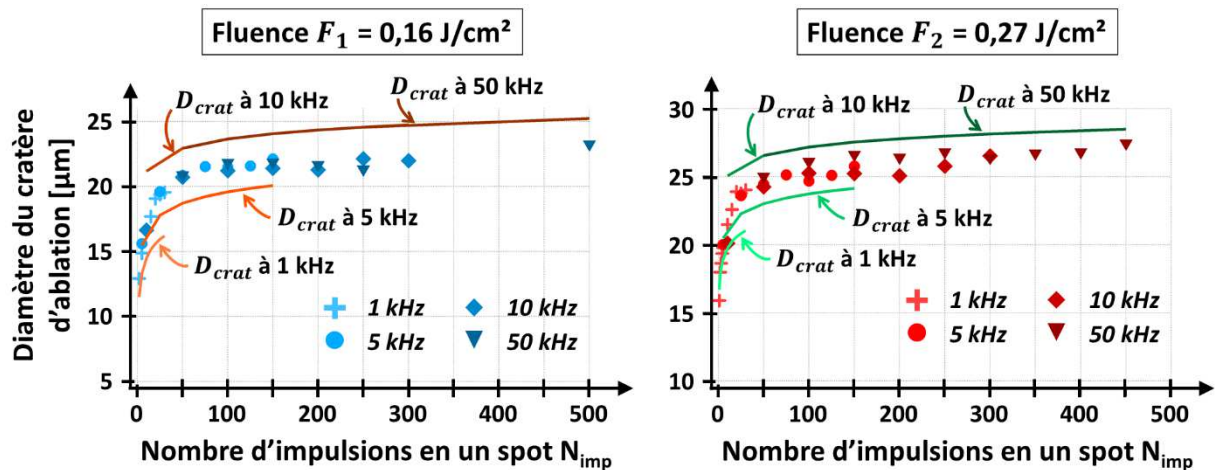


Figure 6.4: Comparaison entre l'évolution du diamètre du cratère d'ablation (courbes de points) et les valeurs théoriques calculées du diamètre du cratère D_{crat} (courbes pleines) correspondant pour chaque taux de répétition, en fonction des seuils d'ablation $F_{seuil}(1)$ déterminés précédemment.

Ces valeurs obtenues expérimentalement du diamètre du cratère d'ablation peuvent également être comparées aux mesures de la répartition énergétique du faisceau, réalisées grâce au profileur de faisceau NanoScan. Sous la lentille de focalisation de 100 mm, avec un grandissement d'un facteur 3, nous mesurons un diamètre de faisceau focalisé de $32,6 \pm 1,8 \mu\text{m}$ (Fig. 6.5). Cela signifie donc qu'avec les fluences de 0,16 et de 0,27 J/cm², le cratère obtenu n'a vraisemblablement pas atteint la valeur maximale de diamètre possible. Cette information nous est utile pour définir la distance d'interlignes, lorsque nous réaliserons un motif particulier de trajectoires laser permettant de modifier la topographie de la surface par micro-usinage.

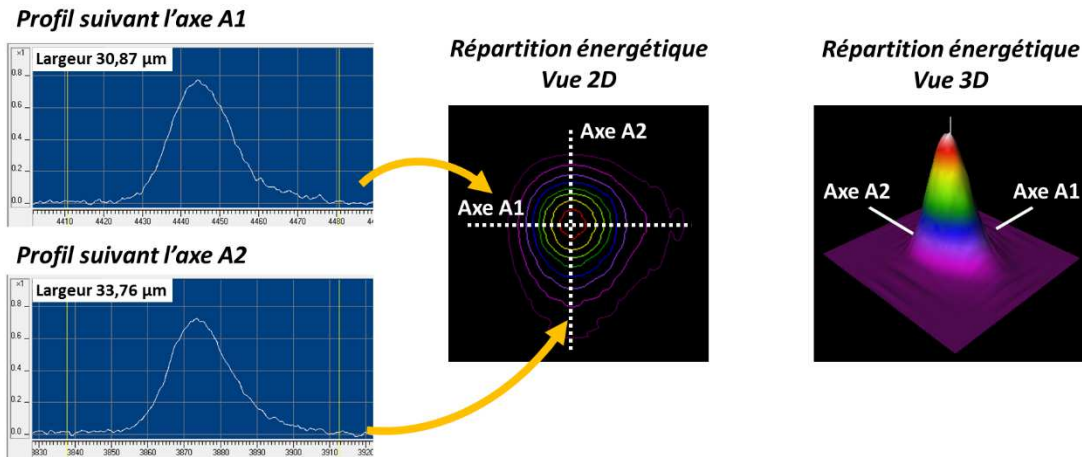


Figure 6.5: Analyse de la répartition énergétique du faisceau laser utilisé grâce au dispositif NanoScan, dans les conditions d'utilisation de ces essais (grandissement d'un facteur 3 et focalisation avec la lentille de 100 mm de focale).

6.2.2.2 Profondeur du cratère d'ablation

L'autre mesure caractéristique du cratère d'ablation est sa profondeur, qui donne une information sur le taux d'ablation, autrement dit la quantité de matière enlevée par impulsion. Nous considérons les deux cas d'irradiation précédents aux fluences de 0,16 et 0,27 J/cm², pour les taux de répétition de 1, 5, 10 et 50 kHz. Les mesures au profilomètre 3D montrent que la profondeur du cratère d'ablation évolue de façon linéaire avec un nombre d'impulsions croissant (Fig. 6.6). Le nombre d'impulsions consécutives irradiant un spot est ici limité à 500, car au-delà le cratère est trop profond pour être mesuré avec le profilomètre.

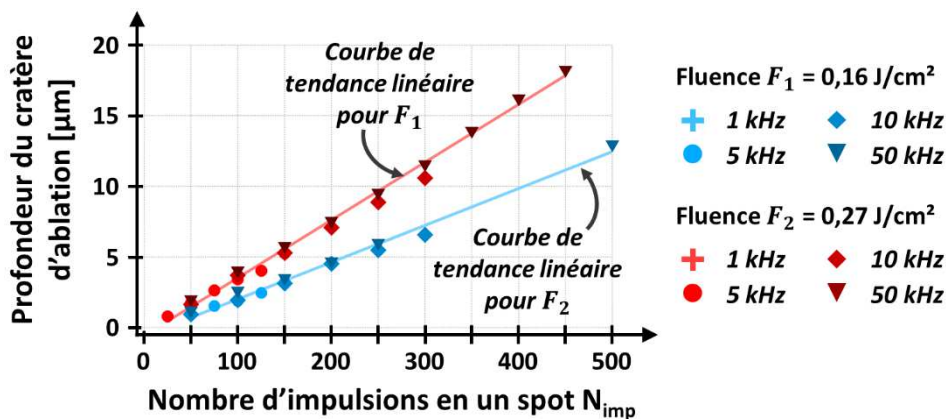


Figure 6.6: Evolution de la profondeur du cratère d'ablation avec un nombre croissant d'impulsions incidentes, pour les fluences de 0,16 et 0,27 J/cm², aux taux de répétition de 1, 5, 10 et 50 kHz. Les courbes d'évolution suivent une courbe de tendance linéaire, dont le coefficient directeur permet d'estimer le taux de répétition pour chacune des fluences.

Ces deux évolutions de la profondeur du cratère d'ablation nous permettent d'estimer le taux d'ablation dans ces conditions particulières. Pour les fluences de 0,16 J/cm² et de 0,27 J/cm², des courbes de tendance linéaire de coefficients directeurs respectifs 0,026 et 0,041 passent par les points de mesures de profondeur. Cela signifie que pour une irradiation à une fluence laser de 0,16 J/cm², le taux d'ablation est d'environ 26 nm par impulsion, et qu'à une fluence de 0,27 J/cm² 41 nm de matière sont ablatés. Ces valeurs semblent cohérentes avec les résultats de taux

d'ablation de matériaux métalliques pour une irradiation en statique, que l'on peut trouver dans l'état de l'art [Di Maio 2013 ; Mannion et al. 2004].

Au chapitre précédent, nous avons étudié l'élévation de température d'un spot de la surface après l'irradiation du matériau pour une certaine plage d'énergie d'impulsion incidente. A la suite de cela, nous avons décidé de travailler à une fluence de 1 J/cm^2 . A partir des résultats ci-dessus et de la relation donnant la profondeur du cratère d'ablation en régime d'ablation douce, nous déterminons le taux d'ablation pour cette fluence particulière. La profondeur d'ablation, donnée dans [Mannion et al. 2004], s'exprime sous cette forme :

$$L_{douce} = \alpha^{-1} \ln \left(\frac{F_0}{F_{seuil}^\alpha} \right). \quad (6.2)$$

Grâce aux deux taux d'ablation sus-cités, il nous est possible de calculer le terme α^{-1} correspondant à la profondeur de pénétration optique, et le terme F_{seuil}^α qui est le seuil d'ablation du régime basse fluence : $\alpha^{-1} = 28,7 \text{ nm}$ et $F_{seuil}^\alpha = 0,065 \text{ J/cm}^2$. Ainsi, le taux d'ablation pour une fluence incidente de 1 J/cm^2 est estimé à 79 nm par impulsion dans le cas d'une irradiation statique.

Nous pouvons désormais estimer les valeurs de profondeur d'usinage dans le cas d'une irradiation dynamique de la surface, avec un déplacement de faisceau à une certaine vitesse v_{scan} donnant alors un nombre d'impulsions consécutives en un spot N_{imp} . Au chapitre 5, nous avons considéré un recouvrement d'impacts R_L correspondant à un train de 20 impulsions consécutives. En émettant l'hypothèse simplificatrice selon laquelle chacune de ces N_{imp} impulsions aura le même effet sur le matériau, on peut supposer qu'après un passage du faisceau il devrait y avoir une rainure d'environ $1,57 \text{ }\mu\text{m}$ de profondeur.

Pour réaliser des structures de dimensions micrométriques par ablations successives, plusieurs passages de faisceau sont donc nécessaires, ce que nous étudions dans la suite.

6.3 Modifications topographiques de la surface par ablations successives avec un faisceau IR

Nous venons de caractériser l'ablation de notre échantillon d'acier inoxydable, après une irradiation statique de la surface pour des fluences laser incidentes proches du seuil d'ablation du matériau. L'étude du cratère d'ablation nous permet d'avoir un ordre de grandeur des modifications de surface engendrées après irradiation laser par un train de plusieurs impulsions consécutives. Il convient donc d'examiner si le fait de passer à une irradiation de la surface avec un faisceau mobile corrobore ce qui a été vu précédemment.

L'étude des modifications topographiques de la surface d'acier est faite pour les conditions opératoires suivantes. La surface est irradiée par des impulsions délivrées au taux de répétition de 50 kHz . Une lame quart-d'onde est placée dans le chemin optique du faisceau, afin de travailler avec une polarisation supposée circulaire au niveau de l'échantillon.

Le faisceau est focalisé sur l'échantillon en un spot de diamètre $26,2 \text{ }\mu\text{m}$. La puissance moyenne incidente mesurée grâce à un calorimètre est égale à $0,293 \pm 0,01 \text{ W}$. Ainsi, l'énergie des impulsions irradiant la surface est d'environ $5,9 \text{ }\mu\text{J}$ ce qui correspond à une fluence laser de $1,1 \text{ J/cm}^2$.

Pour observer l'influence du nombre d'impulsions incidentes N_{imp} en un spot dans un cas dynamique, la surface est balayée par le faisceau dont la vitesse v_{scan} est définie à 75 mm/s, ce qui permet d'avoir un nombre d'impulsions par spot d'environ 17. Cette valeur est arrondie à l'entier le plus proche, en tenant compte du diamètre théorique du faisceau focalisé et du taux de répétition. Cela correspond à un recouvrement longitudinal R_L de 94,3 %. De plus, pour poursuivre l'analyse de l'effet du nombre d'impulsions consécutives, différents nombres de passages N_{pass} du faisceau sont réalisés : de 1 à 10 passages par pas de 1.

Trois séries de géométries simples sont réalisées afin de mesurer les dimensions des rainures et autres modifications topographiques obtenues, en fonction du nombre croissant de passages. La première série consiste à usiner des rainures simples et des rainures qui se croisent perpendiculairement. La seconde série consiste en des rainures parallèles espacées d'une distance proche du diamètre du faisceau focalisé. La troisième série consiste à irradier la surface selon deux motifs de rainures parallèles qui se croisent à 90°.

Dans la suite du développement des résultats obtenus, les géométries sont exécutées selon deux directions X et Y, dans le référentiel de l'échantillon posé sur les platines de translation de la machine MUSE 3D, comme l'illustre la figure suivante.

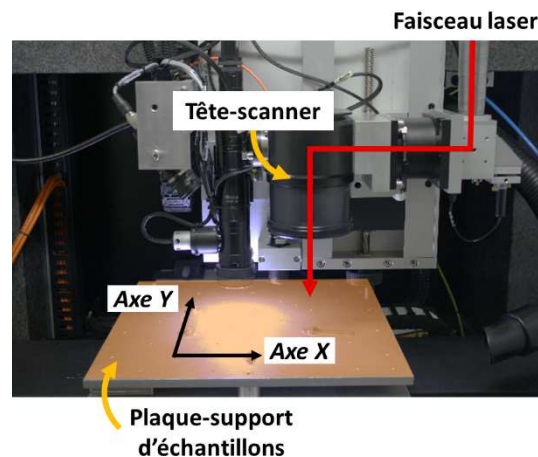


Figure 6.7: Photographie de la zone de travail de la plateforme de micro-usinage, permettant d'illustrer le référentiel de l'échantillon considéré pour la suite des essais expérimentaux.

6.3.1 Usinage de rainures simples et de rainures croisées à 90°

L'intérêt d'analyser les modifications topographiques engendrées par l'usinage de rainures simples est de pouvoir faire un comparatif entre l'ablation de l'acier avec un faisceau statique et un faisceau dynamique. Pour cela, nous mesurons les différentes dimensions des rainures grâce au profilomètre 3D *InfiniteFocus*, notamment la largeur et la profondeur des rainures. Le paramètre de rugosité R_{max} , correspondant à la hauteur maximale crête à crête du profil de rugosité, est également mesuré grâce au profilomètre dans deux directions : transversalement et longitudinalement à la rainure. Ces dimensions sont mises en relation avec le nombre d'impulsions consécutives en un spot, lié au recouvrement des impacts R_L et au nombre de passages du faisceau N_{pass} .

Concernant les rainures simples qui se croisent perpendiculairement, le but est d'étudier l'évolution des dimensions citées ci-dessus des lignes ablatées, ainsi que l'évolution de la profondeur au niveau de l'intersection des trajectoires du faisceau. Dans le cas de l'usinage de

rainures croisées avec de multiples répétitions, un passage du faisceau est constitué d'une ligne verticale puis horizontale, et ceci est répété N_{pass} fois. Il convient donc de vérifier la stabilité de l'usinage des géométries.

La figure suivante illustre les différentes mesures de largeur, profondeur et rugosité pour les rainures simples et les rainures croisées à 90°.

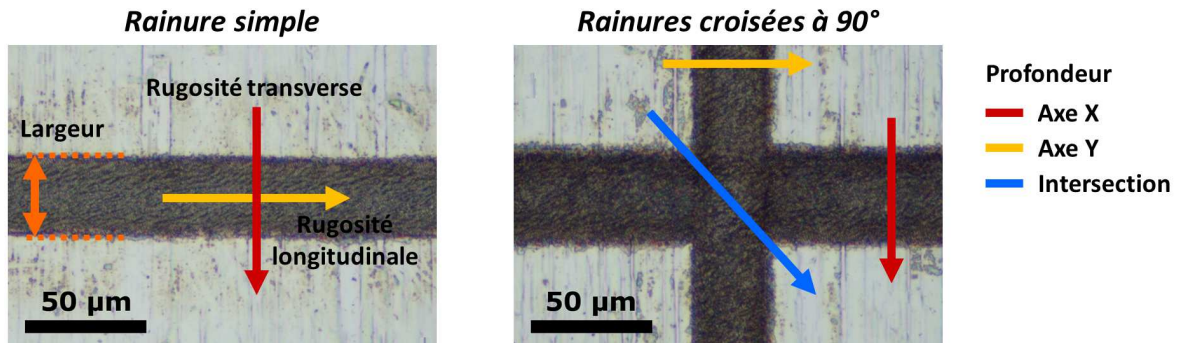


Figure 6.8: Schémas de principe des différentes mesures réalisées au profilomètre 3D *InfiniteFocus* sur les rainures simples et rainures croisées perpendiculairement.

6.3.1.1 Largeur des rainures

Observons l'influence du nombre d'impulsions incidentes sur l'évolution de la largeur des rainures réalisées par ablations successives (Fig. 6.9).

Dans le cas des rainures simples, il apparaît qu'un nombre croissant d'impulsions N_{imp} n'influe quasiment pas sur la valeur de la largeur de la rainure, qui est en moyenne de $31,7 \pm 1,1 \mu\text{m}$. Entre un nombre de passes de 1 à 10, on note une légère augmentation de la largeur, d'environ $3,4 \mu\text{m}$ soit moins de 10%. La direction de balayage n'est pas un paramètre qui modifie la largeur de la rainure obtenue, puisqu'on observe une grande similitude entre la largeur de la rainure usinée suivant l'axe des X et l'axe des Y.

En ce qui concerne les rainures croisées, on observe une évolution similaire aux rainures simples, montrant une augmentation de la largeur de la rainure avec un nombre d'impulsions croissant. Toutefois cette augmentation est plus marquée, et notamment en fonction de la direction de balayage du faisceau. En effet, pour les rainures usinées suivant l'axe Y, la largeur moyenne de la ligne est de $34,1 \pm 2,3 \mu\text{m}$. Sa valeur croît de $30,4 \pm 2 \mu\text{m}$ à $36,9 \pm 2 \mu\text{m}$, soit une augmentation de $6,5 \mu\text{m}$ ce qui correspond à $\sim 20\%$. Dans le cas de l'usinage suivant l'axe X, les rainures ont une largeur de $37,6 \pm 4,3 \mu\text{m}$. La largeur passe d'une valeur minimale de $29,8 \pm 2 \mu\text{m}$ à une valeur maximale de $42,3 \pm 2 \mu\text{m}$, ce qui fait une augmentation d'environ $12,5 \mu\text{m}$ soit $\sim 40\%$.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à ce constat. Tout d'abord, nous avons pu voir en analysant la répartition énergétique du faisceau focalisé que celui-ci n'est pas totalement circulaire et présente une légère ellipticité, d'environ $92 \pm 2 \%$ (Chap. 4, Partie 4.4.1.2). De plus, nous avons décidé de travailler avec un faisceau polarisé circulairement, grâce à l'ajout d'une lame quart d'onde dans le chemin optique. Or nous avons pu voir, lors de la caractérisation de la polarisation du faisceau (Chap. 4, Partie 4.4.1.3), que la polarisation au niveau de la zone d'usinage n'est pas totalement circulaire mais plutôt elliptique à cause des miroirs galvanométriques. Pour finir, cette différence de largeur de rainure pourrait également être la conséquence de légères oscillations des miroirs dans la tête-scanner entre chaque passage du faisceau.

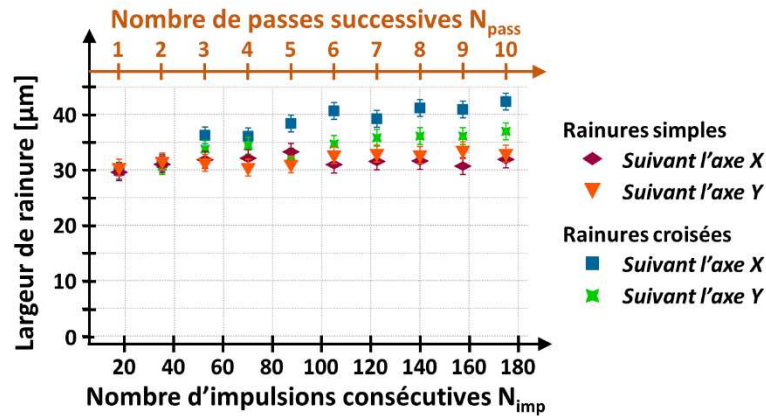


Figure 6.9: Evolution de la largeur des rainures simples et des rainures croisées en fonction du nombre d'impulsions incidentes N_{imp} , ce nombre étant lié au nombre de passages successifs du faisceau N_{pass} . L'usinage des rainures simples montre une homogénéité de l'ablation suivant les directions de balayage X et Y. En revanche dans le cas de l'usinage de rainures croisées, l'évolution de la largeur de la rainure suivant l'axe X est plus importante que suivant l'axe Y.

6.3.1.2 Profondeur des rainures

Rainures simples

La caractérisation de la profondeur des rainures usinées montre que similairement à la largeur des rainures, la direction d'usinage n'a guère d'influence sur la profondeur (Fig. 6.10). On peut noter également qu'il existe une concordance relativement bonne entre la profondeur de la rainure et la mesure du paramètre de rugosité R_{max} dans la direction transverse à la rainure.

L'évolution de la profondeur des rainures en fonction du nombre de passes N_{pass} et donc du nombre d'impulsions N_{imp} suit une courbe de tendance linéaire, similaire quelle que soit la direction d'usinage X et Y. Pour un nombre d'impulsions consécutives égal à 175, la profondeur maximale de la rainure usinée est de $7,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$.

Pour un passage du faisceau laser, ce qui correspond à un nombre d'impulsions consécutives irradiant un spot égal à 17, on mesure une profondeur minimale de rainure de $1,1 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Lors de l'analyse du cratère d'ablation sous une irradiation statique, nous avons estimé que le taux d'ablation pour une fluence incidente de $1 \text{ J}/\text{cm}^2$ est estimé à 79 nm par impulsion. Avec le recouvrement des impacts correspondant à la vitesse de balayage du faisceau, donnant un nombre d'impulsions consécutives en un spot de 17, on peut supposer qu'une épaisseur d'environ $1,33 \mu\text{m}$ de matière devrait être ablatée. Les résultats expérimentaux de l'ablation avec un faisceau dynamique concordent donc plutôt bien avec ce que l'étude de l'ablation en statique a permis d'estimer. Ce constat a également été fait dans les travaux de thèse de Y. Di Maio [Di Maio 2013].

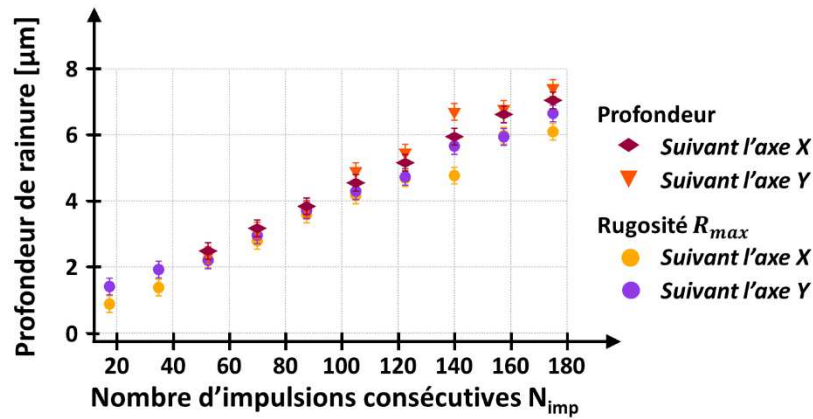


Figure 6.10: Evolution de la profondeur des rainures et du paramètre de rugosité R_{max} mesuré transversalement à la rainure, en fonction du nombre d'impulsions consécutives incidentes N_{imp} , dans le cas de l'usinage de rainures simples. Chacune des courbes suit une même tendance de croissance linéaire, montrant l'homogénéité de l'ablation suivant les directions d'usinage et une bonne relation entre le paramètre de rugosité R_{max} et la profondeur de la rainure obtenue.

Rainures croisées

Dans le cas de l'usinage de rainures simples qui se croisent perpendiculairement, nous nous intéressons plus particulièrement à la profondeur au niveau de l'intersection des trajectoires. En effet, les rainures simples voient leur profondeur évoluer par rapport au nombre d'impulsions incidentes d'une manière similaire à ce que nous avons vu au point précédent. La direction d'usinage n'influe pas sur la profondeur ablatée, et la profondeur évolue de façon linéaire avec le nombre d'impulsions. Pour un nombre de passages successifs de 10, on peut mesurer une profondeur de rainure de $6,8 \pm 0,8 \mu\text{m}$.

En ce qui concerne la profondeur de l'intersection des trajectoires du faisceau, il convient d'aborder son évolution en fonction du nombre d'impulsions incidentes N_{imp} , qui dans le cas de l'intersection est le double du nombre pour les rainures simples. On constate que cette profondeur suit également une courbe d'évolution linéaire, comme pour les rainures simples. Toutefois, si l'on compare l'évolution de la profondeur de l'intersection avec l'évolution de la somme des profondeurs des rainures en X et Y, on peut noter que les courbes de tendance présentent des coefficients directeurs différents (Fig. 6.11).

Pour cela, on ne considère que les valeurs à partir d'un nombre d'impulsions consécutives supérieur à 100. On constate que pour un nombre d'impulsions N_{imp} équivalent, la profondeur ablatée au niveau de l'intersection des trajectoires est supérieure à la somme de la profondeur des rainures usinées par rapport à X et à Y. Cela montre que pour estimer la quantité de matière ablatée lorsque les trajectoires de faisceau se coupent, faire une simple somme ou une multiplication présente une certaine limite car les phénomènes mis en jeu sont plus complexes.

Pour un nombre d'impulsions consécutives égal à 350, la profondeur maximale atteinte au niveau de l'intersection des rainures est de $15,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Puisque l'on souhaite modifier la topographie de la surface dans des dimensions micrométriques sur plus de $10 \mu\text{m}$, un nombre de répétition de motif égal à 10 semble donc convenir pour la suite des travaux.

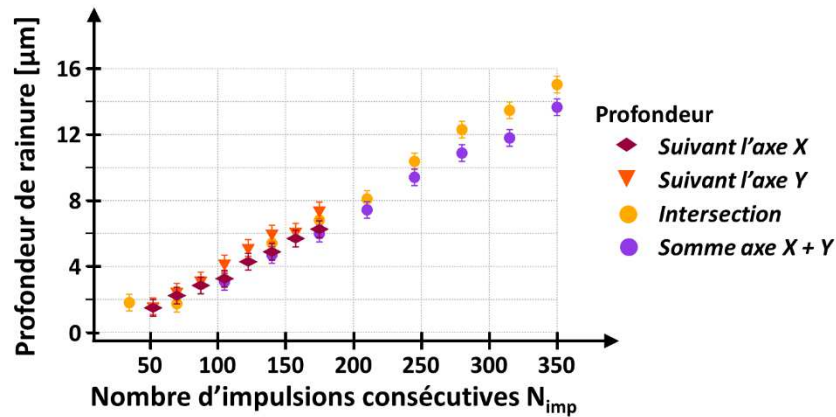


Figure 6.11: Evolution de la profondeur des rainures et de la profondeur au niveau de l'intersection des trajectoires, en fonction du nombre d'impulsions consécutives incidentes N_{imp} , dans le cas de l'usinage de rainures croisées à 90°. Chacune des courbes suit une même tendance de croissance linéaire. Pour un nombre croissant d'impulsions, la profondeur atteinte à l'intersection des rainures est plus importante que la somme des profondeurs de chaque rainure.

6.3.1.3 Evolution des structures auto-organisées apparaissant dans la rainure

Les caractérisations au profilomètre 3D révèlent l'existence de structures auto-organisées quasi-périodiques de type *ripples*, qui tapissent les parois des rainures réalisées. La mesure du paramètre de rugosité R_{max} dans la direction longitudinale à la rainure permet d'avoir une idée des dimensions des structures présentes dans le fond de la rainure en fonction du nombre d'impulsions incidentes (Fig. 6.12).

Dès le premier passage du faisceau, on peut observer que la rainure est recouverte de *ripples* dont la période est environ de 1 µm (*fine ripples*) ainsi que d'autres *ripples* plus grossiers présentant une période d'environ 5 µm (*coarse ripples*). Quelle que soit la direction d'usinage, les *fine* et *coarse ripples* sont orientés selon la même direction. Toutefois, on note que les *fine ripples* semblent être mieux définis et plus réguliers au niveau des bords de la rainure pour la direction de balayage suivant l'axe Y. Cela confirme ce que nous avons supposé en ce qui concerne la polarisation du faisceau qui n'est pas parfaitement circulaire, puisque ces différentes structures présentent une direction préférentielle.

A partir de 3 passages successifs du faisceau, les structures majoritairement présentes sur toute la rainure sont les *coarse ripples*. Enfin, on remarque qu'à partir de 9 passages du faisceau, il commence à apparaître de façon sporadique ce qui peut s'apparenter à des trous dans le fond de la rainure.

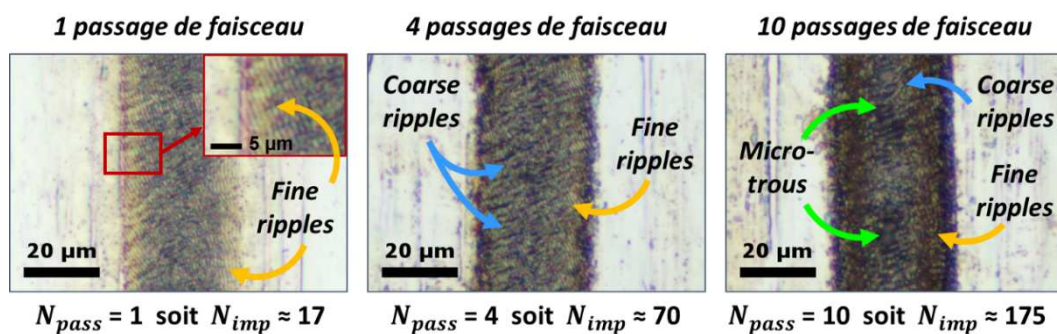


Figure 6.12: Evolution des structures auto-organisées qui apparaissent dans la rainure usinée, pour différents nombres de passages du faisceau.

En ce qui concerne la mesure de la rugosité dans le fond de la rainure, dans la direction parallèle à la direction d'usinage, on observe une augmentation de la valeur du paramètre de rugosité R_{max} avec un nombre croissant d'impulsions incidentes, comme le montre la figure suivante. Pour un nombre de passages du faisceau N_{pass} compris entre 1 et 8, soit un nombre N_{imp} compris entre environ 20 et 140, on mesure une rugosité R_{max} d'amplitude 450 ± 100 nm. Pour 9 et 10 passes, la valeur de ce paramètre de rugosité augmente pour atteindre quasiment le micromètre, soit 900 ± 250 nm. L'accroissement du paramètre R_{max} vérifie ce que nous avons pu observer avec l'apparition de micro-trous dans le fond de la rainure à partir d'environ 160 impulsions. La mesure de ce paramètre R_{max} longitudinalement à la rainure nous renseigne quant aux dimensions des structures auto-organisées présentes dans le fond de la rainure.

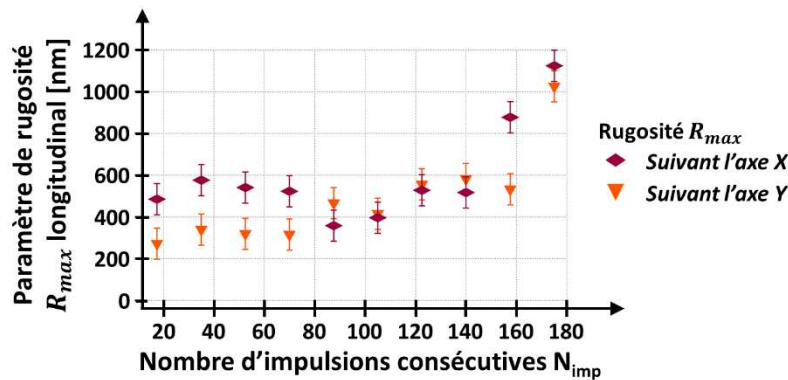


Figure 6.13: Evolution du paramètre de rugosité R_{max} mesuré dans la direction longitudinale à la rainure, en fonction du nombre d'impulsions consécutives incidentes.

6.3.2 Usinage de rainures parallèles

La seconde série de géométries réalisées en fonction du nombre croissant de passages du faisceau consiste en l'usinage de quatre rainures parallèles suivant les directions X et Y, espacées d'une distance de $30 \mu\text{m}$. Le choix de cette valeur se justifie par le fait que nous souhaitons irradier toute la surface du matériau, pour laisser le minimum de surface non texturée. L'analyse de la répartition énergétique du faisceau nous a montré que, sous la lentille de focalisation de 100 mm avec un grandissement d'un facteur 3, nous mesurons un diamètre de faisceau focalisé de $32,6 \pm 1,8 \mu\text{m}$. Ainsi, avec une distance entre chaque trajectoire de faisceau de $30 \mu\text{m}$, il ne restera pas de surface non irradiée par le faisceau entre chaque rainure.

Comme pour l'étude de l'évolution des rainures simples en fonction du nombre d'impulsions, nous utilisons le profilomètre 3D *InfiniteFocus* pour caractériser les structures obtenues. Nous nous intéressons plus particulièrement au profil des rainures juxtaposées, afin de connaître la largeur et l'espacement mesurés à mi-hauteur de ce profil (Fig. 6.14).

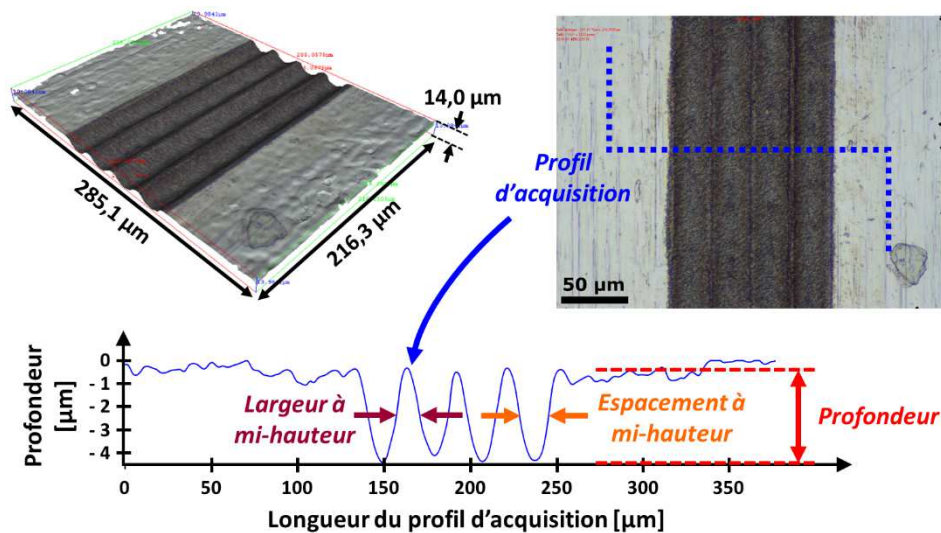


Figure 6.14: Schéma de principe de mesure au profilomètre 3D *InfiniteFocus* de largeur et d'espacement des micro-rainures suivant le profil d'acquisition de celles-ci.

Avant un nombre de passages successifs du faisceau égal à 4, ce qui correspond à un nombre d'impulsions cumulées d'environ 70, les rainures ne présentent pas assez de relief pour que l'on puisse obtenir un profil suffisamment marqué pour évaluer la largeur et l'espacement à mi-hauteur. A partir de 5 passages du faisceau, on peut mesurer une largeur à mi-hauteur de structure de $12,9 \pm 0,5 \mu\text{m}$ et un espacement de $16,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$. Le nombre croissant d'impulsions incidentes ne semble pas modifier la valeur de la largeur et de l'espacement : chacune évolue de manière stable autour de sa valeur moyenne (Fig. 6.15). De la même façon que pour l'usinage de rainures simples, il n'y a pas de différence significative des dimensions des rainures entre le balayage suivant l'axe des X ou les Y, en termes de largeur et d'espacement. L'ablation est donc homogène suivant ces deux directions.

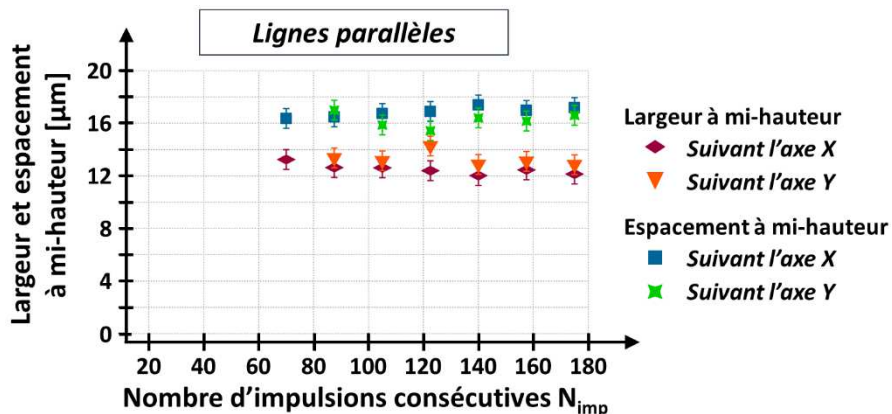


Figure 6.15: Evolution de la largeur et de l'espacement des rainures parallèles en fonction du nombre d'impulsions incidentes en un spot, ces dimensions étant mesurées à mi-hauteur du profil d'acquisition.

Comme pour l'évolution de la profondeur des rainures simples, celle des rainures adjacentes suit une courbe de tendance linéaire, similaire pour les deux directions d'usinage (Fig. 6.16). Pour un premier passage de faisceau, soit un nombre d'impulsions consécutives en un spot de 17, la profondeur usinée est de $1,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Puis cette profondeur croît linéairement pour un nombre N_{imp} progressif, jusqu'à atteindre une valeur maximale de $6,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$ pour 10 passages du faisceau. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs mises en avant dans la partie 6.3.1 précédente.

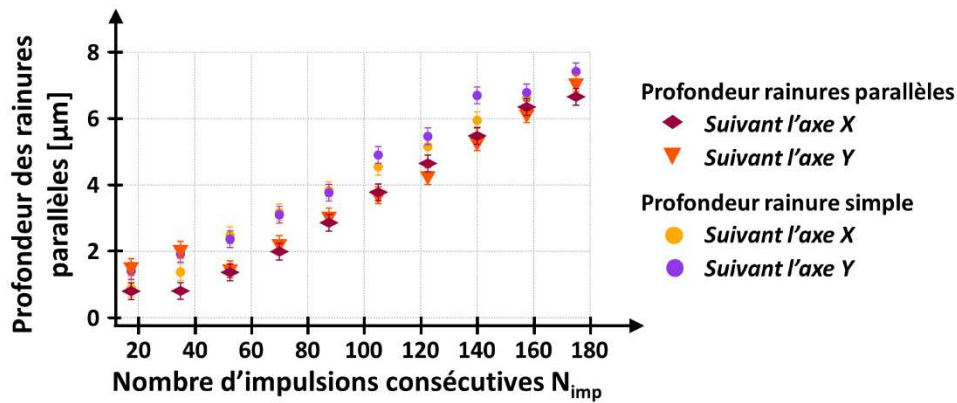


Figure 6.16: Evolution de la profondeur des rainures parallèles en fonction du nombre d'impulsions incidentes en un spot. Les valeurs obtenues sont comparées avec celles obtenues avec les rainures simples. Des différences d'environ $1 \mu\text{m}$ maximum sont constatées entre 1 et 8 passages de faisceau (N_{imp} compris entre 20 et 140). Pour un nombre d'impulsions incidentes maximal de 175, les différentes valeurs de profondeur sont plus proches.

Pour finir, le paramètre de rugosité R_{max} a également été mesuré dans le fond des rainures, dans la direction longitudinale à l'usinage des lignes d'ablation. Les valeurs de R_{max} en fonction du nombre N_{imp} de cette série d'essais sont similaires à celles que l'on a pu relever pour les rainures simples. De 1 à 8 passages, le paramètre de rugosité présente une valeur de $500 \pm 150 \text{ nm}$, puis il augmente de 9 à 10 passages pour être égal à $1,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$.

Les mêmes remarques concernant l'apparition des structures auto-organisées peuvent être faites : les rainures adjacentes sont recouvertes de *fine* et *coarse ripples*, et pour le nombre maximal de passages du faisceau N_{pass} on observe l'apparition de micro-trous dans le fond des rainures. Tout ceci nous montre que l'usinage de ces géométries par ablations successives nous donne des résultats répétables.

6.3.3 Réalisation de deux motifs de rainures parallèles, croisés à 90°

La dernière série consiste à réaliser deux motifs de rainures parallèles, qui se coupent perpendiculairement. L'intérêt de cette configuration de trajectoires est de pouvoir avoir un premier aperçu des structures que l'on pourra obtenir lorsque l'on créera des surfaces microstructurées.

Comme précédemment, la surface d'acier inoxydable est irradiée avec des impulsions d'énergie d'environ $6 \mu\text{J}$ délivrées au taux de répétition de 50 kHz . Le faisceau focalisé en un diamètre de $26,2 \mu\text{m}$ balaie la surface à une vitesse de 75 mm/s selon un motif de quatre lignes parallèles espacées de $30 \mu\text{m}$, qui se croisent à 90° . Chaque motif est réalisé alternativement selon les directions X et Y, afin d'obtenir une ablation homogène selon ces directions, et avec un nombre de passages N_{pass} allant de 1 à 10.

Deux façons de procéder sont testées, en fonction de l'orientation des premières lignes réalisées : la première consiste à usiner en premier les rainures par rapport à l'axe X puis celles suivant l'axe Y (Fig. 6.17, cas n°1), et la seconde en commençant par les rainures suivant Y puis celles suivant l'axe X (Fig. 6.17, cas n°2). Etant données les différentes hypothèses que nous avons formulées quant à la légère ellipticité du faisceau focalisé, l'ellipticité de la polarisation et les possibles oscillations des trajectoires dues aux mouvements des miroirs galvanométriques, il est judicieux de vérifier l'influence de ces deux méthodes d'usinage.

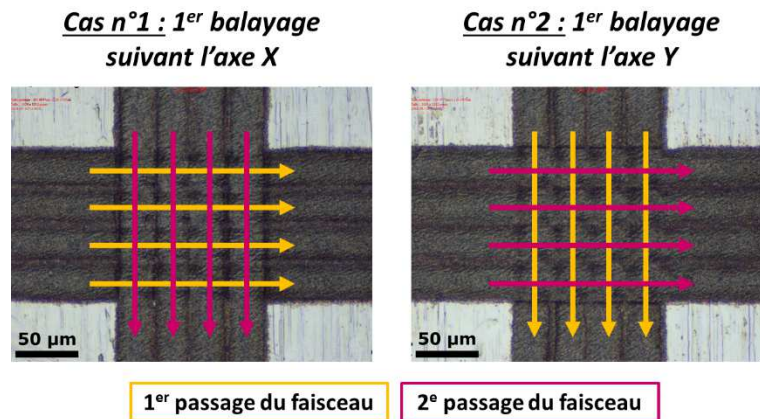


Figure 6.17: Schéma de principe des deux procédés d'usinage testés : dans le premier cas, le balayage commence par les trajectoires suivant l'axe X, et dans le second cela commence par les trajectoires suivant l'axe Y.

Sur les caractérisations des surfaces ainsi irradiées au profilomètre 3D *InfiniteFocus*, nous nous intéressons plus particulièrement à l'intersection des lignes et aux microstructures qui en émergent. Nous analysons l'évolution liée au nombre d'impulsions incidentes N_{imp} de la largeur et l'espacement à mi-hauteur sur un profil d'acquisition. Contrairement aux séries d'usines précédentes, nous ne parlons plus de « profondeur » de rainure, mais nous nous plaçons au niveau des microstructures, d'où la caractérisation de différentes « hauteurs » (Fig. 6.18).

Nous utilisons ces différentes notations pour désigner ces hauteurs. La hauteur totale entre le sommet des microstructures et le creux correspondant à l'intersection des trajectoires est notée H_{tot} . La différence de hauteur entre la surface non texturée et le dessus des microstructures est appelée ΔH_1 . Pour finir, nous avons pu constater qu'une différence de hauteur pouvait être observée au niveau des zones où les trajectoires du faisceau ne se coupent pas, que nous notons par la suite ΔH_2 .

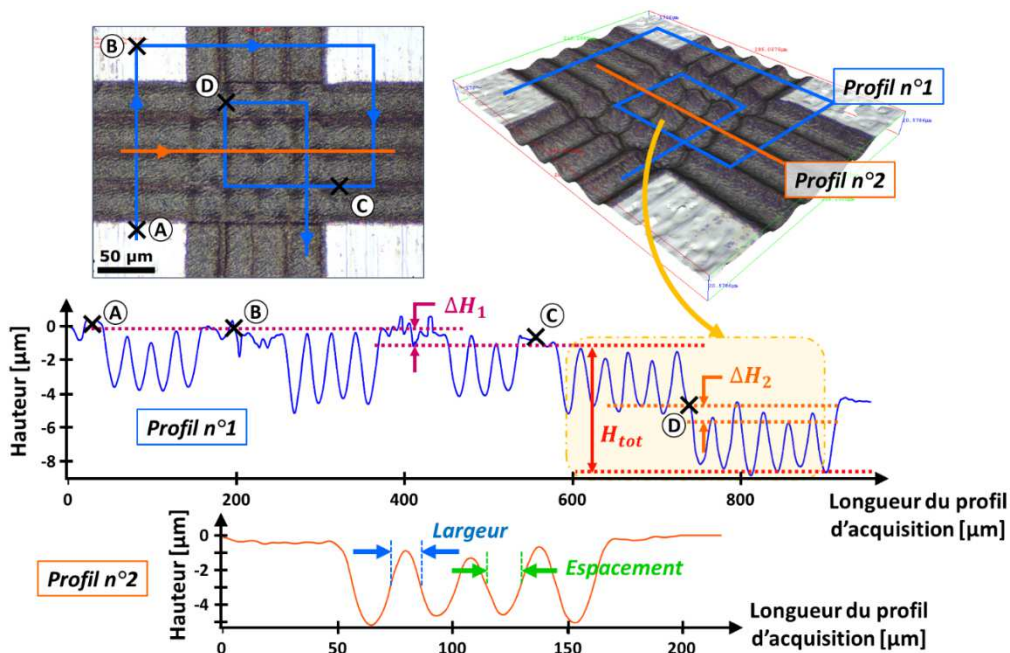


Figure 6.18: Schéma de principe des différentes mesures réalisées au profilomètre 3D *InfiniteFocus* sur les motifs de lignes croisées. Le profil n°1 permet de mesurer la hauteur totale H_{tot} des microstructures obtenues aux intersections des trajectoires, la différence ΔH_1 entre la surface non texturée et le sommet des micro-pics et la différence de hauteur ΔH_2 mesurée au niveau des zones où les trajectoires du faisceau

ne se coupent pas. Le profil n°2 permet de mesurer la largeur et l'espacement des microstructures à mi-hauteur du profil d'acquisition.

En ce qui concerne la largeur et l'espacement des microstructures mesurés sur un profil d'acquisition, on peut constater qu'avant trois passages successifs du faisceau, la surface ne présente pas assez de relief pour qu'un profil puisse être extrait afin de mesurer une largeur et un espacement à mi-hauteur. A partir d'un nombre N_{pass} égal à 3 soit un nombre d'impulsions N_{imp} supérieur à 50, il apparaît que la largeur des microstructures à mi-hauteur du profil a une valeur de $12,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ et que l'espacement entre-elles vaut $16,9 \pm 0,4 \mu\text{m}$ (Fig. 6.19). De plus, il ne semble pas y avoir de différence significative des dimensions des microstructures, au niveau de la largeur et de l'espacement, au regard de la première direction d'usinage horizontale (cas n°1) ou verticale (cas n°2).

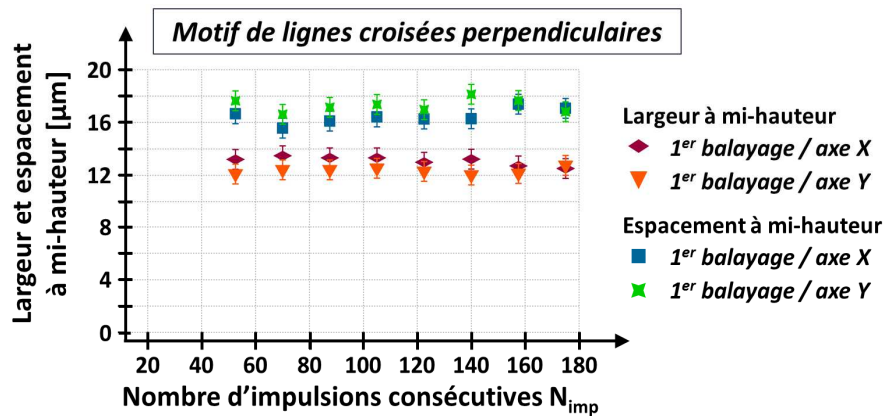


Figure 6.19: Evolution de la largeur et de l'espacement des microstructures obtenues en fonction du nombre d'impulsions incidentes en un spot, pour les deux procédés d'usinage sus-cités (cas n°1 premier balayage par rapport à X, et cas n°2 par rapport à Y).

De façon semblable aux différentes évolutions de profondeur des rainures que nous avons vues précédemment, l'évolution de la hauteur totale H_{tot} des microstructures suit une courbe de tendance linéaire avec un nombre croissant d'impulsions incidentes (Fig. 6.20). Entre un et deux passages consécutifs du faisceau, on note que la hauteur des microstructures est tout juste de $1,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Puis à partir de trois passages, soit une cinquantaine d'impulsions, cette hauteur augmente pour atteindre une valeur maximale de $12,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

De prime abord, cette valeur ne semble pas être cohérente avec la profondeur maximale que nous avons mesurée au niveau de l'intersection des deux rainures simples, qui était de $15,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$. C'est parce qu'il nous faut prendre en compte dans ce cas-là la différence de hauteur entre la surface non texturée et le sommet des microstructures ΔH_1 .

On ne peut commencer à mesurer cette différence ΔH_1 qu'à partir de quatre passages successifs du faisceau. Elle augmente de façon quasi linéaire avec N_{imp} en passant d'une valeur minimale de $0,46 \pm 0,1 \mu\text{m}$ pour quatre passages à une valeur maximale de $1,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$ pour dix passages. Ainsi, en additionnant la valeur maximale de H_{tot} et celle de ΔH_1 , on retrouve quasiment les $15 \mu\text{m}$ mesurés au niveau de l'intersection des rainures simples. On constate que la première direction d'usinage n'influe quasiment pas sur les valeurs mesurées de ΔH_1 .

Pour finir, nous avons pu constater qu'une différence de hauteur ΔH_2 apparaît entre les zones où les trajectoires du faisceau ne se croisent pas, à partir d'un nombre de passages de quatre. La différence de hauteur minimale mesurée est de $0,44 \pm 0,1 \mu\text{m}$ quelle que soit la première direction d'usinage. En revanche, avec un nombre croissant de passes, la valeur de ΔH_2 est plus importante

lorsque les premières trajectoires réalisées sont suivant l'axe X. On mesure dans ce cas-là une différence de hauteur maximale de $3,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ (cas n°1), tandis que lorsque la texturation commence par les trajectoires suivant l'axe Y on ne mesure plus que $1,3 \pm 0,5 \mu\text{m}$ (cas n°2).

Ces observations nous permettent de conclure que, pour réaliser une texturation plus homogène, il convient de privilégier en consigne un début d'usinage suivant l'axe Y dans le référentiel de l'échantillon (cas n°2).

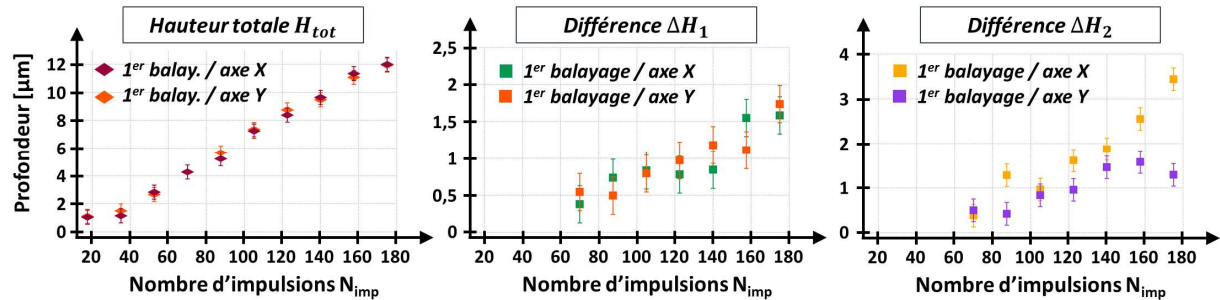


Figure 6.20: Evolution des différentes hauteurs mesurées H_{tot} , ΔH_1 et ΔH_2 , en fonction du nombre d'impulsions incidentes en un spot. La hauteur totale H_{tot} et la différence de hauteur ΔH_1 , entre la surface non texturée et le sommet des microstructures, ne présentent pas de différences selon la direction du premier balayage. En revanche la différence de hauteur ΔH_2 est beaucoup plus importante en commençant l'usinage suivant l'axe X.

Enfin, si on observe plus attentivement la topographie des microstructures obtenues, on se rend compte que celles-ci sont recouvertes de nanostructures auto-organisées de type *ripples*, et qu'au niveau des intersections des trajectoires du faisceau on peut retrouver les micro-trous qui apparaissaient dans le fond des rainures simples de la partie 6.3.1 (Fig. 6.21). Les *fine ripples* semblent présenter une orientation préférentielle, qu'il n'est pas aisé de relier à la direction de polarisation incidente, étant donné son ellipticité.

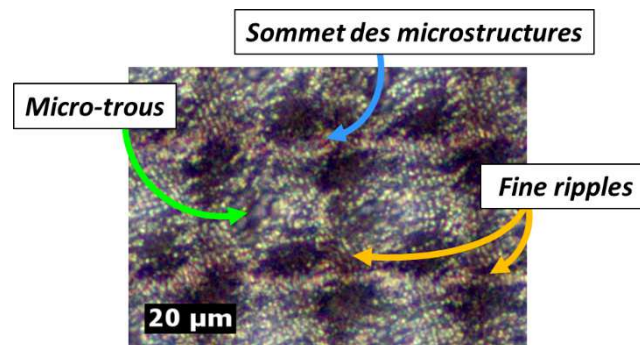


Figure 6.21: Image 2D au profilomètre montrant la présence de nanostructures auto-organisées de type *ripples* sur les flancs des microstructures obtenues, ainsi que l'apparition de micro-trous au niveau des intersections des trajectoires du faisceau.

La présence de cette seconde échelle de rugosité qui s'ajoute à la microstructuration de la surface est essentielle pour les applications de modification de la mouillabilité des surfaces texturées. Nous nous intéressons à présent à l'obtention de ces structures auto-organisées de dimensions submicrométriques sur une surface plane d'acier inoxydable.

6.4 Structures nanométriques auto-organisées quasi-périodiques

6.4.1 Obtention de *ripples* nanométriques en IR

A la longueur d'onde de 1030 nm de notre source laser à fibre, les paramètres laser étudiés pour la génération de ces *ripples* ont été la fluence laser, le recouvrement des impacts et la polarisation linéaire ou circulaire du faisceau.

Des structures nanométriques auto-organisées ont ainsi été obtenues pour une irradiation avec un faisceau focalisé de $46,3 \mu\text{m}$, à un taux de répétition de 50 kHz et pour une valeur de fluence laser de $0,83 \pm 0,05 \text{ J/cm}^2$. Cela correspond donc à des énergies par impulsion d'environ $14 \mu\text{J}$. Le recouvrement longitudinal et transverse est d'environ 75%, ce qui correspond à un nombre d'impulsions cumulées par spot égal à 4. Cela donne une vitesse de balayage de 580 mm/s et une distance entre chaque trajectoire du faisceau de $12 \mu\text{m}$ [Hairaye et al. 2014].

Pour un faisceau polarisé linéairement, les *ripples* présentent effectivement une direction privilégiée perpendiculaire à la direction de la polarisation incidente (Fig. 6.22-a). Des analyses à l'AFM ont permis de dimensionner ces *ripples* : leur période est de $1,04 \pm 0,14 \mu\text{m}$ pour une hauteur de $0,51 \pm 0,09 \mu\text{m}$. En outre, ces analyses ont pu souligner la présence sur ces *ripples* de nodules nanométriques : leur hauteur ne dépasse pas la centaine de nanomètres, pour des dimensions comprises entre 400 et 500 nm (Fig. 6.23).

En ajoutant la lame quart-d'onde dans le chemin optique du faisceau, nous avons irradié la surface d'acier inoxydable avec les mêmes conditions opératoires. Des nanostructures auto-organisées apparaissent alors, ne se présentant plus sous la forme d'un réseau quasi-périodique mais plutôt sous celle de nanostructures circulaires, de largeur $1,06 \pm 0,13 \mu\text{m}$ pour une hauteur de $0,60 \pm 0,06 \mu\text{m}$ (Fig. 6.22-b). Contrairement à ce qu'on aurait pu prévoir concernant la forme des *ripples* obtenus avec une polarisation circulaire [Varlamova et al. 2007], ces structures semblent être orientées selon une direction préférentielle. Cela s'explique par le fait que la polarisation du faisceau sous la tête-scanner n'est pas complètement circulaire.

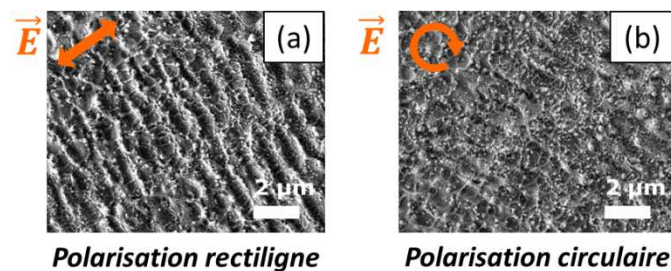


Figure 6.22 : Images MEB de nanostructures de type *ripples*, obtenues avec un faisceau dont la polarisation est (a) linéaire et (b) supposée circulaire.

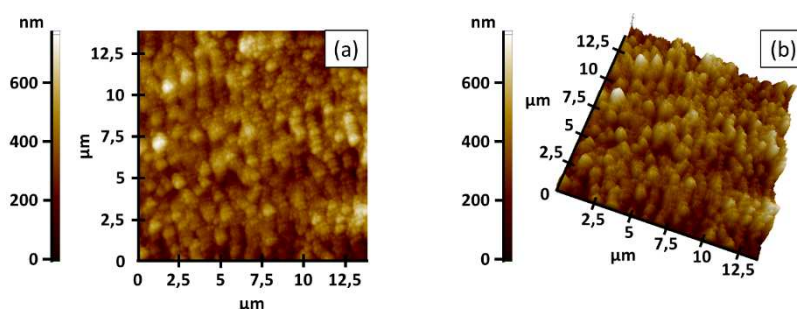


Figure 6.23 : Analyses à l'AFM d'une surface texturée recouverte de *ripples* obtenus avec un faisceau polarisé linéairement, montrant l'existence de nodules nanométriques superposés à ces *ripples* : (a) vue 2D et (b) vue 3D.

En augmentant significativement le recouvrement des impacts lié à la vitesse de balayage du faisceau jusqu'à avoir une centaine d'impulsions par spot, mais en gardant la même fluence laser et la même distance d'interligne, nous constatons que la surface s'auto-organise suivant un réseau plus grossier de *coarse ripples* micrométriques, sur lesquels se superposent des *fine ripples* (Fig. 6.24). Avec un faisceau polarisé linéairement, ces *micro-ripples* sont orientés parallèlement à la direction de polarisation. Ce micro-réseau présente une quasi-période de $4,29 \pm 0,15 \mu\text{m}$ et une hauteur de $2,82 \pm 0,20 \mu\text{m}$.

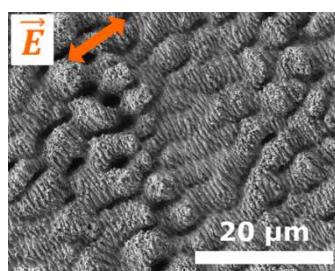


Figure 6.24 : Image MEB d'une surface d'acier inoxydable recouverte de microstructures auto-organisées de type *coarse ripples* orientés parallèlement à la direction de polarisation, sur lesquels se superposent des *fine ripples* perpendiculaires à la polarisation.

6.4.2 Modification de l'aspect visuel de la surface texturée

Les surfaces recouvertes de nanostructures de type *fine ripples*, qu'ils aient été obtenus avec un faisceau polarisé linéairement ou circulairement, permettent de diffracter la lumière blanche pour obtenir un marquage aux différentes couleurs du spectre visible. On parle alors de couleurs structurales [Matsapey 2013], qui résultent de la diffraction de la lumière blanche incidente sur les nanoréseaux présents à la surface du matériau.

Nous savons qu'avec une polarisation incidente linéaire, ces derniers sont orientés perpendiculairement à la direction de polarisation. Ainsi, il est aisé de modifier leur orientation grâce à une lame demi-onde. En faisant tourner la lame $\lambda/2$ par rapport à son axe optique de 0° à 90° par pas de 5° , il est alors possible de modifier théoriquement l'orientation des ripples de 0° à 180° par pas de 10° .

Visuellement, l'évolution de l'orientation du réseau formé par les *ripples* donne des couleurs structurales différentes, obtenues par diffraction de la lumière blanche incohérente pour une même direction d'éclairage et d'observation, des conditions que l'on peut obtenir en utilisant un scanner (Fig. 6.25-a). On constate également l'apparition d'effets directionnels : en fonction

des directions d'éclairage et d'observation, il y a des variations importantes de l'apparence visuelle de l'échantillon texturé (Fig. 6.25-b).

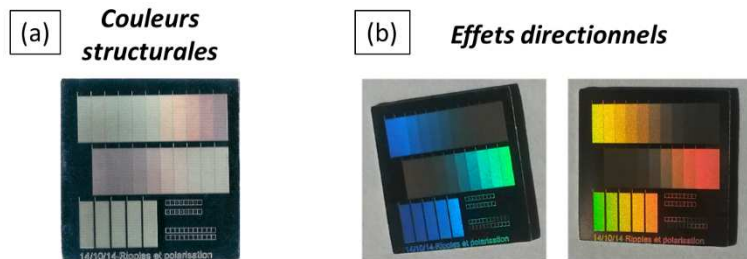


Figure 6.25 : (a) Différentes couleurs structurales obtenues par diffraction de la lumière d'un scanner sur les nanoréseaux de *ripples*. (b) Mise en évidence d'effets colorés directionnels, sous deux directions d'observation différentes.

6.4.3 Caractérisation des *ripples* par Transformée de Fourier Rapide

Les *ripples* nanométriques forment sur la surface un réseau quasi-périodique. Il est donc possible de caractériser ces structures par des techniques de traitement d'image, comme avec la transformée de Fourier rapide (*Fast Fourier Transform – FFT*) pour accéder à leurs dimensions et leur distribution [Bonse et al. 2012].

Les différentes zones recouvertes de *ripples*, dont l'orientation varie de 0° à 180° , ont ainsi été caractérisées au MEB pour obtenir des images avec une très bonne résolution. Par traitement de ces images avec le logiciel IGOR Pro, le profil transverse des images a permis de mesurer une périodicité moyenne de ces nanoréseaux de 1004 ± 79 nm.

La transformée de Fourier rapide en 1D de ce profil fait apparaître deux harmoniques (Fig. 6.26). La première fréquence spatiale située à $1,017 \pm 0,073 \mu\text{m}^{-1}$ signifie que des structures de période 988 ± 77 nm apparaissent : elles correspondent aux *ripples* également appelés *Low Spatial Frequency LIPSS (LSFL)* [Dufft et al. 2009 ; Guillermin et al. 2007]. Mais il ressort de cette analyse qu'un autre type de nanostructures est présent à la fréquence spatiale de $1,969 \pm 0,274 \mu\text{m}^{-1}$, ce qui donne donc des structures de dimension 508 ± 35 nm. Ce deuxième type de structures correspond donc aux *High Spatial Frequency LIPSS (HSFL)* [Dufft et al. 2009 ; Skolski et al. 2010].

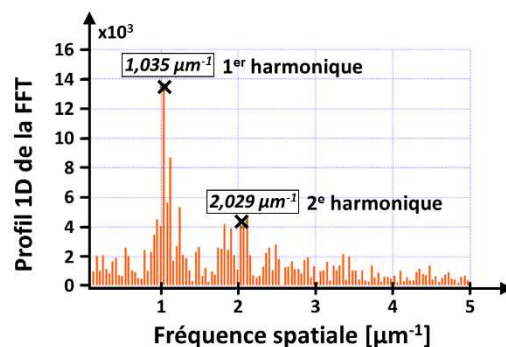


Figure 6.26 : Profil 1D de la FFT d'une image MEB de *ripples*, mettant en évidence la présence de deux harmoniques à environ $1 \mu\text{m}^{-1}$ et $2 \mu\text{m}^{-1}$.

Sur ces mêmes images MEB, la *FFT* a également été appliquée en 2 dimensions. Le spectre associé à ces différentes images montre les mêmes deux harmoniques que pour la *FFT-1D*. De plus, on observe que le spectre de chaque image de *ripples* tourne autour de l'origine, et est orienté suivant la même direction que la polarisation (Fig. 6.27-a).

En appliquant également la transformée de Fourier rapide en 2D sur les images MEB des *ripples* obtenus avec une polarisation incidente supposée circulaire, le spectre de la FFT-2D ne présente plus deux harmoniques orientés suivant un axe particulier lié à l'orientation du réseau quasi-périodique, mais au contraire se présente sous la forme d'un anneau, situé à une fréquence spatiale d'environ $1 \mu\text{m}^{-1}$ (Fig. 6.27-b).

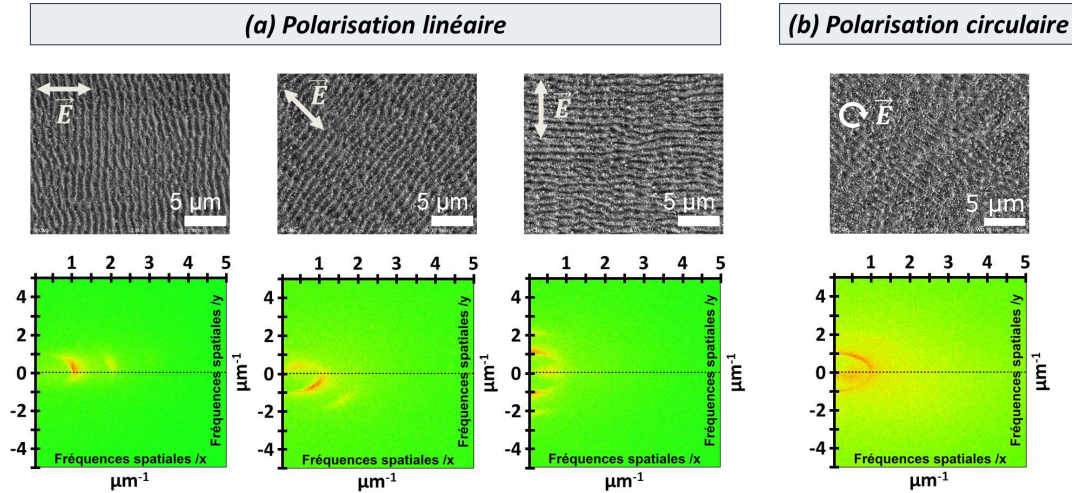


Figure 6.27 : (a) Images MEB de *ripples* avec différentes orientations de la lame demi-onde à 0° , 30° et 55° , montrant alors un réseau orienté à $\sim 90^\circ$, $\sim 45^\circ$ et $\sim 180^\circ$, et les différents spectres de FFT-2D associés. (b) Comparaison avec une image MEB et le spectre de *ripples* obtenus en polarisation circulaire, montrant une distribution plus circulaire des structures.

La polarisation incidente du faisceau représente le couplage du rayonnement qui pénètre dans le matériau. Lorsque la polarisation est linéaire, les nanostructures auto-organisées présentent une direction préférentielle : le faisceau irradie donc une surface présentant une rugosité particulière, ce qui induit une asymétrie au niveau du couplage de l'énergie du faisceau avec le matériau. Cette asymétrie a des conséquences notamment en découpe ou usinage laser. Le fait d'utiliser une polarisation circulaire permet de casser cette asymétrie et d'irradier la matière de manière plus homogène. Pour l'application visée de modification de la mouillabilité de surface, il faut que l'ablation soit la plus homogène.

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'interaction entre le faisceau laser de notre source impulsionnelle à fibre dopée Ytterbium et une surface d'acier inoxydable 316L, sous une irradiation statique et dynamique de l'échantillon.

Nous avons commencé par déterminer le seuil d'ablation de ce matériau, pour une irradiation de la surface avec un faisceau statique et pour différents taux de répétition. Ce seuil d'ablation se situe aux alentours de $0,085 \pm 0,03 \text{ J/cm}^2$ pour les fréquences de 1, 5, 10 et 50 kHz que nous avons testées, correspondant aux valeurs qu'il est possible de trouver dans la littérature.

Puis nous avons étudié plus particulièrement le cratère d'ablation obtenu pour deux fluences particulières, l'une proche du seuil d'ablation et l'autre quasiment égale au triple de cette valeur. Les mesures du diamètre des différents cratères obtenus, pour un nombre croissant d'impulsions incidentes et pour différents taux de répétition, montrent une évolution qui suit globalement les

courbes d'évolution de diamètre que l'on peut calculer par la relation donnée dans la littérature. A partir d'une centaine d'impulsions incidentes, on constate que la valeur du diamètre du cratère d'ablation se stabilise et tend vers une valeur limite, inférieure au diamètre maximal que l'on a pu mesurer expérimentalement par analyse spatiale. Cela s'explique par le fait que nous avons travaillé à des fluences proches du seuil d'ablation. En ce qui concerne l'évolution de la profondeur du cratère d'ablation, nous avons constaté qu'elle suit une courbe de tendance linéaire pour les deux fluences testées. Cela nous a permis de déterminer le taux d'ablation pour chacune des fluences.

Au chapitre précédent, nous avons donné une plage de paramètres opératoires pour irradier notre matériau sans aboutir à un phénomène d'accumulation thermique : nous utilisons des trains de 20 impulsions consécutives à $6 \mu\text{J}$ d'énergie, ce qui correspond à des fluences de $1 \text{ J}/\text{cm}^2$ pour un taux de répétition de 50 kHz. Ainsi, avec les taux d'ablation déterminés sur les cratères d'ablation, nous avons pu estimer que 79 nm de matière sont ablatés par impulsion dans le cas d'une irradiation statique à une fluence de $1 \text{ J}/\text{cm}^2$. Cela nous laisse supposer qu'avec un recouvrement correspondant à 20 impulsions par spot, une profondeur d'environ $1,57 \mu\text{m}$ peut être atteinte.

Cela nous a amené par la suite à étudier l'irradiation dynamique de l'échantillon, en programmant des trajectoires de faisceau suivant des géométries simplifiées, pour les conditions opératoires sus-citées avec un nombre de passages de faisceau croissant de 1 à 10. Nous avons alors observé l'évolution des dimensions des modifications topographiques engendrées avec le nombre d'impulsions incidentes correspondant. L'usinage de rainures simples, de rainures croisées perpendiculairement et de rainures parallèles, a permis de corroborer ce que nous avons observé avec le cratère d'ablation, en termes de largeur de rainure et de profondeur ablatée atteinte.

La réalisation de deux motifs croisés à 90° de plusieurs rainures parallèles révèle qu'avec dix passages successifs du faisceau, des microstructures d'une largeur de $12,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ et espacées de $16,9 \pm 0,4 \mu\text{m}$ sont obtenues. Elles atteignent une hauteur maximale de $12,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$ et on constate que le haut de leur sommet est moins de $2 \mu\text{m}$ en dessous de la surface non texturée. De plus, ces microstructures sont recouvertes de nanostructures auto-organisées de type *ripples*, qui semblent présenter une orientation préférentielle. Nous avons ainsi pu modifier la surface d'acier inoxydable pour générer des structures à double échelle de rugosité.

Pour finir, la rugosité nanométrique créée par auto-organisation de la matière sous forme d'un réseau quasi-périodique a fait l'objet d'une attention particulière. Les conditions opératoires permettant d'obtenir ces nanostructures correspondent à une valeur de fluence de $0,8 \text{ J}/\text{cm}^2$ pour un nombre d'impulsions consécutives très faible. Nous avons observé la différence d'organisation de la surface en fonction de la polarisation du faisceau : en polarisation rectiligne les *ripples* sont orientés perpendiculairement à la direction de polarisation, et en polarisation circulaire ce n'est plus un nanoréseau mais plutôt des nanostructures de forme circulaire qui sont obtenues. Nous avons également examiné les modifications visuelles engendrées par la création de ces nanostructures, et plus particulièrement l'effet coloré obtenu par diffraction de la lumière blanche sur ces nanoréseaux. Enfin, ces analyses numériques par Transformée de Fourier rapide d'images des *ripples* nous ont permis de caractériser les dimensions des nanostructures et leur répartition.

**PARTIE III – Caractérisation et
optimisation du procédé de
texturation laser de surfaces
superhydrophobes**

Chapitre 7.

Détermination expérimentale des paramètres opératoires pour obtenir des surfaces à double échelle de rugosité

Sommaire

7.1	INTRODUCTION.....	137
7.2	MISE AU POINT D'UNE SURFACE TEXTUREE A DOUBLE ECHELLE DE RUGOSITE.....	137
7.2.1	Paramètres d'usinage pour créer la surface à double échelle de rugosité.....	137
7.2.2	Description géométrique de la surface de référence.....	138
7.2.3	Mouillabilité de la surface de référence.....	141
7.2.4	Estimation du rendement d'usinage.....	141
7.3	INFLUENCE DU TAUX DE REPETITION SUR LES STRUCTURES OBTENUES.....	142
7.4	AJUSTEMENT DES CONDITIONS OPERATOIRES DANS LE BUT DE REDUIRE L'ACCUMULATION ENERGETIQUE ET REPRODUIRE LA SURFACE DE REFERENCE.....	145
7.5	ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA LONGUEUR D'ONDE SUR LES MICROSTRUCTURES REALISEES PAR USINAGE DE LA SURFACE.....	146
7.5.1	Structures nanométriques auto-organisées en UV.....	146
7.5.2	Travaux préliminaires de microstructuration en UV.....	148
7.5.3	Texturation en UV avec des conditions opératoires à iso-paramètres en termes d'énergie que la texturation en IR.....	149
7.5.4	Ajustement des paramètres d'irradiation pour reproduire la topographie de référence.....	150
7.6	CONCLUSION.....	152

7.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons la stratégie de texturation de surface par micro-usinage du matériau par ablations successives. Nous commençons par présenter une surface structurée mise au point selon cette méthode de texturation, permettant d'obtenir une topographie à double échelle de rugosité et qui présente des propriétés superhydrophobes. Cette surface représente pour la suite de ce développement la surface de référence.

Puis, pour tirer parti des capacités du système laser utilisé, en termes de rendement d'usinage, le taux de répétition des essais a été augmenté, afin d'augmenter la vitesse d'usinage de la surface tout en observant l'influence de la fréquence sur la topographie générée. L'augmentation du taux de répétition s'accompagne d'une dégradation de la structuration de la surface mise au point, c'est pourquoi il a fallu ajuster les conditions d'irradiation pour reproduire la topographie de référence.

Pour finir, nous examinons l'influence des dimensions de la nano-rugosité qui se superpose à la microstructuration, en travaillant à une autre longueur d'onde, en l'occurrence avec un faisceau en UV. Les caractéristiques de cette nano-rugosité étant liées à la longueur d'onde du faisceau, il est alors possible de reproduire la microstructuration de la surface de référence, tout en obtenant une deuxième échelle de structure de dimensions différentes.

7.2 Mise au point d'une surface texturée à double échelle de rugosité

Après des recherches paramétriques sur les conditions énergétiques, présentées au chapitre précédent, un ensemble de conditions opératoires a été mis au point pour le faisceau laser IR. La surface ainsi obtenue sert de référence à la suite des expérimentations, lorsqu'il est question d'augmenter le taux de répétition.

7.2.1 Paramètres d'usinage pour créer la surface à double échelle de rugosité

L'approche de texturation de surface envisagée dans le cadre de ces travaux repose sur l'usinage du matériau selon un motif particulier, comme cela a été décrit au point 1.3.3 du chapitre 1. En effet, cette méthode d'usinage par ablations successives présente les avantages de pouvoir créer une microstructuration particulière de la matière, selon n'importe quel motif dont il est possible de réaliser la trajectoire avec le faisceau laser, et de réaliser ceci avec une vitesse d'usinage plus élevée qu'en structuration par auto-organisation de la matière. De plus, ce procédé de texturation de surface grâce à des sources laser impulsives femtosecondes reste encore peu exploité et très récent dans la littérature [Ahmed & Kietzig 2016 ; Martínez-Calderon et al. 2016 ; Römer et al. 2009 ; Vorobyev & Guo 2015].

Si l'on se reporte aux articles de microstructuration de surface suivant un motif particulier, la surface du matériau est irradiée avec un faisceau laser issu d'un Titane:Saphir, focalisé pour avoir un diamètre compris entre 22 et 25 μm [Ahmed & Kietzig 2016 ; Martínez-Calderon et al. 2016]. Les impulsions sont délivrées à des taux de répétition respectivement de 10 kHz et 1 kHz, pour des fluences largement supérieures aux seuils d'ablation des matériaux considérés.

Comme nous avons pu le voir dans les chapitres 5 et 6 précédents, nous travaillons au taux de répétition de 50 kHz avec un faisceau IR agrandi d'un facteur 3 grâce à l'expandeur de faisceau et

focalisé sur la surface de l'échantillon avec une lentille F - $theta$ de focale 100 mm. Pour rappel, le diamètre théorique du faisceau focalisé D_{foc} est alors de 26,2 μm .

Les conditions opératoires que nous avons utilisées correspondent à un niveau de fluence qui se situe entre le régime d'ablation « douce » et le régime d'ablation « forte » (Chap. 1, Partie 1.2.2.2), soit aux environs de 1 J/cm^2 . Concrètement, la puissance moyenne mesurée pour réaliser cette surface était de $290 \pm 10 \text{ mW}$, ce qui correspond à une fluence laser de $1,09 \pm 0,02 \text{ J}/\text{cm}^2$, soit des énergies par impulsion d'environ 6 μJ à la fréquence de 50 kHz.

Pour créer la topographie à double échelle de rugosité, la surface de l'échantillon est balayée par le faisceau laser avec ces conditions énergétiques, selon un motif croisé perpendiculairement de lignes parallèles. La vitesse de balayage du faisceau est égale à 75 mm/s à 50 kHz, ce qui correspond à un recouvrement longitudinal des impacts de 94,3 %, soit un nombre cumulé d'impulsions par spot N_{imp} égal à 17.

Les lignes de trajectoire du faisceau sont espacées de 30 μm , soit une distance quasi équivalente au diamètre du faisceau focalisé. Le choix de cette valeur de distance d'interlignes est justifié par la volonté de créer des microstructures dont le sommet n'est pas constitué d'une surface d'acier non texturé. Enfin, ce motif est répété 10 fois afin d'obtenir une hauteur de microstructures d'une quinzaine de micromètres.

7.2.2 Description géométrique de la surface de référence

L'application de toutes ces conditions opératoires permet de créer une topographie de référence à double échelle, ayant l'allure générale d'une boîte d'œufs. Elle est constituée de collines micrométriques sur lesquelles se superposent des nanostructures périodiques de type *ripples*. Les microstructures présentent une périodicité Λ_{micro} égale aux 30 μm de la distance interligne du faisceau laser. Quant aux nanostructures présentes sur les flancs des micro-collines, elles présentent également une certaine périodicité Λ_{nano} inférieure au micron, de $930 \pm 100 \text{ nm}$ (Fig. 7.1).

Au sommet de ces microstructures se trouvent des petits amas de matière qui s'est redéposée et solidifiée à la fin du procédé laser. Un cratère plus prononcé est également visible au niveau des intersections des trajectoires du faisceau laser, autour duquel peut être aperçu de petits pics auto-organisés. Sur ces derniers, on peut également remarquer la présence de *ripples* nanométriques.

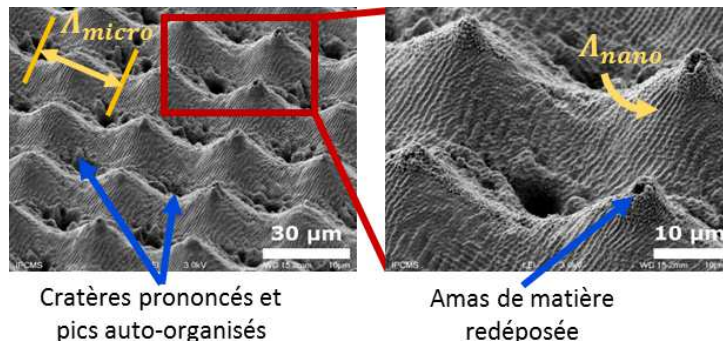


Figure 7.1: Vues MEB de la surface d'acier inoxydable 316L texturée, qualifié de surface de référence ($\lambda = 1030 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 300 \text{ fs}$, $\nu_{rep} = 50 \text{ kHz}$, $F_0 \approx 1,1 \text{ J}/\text{cm}^2$, $V_{scan} = 75 \text{ mm}/\text{s}$, $h = 30 \mu\text{m}$, 10 passes), présentant une topographie à double échelle de rugosité.

Des caractérisations de cette surface de référence ont également été réalisées grâce au profilomètre 3D InfiniteFocus et grâce au microscope interférométrique Leitz-Linnik. Celles-ci ont permis de mesurer avec différentes méthodes les dimensions de ces structures (Fig. 7.2-a et b).

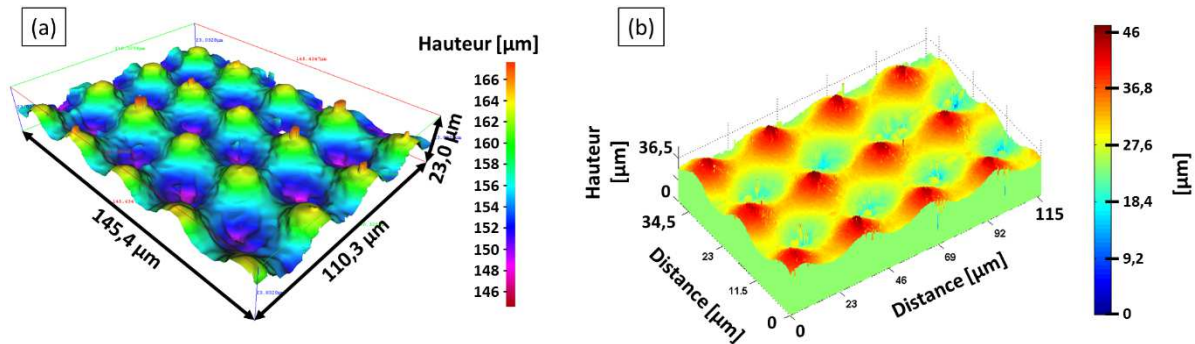


Figure 7.2: Reconstructions 3D de la surface de référence à 50 kHz réalisées grâce (a) au profilomètre 3D *InfiniteFocus* d'Alicona, et (b) au microscope interférométrique Leitz-Linnik.

Globalement, les mêmes observations qu'avec le MEB peuvent être faites sur cette surface avec ces deux techniques de mesure : on retrouve les amas de matière au sommet des micro-collines et un cratère plus profond est visible au niveau des intersections des trajectoires. Toutefois certaines différences peuvent être relevées entre le profilomètre et le microscope.

Les *ripples* nanométriques peuvent être vus sur les flancs du profil extrait de l'acquisition réalisée au microscope interférométrique, ce qui n'est pas le cas avec le profilomètre 3D. L'aspect visuel de la topographie en 3D est en effet lissé avec le profilomètre. De plus, le fond des cratères n'est parfois pas détecté avec le profilomètre. En ce qui concerne les pics qui entourent ces cratères, les mesures au microscope interférométrique parviennent à les restituer dans la reconstruction 3D, ce qui est moins visible pour le profilomètre.

Nonobstant, ces deux appareils de caractérisation donnent des dimensions de microstructures du même ordre de grandeur. Ces micro-collines présentent une hauteur maximale crête à crête de $15,5 \pm 1,4 \mu\text{m}$. En moyennant plusieurs profils des microstructures, on peut alors déterminer leur largeur à mi-hauteur de profil, qui est égale à $12,5 \pm 1,1 \mu\text{m}$, ainsi que leur espacement à mi-hauteur de $18,5 \pm 0,9 \mu\text{m}$ (Fig. 7.3). Un descriptif des différentes mesures pour chaque technique est donné dans la table suivante.

	Profilomètre 3D <i>InfiniteFocus</i>	Microscope Leitz-Linnik
<i>Hauteur crête à crête maximale</i>	$14,1 \pm 1,5 \mu\text{m}$	$16,9 \pm 1,5 \mu\text{m}$
<i>Largeur (à mi-hauteur)</i>	$13,6 \pm 0,9 \mu\text{m}$	$11,1 \pm 1,1 \mu\text{m}$
<i>Espacement (à mi-hauteur)</i>	$17,6 \pm 0,7 \mu\text{m}$	$19,3 \pm 1,5 \mu\text{m}$

Table 7.1: Récapitulatif des différentes dimensions des structures à double échelle créées à la surface de référence à 50 kHz, par ablations successives en IR, mesurées avec le profilomètre 3D d'Alicona et avec le microscope interférométrique Leitz-Linnik.

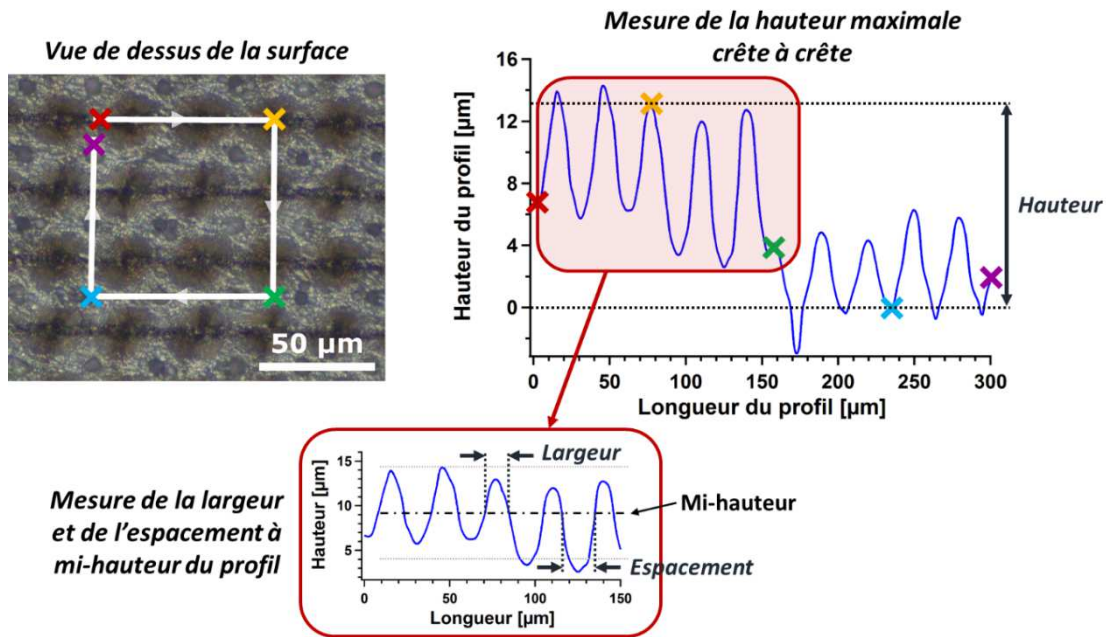


Figure 7.3: Principe de mesure de la hauteur, de la largeur et de l'espacement des microstructures, sur la reconstruction 3D de la surface de référence caractérisée au profilomètre 3D *InfiniteFocus* d'Alicona.

Calculons le rapport de forme (*aspect ratio*) défini comme étant le rapport de la largeur des microstructures sur leur hauteur totale (Chap. 3, Partie 3.3.3.2). Dans le cas présent, nous avons un rapport de forme d'environ 0,81. Les différentes valeurs ayant pu être trouvées dans l'état de l'art ne donnent pas de valeur typique de rapport de forme à obtenir, mais montrent surtout que la hauteur des structures doit être supérieure à leur largeur [Hisler et al. 2014], ce qui se vérifie avec nos résultats.

L'autre paramètre permettant de relier la topographie de la surface à la mouillabilité est la fraction de surface solide ϕ_s . Pour la calculer, considérons que nous avons réalisé une matrice carrée de plots circulaires, de diamètre égal à la largeur à mi-hauteur, dont le pas L est égal à la distance « largeur + espacement », comme l'illustre la figure suivante.

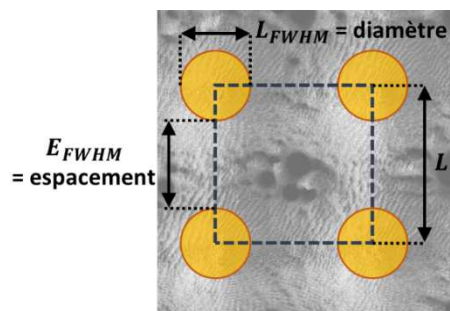


Figure 7.4: Représentation schématique du calcul de fraction de surface solide ϕ_s dans le cas de la surface de référence.

La fraction de solide peut alors être exprimée par :

$$\phi_s = \frac{\pi \times (D/2)^2}{L^2} = \frac{\pi \times L_{FWHM}^2}{4 \times (L_{FWHM} + E_{FWHM})^2} \quad (7.1)$$

Avec les valeurs numériques mesurées précédemment, nous obtenons donc une fraction de solide de surface d'environ 13%. Pour une fraction de solide inférieure à 10%, le fait d'avoir une nano-rugosité superposée à la microstructuration de la surface a tendance à rendre la surface plus

adhérente [Lee & Kim 2011]. Cela a notamment été mis en avant pour des valeurs de fraction de surface solide de ϕ_s de 5% et 1%.

Ainsi, avec la topographie mise au point présentant une hauteur de microstructures supérieure à leur largeur et avec la valeur approchée de fraction de surface solide de plus de 10%, la surface micro- et nanostructurée semble présenter de bonnes conditions géométriques pour montrer un comportement hydrophobe.

7.2.3 Mouillabilité de la surface de référence

Une analyse rapide du comportement en mouillabilité est réalisée ici, permettant de caractériser les propriétés de mouillage d'eau sur ces surfaces structurées lorsque la surface s'est stabilisée. Une analyse approfondie de l'évolution de la mouillabilité est réalisée au chapitre 8.

Des gouttes d'eau déionisée de 10 μL de volume sont donc déposées sur cette surface grâce à l'appareil de mesure d'angle DSA de Krüss (Chap. 4, Partie 4.4.3.1). La valeur de l'angle de contact en statique est calculée selon la méthode de Laplace-Young. Pour la caractérisation de l'hystérésis d'angle de contact, elle a été réalisée en inclinant l'échantillon et en relevant les angles d'avancée θ_A et de reculée θ_R , ainsi que l'angle de glissement θ_S , au moment où la goutte commençait à glisser de sa position et que la ligne triple se déplaçait.

Lorsque la mouillabilité de la surface reste stable, au bout d'une dizaine de jours, l'angle de contact d'une goutte déposée sur cette surface possède une valeur de $169,2^\circ \pm 3,4^\circ$ soit une valeur largement supérieure au seuil des 150° de la superhydrophobie (Fig. 7.5-a).

L'angle d'inclinaison de l'échantillon, à partir duquel la goutte glisse totalement de la surface texturée, est déterminé et moyenné par huit mesures et il est égal à $8,7^\circ \pm 2,9^\circ$ (Fig. 7.5-b). L'hystérésis d'angle de contact correspondant à ces mesures est quant à elle de $7,0^\circ \pm 2,5^\circ$, soit inférieure aux valeurs caractéristiques de $5-20^\circ$ qui sont propres à une surface superhydrophobe.

La surface de référence présente donc un caractère superhydrophobe marqué.

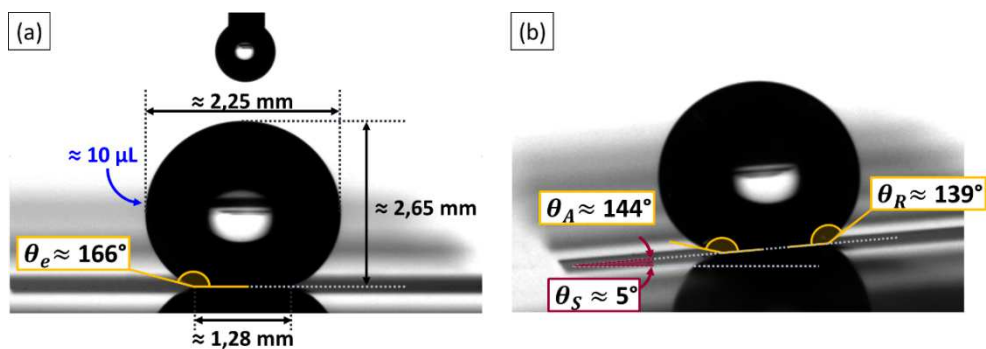


Figure 7.5: Caractérisation de la superhydrophobie de la surface de référence avec une gouttelette de 10 μL d'eau déionisée, (a) déposée sur la surface pour une mesure d'angle de contact en statique et (b) en inclinant l'échantillon jusqu'à ce que la goutte glisse.

7.2.4 Estimation du rendement d'usinage

Les paramètres de vitesse de balayage v_{scan} [mm/s] et de pas de hachurage h [μm] permettent de calculer une estimation de la vitesse surfacique d'usinage v_{surf} en mm^2/s pour une passe, définie par la relation :

$$v_{surf} = v_{scan} \times \frac{h}{1000}. \quad (7.2)$$

Ainsi, pour les conditions d'usinage considérées, de 75 mm/s et 30 μm de pas, cette vitesse surfacique pour une passe est égale à 2,25 mm^2/s .

Ce paramètre est un bon moyen d'estimer le rendement d'usinage atteint avec le procédé de texturation laser. Il permet de comparer la vitesse de nos procédés avec ceux de la littérature, et notamment avec les travaux de [Ahmed & Kietzig 2016 ; Martínez-Calderon et al. 2016] de texturation de surface en régime femtoseconde par micro-usinage de la matière.

En se référant aux données citées, les vitesses surfaciques respectives sont de 0,4 mm^2/s ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{imp} < 85 \text{ fs}$, $v_{rép} = 10 \text{ kHz}$, $v_{scan} = 4 \text{ mm/s}$, $h = 100 \mu\text{m}$) [Ahmed & Kietzig 2016], et 0,03 mm^2/s ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 130 \text{ fs}$, $v_{rép} = 1 \text{ kHz}$, $v_{scan} = 1 \text{ mm/s}$, $h = 30 \mu\text{m}$) [Martínez-Calderon et al. 2016], pour des résultats en termes de mouillabilité équivalents (resp. des angles de contact de $> 160^\circ$ et $\approx 155^\circ$).

Nous avons donc mis au point une structuration de surface particulière, pour des conditions opératoires qui nous permettent d'atteindre des performances en termes de vitesse nettement supérieures à ce qui peut être réalisé pour le moment avec les lasers Titane:Saphir.

Toutefois, notre but est d'augmenter encore plus la vitesse d'usinage, car le système laser utilisé est en capacité d'atteindre des performances d'usinage plus importantes. Pour atteindre cet objectif, il convient de tester des taux de répétition plus élevés.

7.3 Influence du taux de répétition sur les structures obtenues

La fréquence maximale pouvant être atteinte est donnée par le taux de répétition que délivre le *Pulse Picker* (PP), ce qui dans le cas présent vaut 500 kHz. Un second modulateur acousto-optique (AOM) permet ensuite de moduler cette valeur de fréquence, pour qu'en sortie de cet AOM elle soit divisée par un entier. Ainsi, en sortie de source, les impulsions sont délivrées à des taux de répétition de 100, 250 et 500 kHz.

Différents tests ont été réalisés à ces différentes fréquences. Le même protocole expérimental que celui de la surface de référence a été utilisé : la surface est irradiée suivant un motif croisé de lignes parallèles espacées d'une distance h de 30 μm , et répété 10 fois.

Pour ces essais, la fluence laser F_0 est maintenue constante : l'énergie par impulsion E_{imp} reste égale, les impulsions sont plus ou moins rapprochées dans le temps en fonction de la fréquence utilisée. La fluence et l'énergie par impulsion étant maintenues constantes, la puissance moyenne augmente avec le taux de répétition. Le recouvrement longitudinal R_L des impacts est également conservé : il suffit d'adapter la vitesse de balayage v_{scan} du faisceau lors du procédé selon le taux de répétition $v_{rép}$. Néanmoins, un effet d'accumulation de l'énergie est attendu, dû à l'augmentation de la fréquence.

Les différentes topographies obtenues pour chaque taux de répétition sont représentées sur la figure 7.6. Pour une fréquence de 100 kHz, la topographie de surface est très proche de la surface de référence, les microstructures sont du même ordre de grandeur que les dimensions des structures obtenues à 50 kHz (Table 7.2). En revanche, concernant les surfaces texturées aux taux de répétition de 250 et 500 kHz, des différences de topographie commencent à apparaître. Le

sommet des micro-collines est plus lisse et des projections de matière fondue entourent ces microstructures. Elles apparaissent à l'endroit où passe le faisceau laser, sont parfois plus hautes que les microstructures elles-mêmes, notamment pour la fréquence de 500 kHz.

En termes de dimensions de structures, pour la fréquence de 250 kHz, on note que la largeur et l'espacement des microstructures sont du même ordre de grandeur que pour la surface de référence. Toutefois, comme le sommet des micro-collines est plus lissé qu'à 50 kHz, on constate une légère diminution de la hauteur de ces structures (Table 7.2).

Concernant le taux de répétition de 500 kHz, la largeur et l'espacement des microstructures ne peuvent plus être mesurés en se basant sur leur profil. De plus, la hauteur maximale de la topographie n'est plus représentative des dimensions des micro-collines, à cause des pics de matière fondue : en moyenne la hauteur des microstructures est d'environ $17,1 \pm 3 \mu\text{m}$, avec certains pics pouvant atteindre plus de $20 \mu\text{m}$.

	Surface à 50 kHz	Surface à 100 kHz	Surface à 250 kHz	Surface à 500 kHz
Hauteur crête à crête maximale	$14,1 \pm 1,5 \mu\text{m}$	$13,1 \pm 1,5 \mu\text{m}$	$12,6 \pm 1,5 \mu\text{m}$	$17,1 \pm 3 \mu\text{m}$
Largeur L_{FWHM}	$13,6 \pm 0,9 \mu\text{m}$	$13,1 \pm 1,0 \mu\text{m}$	$13,3 \pm 1,0 \mu\text{m}$	Non mesurable
Espacement E_{FWHM}	$17,6 \pm 0,7 \mu\text{m}$	$16,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$17,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$	Non mesurable

Table 7.2: Récapitulatif des différentes dimensions des structures à double échelle, réalisées aux taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz, mesurées au profilomètre 3D *InfiniteFocus*.

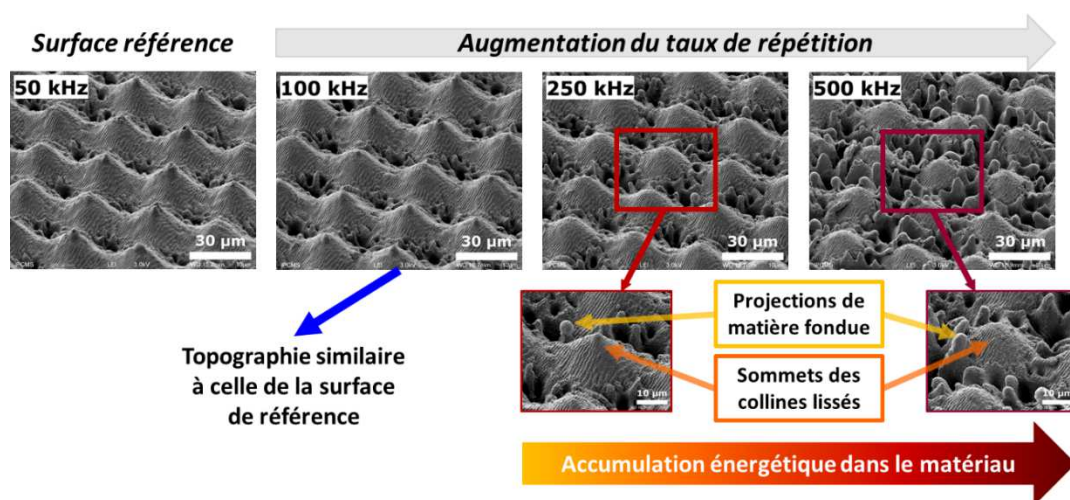


Figure 7.6: Evolution des topographies de surface obtenues par irradiation d'acier inoxydable aux taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz.

En intégrant dans la modélisation de l'augmentation de température vue au chapitre 5 les valeurs des conditions opératoires ($E_{imp} = 6 \mu\text{J}$ et $N_{imp} = 17$) pour chaque taux de répétition, plusieurs observations peuvent être faites (Fig. 7.7). Tout d'abord, on note que pour les fréquences de 50 et 100 kHz, les valeurs maximales de la température atteinte en un spot de la surface sont respectivement de 390 K et 570 K. Ces valeurs sont largement inférieures à la température de fusion du matériau. En comparaison avec la température initiale du matériau supposée égale à 293 K, cela correspond à une augmentation de la température d'environ 100 à 300 K.

Ensuite, en ce qui concerne le taux de répétition de 250 kHz, la température maximale atteinte en surface avoisine les 1400 K, ce qui reste inférieur à la température de fusion de l'acier inoxydable de 1713 K. De plus, nous avons pu calculer en partie 5.9 du chapitre 5 qu'avec le nombre d'impulsions cumulées par spot choisi à 20, la durée entre deux irradiations d'un même spot Δt_{p-p} est toujours supérieure à la durée nécessaire au matériau pour que sa température ré-atteigne sa valeur initiale $\Delta t_{\rightarrow T_0}$, d'au moins un ordre de grandeur. Cependant, la topographie obtenue pour ces conditions opératoires montre clairement qu'il survient un effet d'accumulation thermique. Cela peut être expliqué par le fait que pour nos modélisations, nous avons supposé que l'absorption du matériau reste constante au cours des irradiations successives de la surface, alors que ce paramètre évolue au cours du temps.

Pour finir, concernant le taux de répétition de 500 kHz, avec des impulsions d'énergie 6 μJ pour un recouvrement correspondant à 17 impulsions par spot, il était prévisible d'observer un endommagement de la surface. En effet en partie 5.6 du chapitre 5, nous avons vu qu'avec des impulsions d'énergie supérieure à 3 μJ , la température résiduelle en surface dépasse la température de fusion du matériau. Dans les conditions présentes, le calcul simplifié de la température résiduelle nous renvoie une valeur maximale de quasiment 3400 K, dépassant même la température de vaporisation du matériau. Les observations sur l'endommagement de la topographie à 500 kHz sont donc en accord avec ce que le modèle thermique pouvait prévoir.

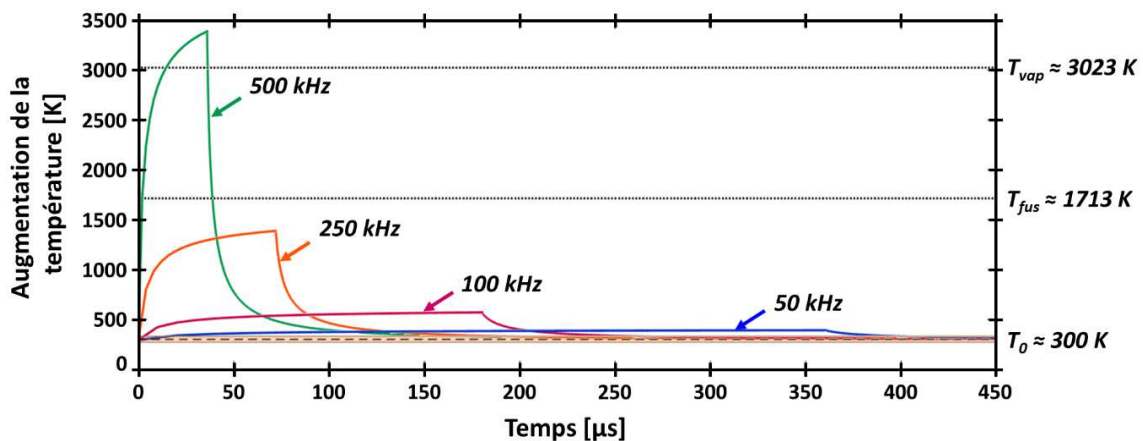


Figure 7.7: Evolution de la température en un spot de la surface d'acier inoxydable, dans les conditions d'irradiation de 17 impulsions par spot à une énergie de 6 μJ , pour les taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz : la température maximale atteinte par la surface ne dépasse pas la température de fusion du matériau pour 50, 100 et 250 kHz, mais pour 500 kHz la température résiduelle dépasse même la température de vaporisation.

Pour les fréquences de 250 et 500 kHz, l'émergence des structures au niveau des trajectoires du faisceau, certainement due à la fusion du matériau, détériore la géométrie de la surface. Ces structures parasites proviennent de l'accumulation de l'énergie dans le matériau, et donc d'une accumulation thermique, accentuée avec une fréquence plus élevée. Une optimisation sur les paramètres énergétiques est donc nécessaire pour retrouver la géométrie de la surface de référence à des taux de répétition plus élevés.

7.4 Ajustement des conditions opératoires dans le but de réduire l'accumulation énergétique et reproduire la surface de référence

Une recherche sur les conditions opératoires a donc été menée, en s'attachant plus particulièrement aux paramètres de la fluence laser et du recouvrement des impacts, pour obtenir la topographie de surface attendue tout en évitant l'accumulation énergétique. Le critère de décision, pour définir le jeu de paramètres adéquat, a été la mesure des microstructures grâce à un profilomètre 3D.

En ajustant la quantité d'énergie apportée au matériau dans les plages de paramètres présentés dans la table suivante, on obtient alors les surfaces observées en figure 7.8.

Taux de répétition	Fluence laser	Energie par impulsion	Vitesse de balayage	Nombre d'impulsions par spot	Vitesse surfacique d'usinage
50 kHz	1,1 J/cm ²	6 µJ	75 mm/s	17	2,25 mm ² /s
250 kHz	0,70 – 1,07 → 0,97 J/cm ²	3,8 – 5,8 → 5,3 µJ	500 – 300 → 360 mm/s	13 – 22 → 18	10,8 mm ² /s
500 kHz	0,60 – 1,09 → 0,63 J/cm ²	3,2 – 5,9 → 3,4 µJ	875 – 600 → 600 mm/s	15 – 22 → 22	18 mm ² /s

Table 7.3: Plages de paramètres énergétiques appliqués à la surface d'acier inoxydable à 250 et 500 kHz.

Au taux de répétition de 250 kHz, la plage de fluence testée est comprise entre 0,70 et 1,1 J/cm², ce qui correspond à une énergie par impulsion comprise entre 3,8 et 5,8 µJ, pour une vitesse de balayage allant de 300 à 500 mm/s. Cela représente un recouvrement compris entre respectivement 95,4 et 92,4 %, soit un nombre d'impulsions par spot entre 22 et 13.

Pour la fréquence de 500 kHz, la fluence laser est grandement diminuée de 1,09 à 0,60 J/cm², dans le but de réduire significativement l'accumulation énergétique. Corrélativement, la vitesse de balayage a dû être réduite également jusqu'à 600 mm/s, ce qui augmente donc le recouvrement des impacts à 95,4 % soit un nombre d'impact par spot de 22, et cela afin d'obtenir la hauteur de structures souhaitée.

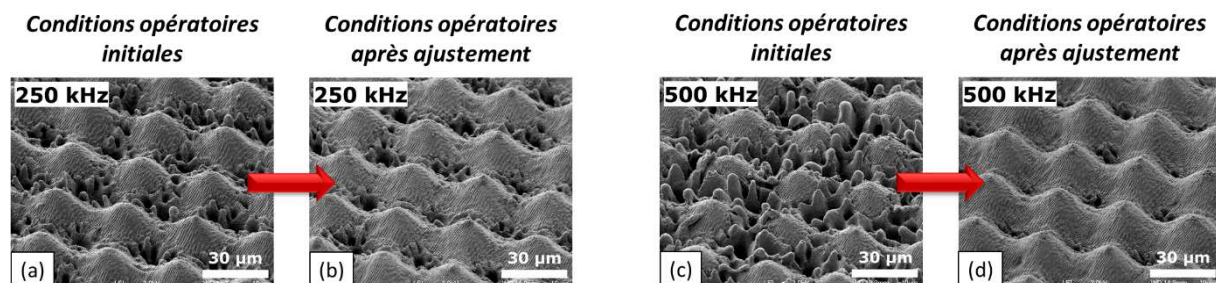


Figure 7.8: Caractérisations MEB des surfaces d'acier inoxydable texturées aux taux de répétition de 250 kHz (a-b) et 500 kHz (c-d). Les images de gauches correspondent aux surfaces texturées sans modification des conditions énergétiques d'irradiation ; celles de droite correspondent aux surfaces avec les paramètres d'irradiation adaptés.

A 250 kHz, la topographie est assez fidèle à la surface de référence. On retrouve les microstructures en « boîte d'œufs » sur lesquelles se superposent des *ripples* nanométriques, avec

les cratères et les pics auto-organisés au niveau des intersections du faisceau et les amas de matière sur le sommet des micro-collines. Pour 500 kHz, il n’y a plus de projections de matière fondue. Toutefois, l’aspect général de la surface est tout de même plus lisse que pour la surface de référence. Quoi qu’il en soit, les dimensions des microstructures mesurées au profilomètre 3D de ces deux surfaces obtenues à 250 et 500 kHz correspondent le plus aux dimensions des micro-collines de la surface de référence réalisée à 50 kHz, comme on peut le voir dans la table suivante.

	Surface à 50 kHz	Surface à 250 kHz	Surface à 500 kHz
<i>Hauteur crête à crête maximale</i>	14,1 ± 1,5 μm	13,1 ± 1,5 μm	14,5 ± 1,5 μm
<i>Largeur L_{FWHM}</i>	13,6 ± 0,9 μm	13,8 ± 0,4 μm	14,0 ± 0,4 μm
<i>Espacement E_{FWHM}</i>	17,6 ± 0,7 μm	17,0 ± 0,2 μm	16,5 ± 0,1 μm

Table 7.4: Mesures au profilomètre 3D des microstructures réalisées en ajustant les conditions opératoires pour les taux de répétition de 250 et 500 kHz, en comparaison avec les dimensions des structures de la surface de référence.

Pour résumer, nous voyons qu’il est possible de reproduire la topographie particulière de la surface de référence à des taux de répétition multiples de 50 kHz. En doublant juste le taux de répétition, il est possible d’obtenir la même topographie de surface sans ajuster les conditions énergétiques. En revanche pour 250 et 500 kHz, une optimisation des conditions opératoires a été nécessaire afin d’éviter l’effet d’accumulation thermique, induisant un endommagement des structures. Après ajustement des paramètres, la vitesse d’usinage a ainsi pu être augmentée pour reproduire la topographie de la surface de référence, tout en augmentant la vitesse surfacique jusqu’à 18 mm²/s à 500 kHz.

7.5 Etude de l’influence de la longueur d’onde sur les microstructures réalisées par usinage de la surface

7.5.1 Structures nanométriques auto-organisées en UV

L’intérêt de travailler à une longueur d’onde différente de l’infra-rouge réside dans le fait qu’il est alors possible de modifier les dimensions des nanostructures auto-organisées qui se superposent aux microstructures usinées. Dans le cas présent, nous utilisons un faisceau laser triplé en fréquence, ce qui signifie que la surface d’acier inoxydable est irradiée à la longueur d’onde de 343 nm.

Le faisceau en sortie du module de doublage-triplage de fréquence passe à travers l’expandeur de faisceau, dont les lentilles sont réglées pour ne pas modifier la dimension du faisceau ($\gamma_G = 1$). Il est ensuite focalisé avec une lentille *F-theta* de focale 100 mm, donnant alors un spot focalisé de diamètre théorique de 26,2 μm, comme ce que l’on obtenait en IR avec le facteur de grandissement de 3.

Pour observer l’influence du changement de longueur d’onde sur l’interaction entre le faisceau et le matériau, nous travaillons comme dans le cas de la texturation en IR à un taux de répétition de

50 kHz et à une vitesse de balayage de la surface fixée à 75 mm/s. Une lame quart-d'onde prévue pour cette longueur d'onde est placée dans le chemin optique du faisceau.

Pour déterminer les conditions d'apparition des nanostructures auto-organisées, une matrice de zones texturées a été réalisée. Dans celle-ci, les paramètres qui varient sont la puissance moyenne incidente, modifiant alors la fluence laser d'environ 0,1 à 1 J/cm², et le pas de hachurage h de 5, 10, 15 et 20 μm . En balayant ces différents paramètres, on obtient alors les surfaces texturées présentées à la figure suivante.

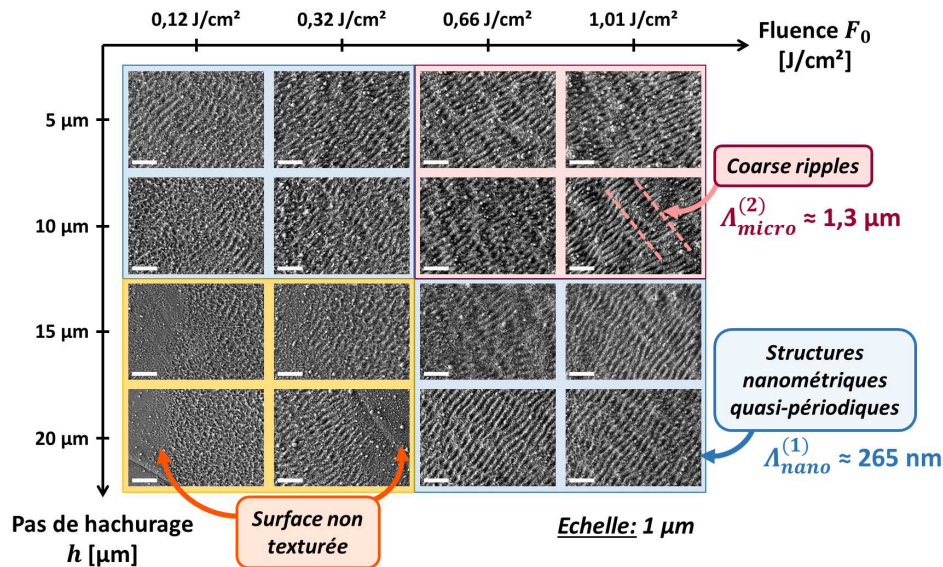


Figure 7.9: Matrice de surfaces texturées avec un faisceau UV, faisant apparaître une auto-organisation de la matière selon des réseaux nanométriques montrant une périodicité d'environ 250 nm.

On remarque tout d'abord que, pour les pas de hachurage de 15 et 20 μm associés aux fluences les plus faibles (0,12 et 0,32 J/cm²), la surface n'est pas entièrement modifiée par auto-organisation de la matière. On peut alors mesurer la largeur de la zone d'interaction qui est comprise entre 15 et 20 μm . Au centre de ces rainures, la matière s'auto-organise en nanostructures, qui commencent à montrer une certaine périodicité à partir d'une fluence de 0,32 J/cm². On observe également une transition d'apparition des nanostructures entre la zone non modifiée et la zone où la surface est nanostructurée.

Ensuite, pour les fluences de 0,12 – 0,32 J/cm² associées aux hachurages de 5 et 10 μm et les fluences de 0,66 – 1,01 J/cm² associées aux pas de 15 et 20 μm , on remarque que la matière s'auto-organise suivant un réseau nanométrique quasi-périodique. Malgré l'utilisation de la lame quart-d'onde qui modifie la polarisation pour la rendre circulaire, on constate comme dans le cas des *ripples* en IR que ces structures montrent une direction préférentielle.

Des mesures effectuées sur les images MEB permettent d'estimer la période de ces nanostructures à 265 ± 15 nm. L'analyse de ces caractérisations par traitement d'images avec la Transformée de Fourier Rapide en 2D, utilisée au chapitre 6 (Partie 6.4.3) montre la présence d'une harmonique située à environ $4 \pm 0,5 \mu\text{m}^{-1}$ (Fig. 7.10). Cette fréquence spatiale correspond à une période d'environ 250 nm, vérifiant ainsi la valeur mesurée précédemment. Cela vérifie également le fait que la période des *ripples* obtenus sur un matériau métallique est liée à la longueur d'onde du faisceau laser incident [Audouard 2011 ; Borowiec & Haugen 2003 ; Garrelie et al. 2011 ; Vorobyev & Guo 2008b].

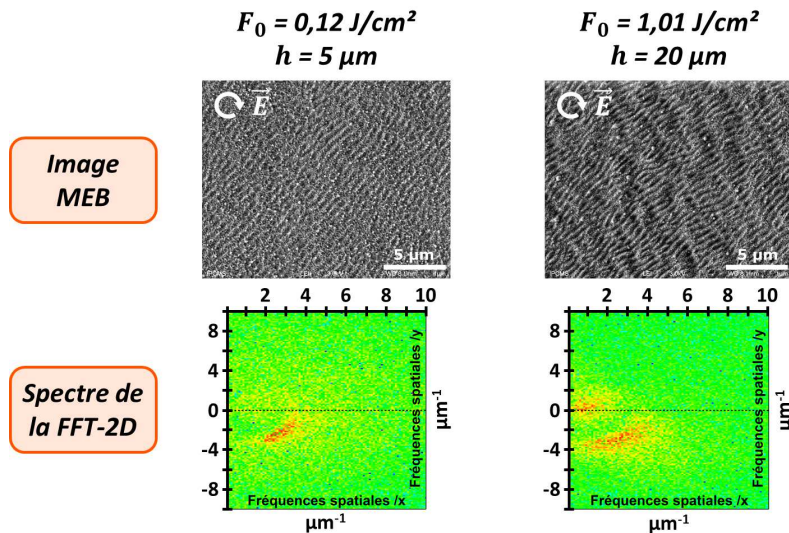


Figure 7.10: Spectres de la FFT-2D d'images MEB de *ripples* nanométriques obtenus en UV, montrant la présence d'une harmonique vers $4 \mu\text{m}^{-1}$, pour deux conditions d'irradiation différentes.

Enfin, pour les fortes fluences associées aux pas de hachurage les plus faibles, on remarque qu'une seconde échelle de structures périodiques apparaît, perpendiculaire aux *ripples* nanométriques de 250 nm de période, et présentant une dimension de $1,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$. On peut les comparer aux *coarse ripples* que l'on a pu rencontrer en IR, avec une augmentation des conditions énergétiques.

Nous avons donc pu montrer qu'il est possible d'obtenir une nano-rugosité de la surface de dimensions inférieures à celles de l'IR en changeant de longueur d'onde de travail.

7.5.2 Travaux préliminaires de microstructuration en UV

En se basant sur les travaux de Römer *et al.* sur l'obtention de surfaces structurées antigivrantes par structuration avec un laser picoseconde en UV [Römer *et al.* 2009], des premiers essais de texturation de surface d'acier inoxydable ont été réalisés par ablations successives avec un faisceau UV [Hairaye *et al.* 2014]. La topographie de la surface créée se présentait sous la forme de microstructures carrées, ayant une hauteur d'environ $12 \mu\text{m}$ pour une largeur de $16 \mu\text{m}$ et un espacement entre les structures de $10 \mu\text{m}$ (Fig. 7.11).

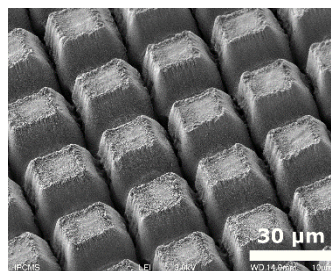


Figure 7.11: Vue MEB des microstructures de forme carrée réalisées sur un échantillon d'acier inoxydable 316L avec le laser Tangerine triplé ($\lambda = 343 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 300 \text{ fs}$, $\nu_{rep} = 200 \text{ kHz}$, $F_0 \approx 0,12 \text{ J/cm}^2$, $V_{scan} = 310 \text{ mm/s}$, 50 passes) [Hairaye *et al.* 2014].

La surface ainsi obtenue présentait déjà un caractère hydrophobe quelques jours après l'étape de texturation laser, avec un angle de contact supérieur à 90° , alors que des microstructures auto-organisées réalisées au même moment laissaient la surface toujours hydrophile.

Toutefois, comme on peut le voir sur la figure précédente, les microstructures carrées obtenues ne présentent pas de rugosité nanométrique périodique de type *ripples*, qui viendrait se superposer dessus. De plus, le dessus des micro-plots carrés présente une zone importante non texturée. Ainsi, pour poursuivre ces travaux sur l'influence des dimensions sur la nano-rugosité créée, nous sommes partis sur une transposition des conditions opératoires de la surface texturée en IR à une texturation en UV.

7.5.3 Texturation en UV avec des conditions opératoires à iso-paramètres en termes d'énergie que la texturation en IR

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour la surface de référence à 50 kHz, en ce qui concerne la fluence, la vitesse de balayage, l'espacement entre les trajectoires et le nombre de trajectoires du faisceau.

Avec une puissance moyenne mesurée de 273 ± 10 mW à une fréquence de 50 kHz, pour le diamètre de faisceau considéré, nous irradiions la surface à une fluence d'environ $1,0$ J/cm². A ce taux de répétition, cela revient à travailler avec des impulsions de $5,5$ μ J d'énergie. Ensuite, le motif croisé de lignes parallèles est réalisé sur l'échantillon à une vitesse de balayage du faisceau de 75 mm/s, et répété 10 fois.

La topographie de la surface structurée ainsi obtenue est clairement différente de la surface de référence en IR (Fig. 7.12). La répartition énergétique particulière du faisceau en UV, qui présente une concentration du flux au centre du faisceau sur un diamètre d'une quinzaine de micromètres, génère une topographie ne présentant pas de microstructures en forme de collines comme en IR. L'amplitude crête à crête des structures créées est d'environ $5,7 \pm 1,5$ μ m, ce qui est largement inférieur à celle de la topographie de référence. De plus, la partie supérieure de ce qui devrait correspondre au sommet des micro-collines laisse apparaître une sorte de creux en son centre. On remarque également que l'ablation n'est pas identique dans les deux directions d'usinage. Cette inhomogénéité provient de l'ellipticité du faisceau en UV.

Deux observations peuvent toutefois être soulignées. Au niveau des intersections des trajectoires du faisceau laser, des pics de quelques microns de diamètre s'élèvent par auto-organisation de la matière, comme en IR. Mais le plus remarquable, c'est la présence de *nano-ripples* présents sur le dessus des structures, présentant une périodicité d'environ 250 nm, du même type que ceux vus dans la partie 7.5.1 précédente.

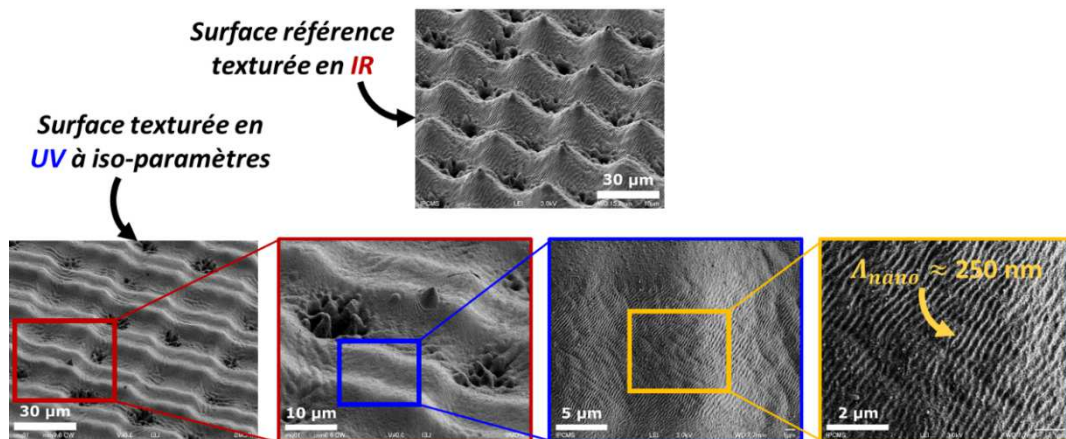


Figure 7.12: Comparaison entre la surface de référence texturée en IR à 50 kHz, et la surface réalisée en UV à iso-paramètres énergétiques.

Pour tenter de reproduire la topographie de la surface de référence, en se basant sur la mesure de la géométrie des microstructures, il est donc nécessaire d'adapter la stratégie d'usinage de la surface.

7.5.4 Ajustement des paramètres d'irradiation pour reproduire la topographie de référence

Nous venons de voir qu'avec les conditions opératoires utilisées précédemment, l'interaction entre le faisceau laser focalisé n'est pas homogène sur la totalité du diamètre de spot, car seulement le centre de la gaussienne provoque l'ablation du matériau. Ainsi, nous avons choisi de travailler à une fluence plus faible, permettant de n'usiner la surface qu'avec le centre de la gaussienne pour qu'aucun effet de bords n'apparaissent au niveau de l'ablation.

En réalisant une matrice de rainures à une vitesse de 75 mm/s au taux de répétition de 50 kHz, pour lesquelles la puissance incidente varie, nous sélectionnons la valeur maximale de puissance qui permet de réaliser une rainure sans effet de bords. Cela correspond à une valeur de puissance moyenne de $34,3 \pm 1$ mW mesurée à 50 kHz, ce qui signifie que les impulsions incidentes ont une énergie de $0,7 \mu\text{J}$. En mesurant la largeur de la rainure ainsi usinée, nous pouvons estimer que l'impact du faisceau focalisé a un diamètre de $13,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Cela nous permet de déterminer la valeur de la fluence laser utilisée, qui est de $0,49 \pm 0,03 \text{ J/cm}^2$.

La vitesse de balayage du faisceau étant de 75 mm/s, cela signifie que le recouvrement des impacts change par rapport à la surface de référence en IR, compte tenu du diamètre effectif du faisceau à prendre en compte. Dans ces conditions, la vitesse de 75 mm/s correspond à un recouvrement longitudinal de 89,3% soit un nombre d'impulsions par spot de 9.

Il faut également reconsidérer la stratégie d'usinage dans ces conditions. En effet, lorsque nous ablatons des lignes parallèles espacées d'une distance de $30 \mu\text{m}$ avec ces conditions opératoires, nous obtenons des rainures de $17,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$ de largeur, séparées par une bande de surface non texturée de $12,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$ (Fig. 7.13).

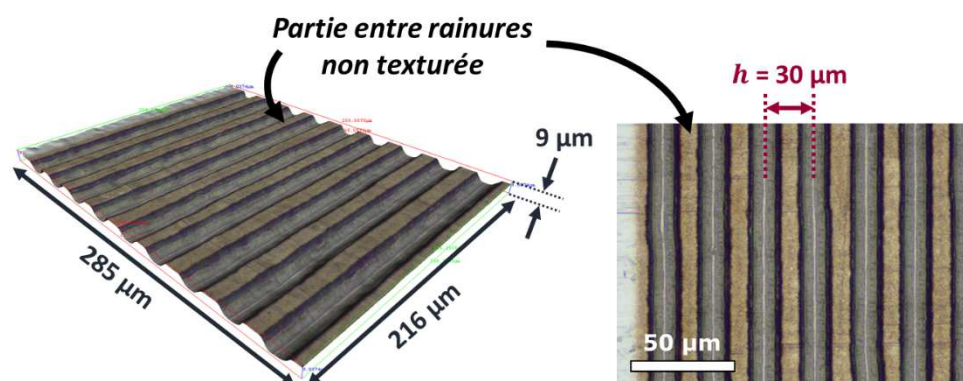


Figure 7.13: Ablation de lignes parallèles sur acier inoxydable, à une fluence de $0,45 \text{ J/cm}^2$, pour une vitesse de 75 mm/s et une distance interligne de $30 \mu\text{m}$: mise en évidence de la nécessité de modifier la stratégie d'usinage par la présence de surface non texturée entre les rainures ablatées.

Ainsi, si on réalise le même motif croisé de lignes parallèles espacées de $30 \mu\text{m}$, les structures obtenues auront la forme de plots carrés au sommet non texturé. Pour éviter ceci, il convient donc de générer un motif croisé perpendiculairement avec des « doubles lignes » pour avoir un profil quasi-sinusoïdal des structures (Fig. 7.14).

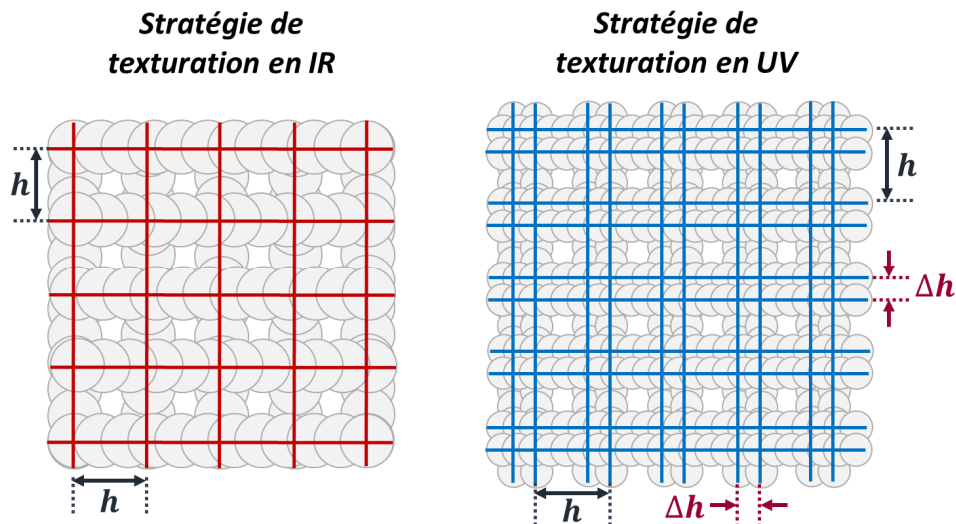


Figure 7.14: Nouvelle stratégie de micro-usinage de la surface avec un faisceau UV : au lieu de réaliser un simple motif croisé de lignes parallèles, espacées d'une distance h , il convient de programmer un motif croisé de « doubles lignes » parallèles, écartées d'un pas Δh .

Pour obtenir la topographie qui se rapprochera le plus de la surface de référence, le pas entre les « double lignes » noté Δh a été défini expérimentalement comme devant être égal à $7,5 \mu\text{m}$. Ensuite pour avoir l'espacement d'environ $20 \mu\text{m}$ entre les structures, le pas de hachurage h est donc défini à $27,5 \mu\text{m}$. Enfin, il est nécessaire d'augmenter le nombre de trajectoires du faisceau jusqu'à 50 passes, afin d'ablater la surface sur la profondeur souhaitée.

De la même façon qu'en IR lorsque nous avons recherché les conditions opératoires permettant de reproduire la surface de référence aux taux de répétition de 250 et 500 kHz, les conditions d'irradiation ont été jugées correctement adaptées par la mesure des microstructures grâce au profilomètre 3D. Ainsi, en appliquant toutes ces conditions opératoires sur l'échantillon d'acier inoxydable, la surface présente alors la topographie de la figure suivante.

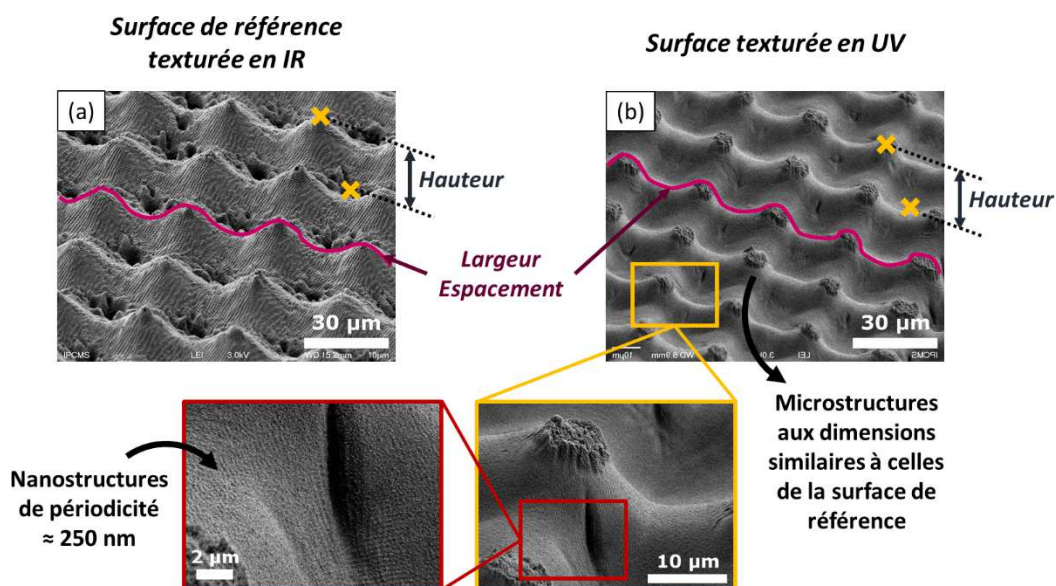


Figure 7.15: Comparaison entre (a) la surface de référence réalisée en IR, et (b) la surface usinée en UV avec les conditions opératoires suivantes : $\nu_{\text{rép}} = 50 \text{ kHz}$, $F_0 \approx 0,45 \text{ J/cm}^2$, $V_{\text{scan}} = 75 \text{ mm/s}$, $h = 27,5 \mu\text{m}$, $\Delta h = 7,5 \mu\text{m}$ et 50 passes.

Comme la surface de référence texturée en IR, la topographie obtenue en UV présente une structuration en boîte d'œufs avec des microstructures sur lesquelles peuvent être observés des *ripples* nanométriques. Les dimensions des micro-collines sont du même ordre de grandeur que celles de la surface de référence, même si on peut constater une légère différence au niveau de la largeur des microstructures (Table 7.5).

En ce qui concerne les *ripples* nanométriques, leur périodicité étant liée à la longueur d'onde du faisceau, elle est ici d'environ 250 nm. Ces nanostructures semblent avoir une hauteur plus faible qu'en IR, et elles sont beaucoup moins discernables. De plus, la zone correspondant à l'intersection des trajectoires du faisceau présente des différences notables. Dans le cas de la surface de référence en IR, des cratères entourés en micro-pics auto-organisés sont visibles à cet endroit, tandis qu'en usinage UV le fond de la topographie est seulement recouvert de *nano-ripples* de 250 nm de période.

	Surface de référence en IR à 50 kHz	Surface réalisée en UV
Hauteur crête à crête maximale	14,1 ± 1,5 µm	13,9 ± 1,5 µm
Largeur L_{FWHM}	13,6 ± 0,9 µm	10,0 ± 1,2 µm
Espacement E_{FWHM}	17,6 ± 0,7 µm	17,1 ± 1,0 µm

Table 7.5: Comparaison des dimensions des microstructures de la surface usinée en UV avec celles de la surface de référence en IR, caractérisées grâce au profilomètre 3D d'Alicona.

En ce qui concerne la mouillabilité des surfaces ainsi obtenues en UV, l'angle de contact pour la surface réalisée à iso-paramètres atteint une valeur finale de $103,1^\circ \pm 2^\circ$, tandis que l'angle de contact d'une goutte déposée sur la surface obtenue après recherche des conditions opératoires atteint les $132,1 \pm 2^\circ$.

Malgré des valeurs de dimensions des microstructures obtenues en UV semblables à celles des micro-collines réalisées en IR, une différence d'une trentaine de degrés est observée au niveau de la valeur de l'angle de contact d'une goutte d'eau. Toutefois, ces divergences observées ne sont pas nécessairement liées aux dimensions de la nano-rugosité de 250 nm présente sur les micro-pics, car de nombreux paramètres entrent ici en jeu autres que la topographie de la surface. Ceci nécessiterait donc un approfondissement.

Néanmoins, d'un point de vue pratique, cette approche de texturation en UV pour reproduire la microstructuration de la surface que nous avons développée en IR n'offre pas de grand intérêt, car elle nécessite un temps d'usinage beaucoup trop long.

7.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les différentes étapes de texturation laser d'une surface d'acier inoxydable. La stratégie utilisée est celle du micro-usinage du matériau par ablations successives. Cette méthode permet de créer la microstructuration de la surface suivant le motif que suit le faisceau laser, et elle présente l'avantage de pouvoir créer directement une seconde échelle de rugosité qui se superpose aux microstructures.

Ainsi une surface microstructurée, considérée comme étant notre référence, a été réalisée avec un faisceau IR pour un jeu de conditions opératoires défini. Au taux de répétition de 50 kHz, pour une fluence laser de $1,1 \text{ J/cm}^2$, un motif croisé de lignes parallèles espacées de $30 \mu\text{m}$ a été réalisé pour une vitesse de balayage de 75 mm/s . La surface ainsi créée présente une topographie en forme de micro-collines, d'une hauteur de $\sim 15 \mu\text{m}$, sur lesquelles se superposent des structures de types *ripples* d'une période inférieure à $1 \mu\text{m}$. En termes de mouillabilité, cette surface de référence montre un comportement superhydrophobe, avec des angles de contact supérieurs à 160° et une hystérésis d'angle de contact inférieure à 10° .

Les conditions opératoires correspondant à la fabrication de cette surface de référence permettent de calculer une vitesse surfacique d'usinage de $2,25 \text{ mm}^2/\text{s}$, ce qui est de 5 à 75 fois supérieur aux valeurs trouvées dans la littérature [Ahmed & Kietzig 2016 ; Martínez-Calderon et al. 2016]. Néanmoins dans ces conditions, le système laser utilisé n'est pas exploité au maximum de ses capacités. En effet, il est possible de travailler à des taux de répétition plus élevés allant jusqu'à 500 kHz, permettant alors d'augmenter la vitesse surfacique d'usinage du matériau.

En travaillant à fluence et recouvrement équivalents, on a pu remarquer que l'augmentation de la fréquence des impulsions s'accompagne d'un effet cumulatif d'énergie, engendrant des détériorations de la géométrie de la surface. Cela est notamment visible à partir des taux de répétition de 250 et 500 kHz. En ajustant les paramètres d'irradiation pour ces deux fréquences, il a alors été possible de reproduire la topographie de la surface de référence, et d'atteindre des vitesses surfaciques d'usinage allant jusqu'à $18 \text{ mm}^2/\text{s}$.

L'influence des dimensions de la nano-rugosité créée sur la microstructuration de la surface a également été étudiée. La machine de micro-usinage permet également de travailler avec différentes longueurs d'onde, et dans ce cas la longueur d'onde UV à 343 nm a été utilisée. Après avoir adapté la stratégie d'usinage du matériau, ainsi que les conditions opératoires, une surface microstructurée a été obtenue, présentant une topographie de micro-collines aux dimensions relativement similaires à la surface de référence en IR. Sur celles-ci se trouvent également des nanostructures périodiques de type *ripples*, mais dont la période est proche des 250 nm .

En ce qui concerne la mouillabilité de la surface texturée en UV, nous avons pu constater que cette surface ne présente pas un caractère superhydrophobe similaire à la surface texturée en IR. Certes la topographie à l'échelle micrométrique de la surface texturée en UV a des dimensions quasi semblables à celles de la surface en IR, mais l'aspect global de la surface et les dimensions de la nano-rugosité changent par rapport à la surface de référence. Cela confirme que la topographie n'est pas le seul paramètre responsable de la mouillabilité.

De plus, il faut noter que les résultats de mouillabilité des surfaces présentés ici décrivent le comportement des surfaces lorsque la mouillabilité s'est stabilisée. De nombreux travaux ont montré que la valeur de l'angle de contact évolue dans le temps [Bizi-Bandoki et al. 2013b ; Kietzig et al. 2009 ; Razi et al. 2015b ; Tang 2011]. Cette évolution est liée à une évolution de la chimie de la surface, que nous abordons dans le chapitre suivant.

Chapitre 8.

Discussions et perspectives

Sommaire

8.1	INTRODUCTION.....	154
8.2	ETUDE DE LA MOUILLABILITE DES SURFACES TEXTUREES.....	155
8.2.1	Evolution temporelle de la mouillabilité par la méthode de la goutte posée.....	155
8.2.2	Mouillage forcé de la surface par la méthode de rebond de goutte.....	157
8.3	COMPOSITION CHIMIQUE DE LA SURFACE, UN ELEMENT PRIMORDIAL	160
8.4	CONCLUSION.....	162

8.1 Introduction

Les phénomènes d'adhésion d'un liquide sur une surface dépendent de la nature de cette surface et du liquide qui y est déposé. Au niveau de la surface, de nombreux paramètres entrent en jeu comme la topographie, la rugosité ou encore la composition chimique de celle-ci.

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux modifications apportées à la topographie de la surface par irradiation laser, engendrant des évolutions particulières de la mouillabilité des surfaces texturées. Ces évolutions ne sont pas instantanées et varient dans le temps.

Ce point est bien plus complexe, car la chimie de la surface est également associée aux changements de rugosité de la surface. Le faisceau laser induit en effet des modifications au niveau atomique de la surface, changeant alors la composition chimique au sein même de la surface structurée, entre le dessus des structures et leur base. Cette vaste étude nécessiterait d'être réalisée matériau par matériau.

8.2 Etude de la mouillabilité des surfaces texturées

8.2.1 Evolution temporelle de la mouillabilité par la méthode de la goutte posée

Les résultats concernant la mouillabilité des surfaces micro- et nanostructurées, présentés au chapitre précédent, font état des propriétés de la surface lorsque son comportement vis-à-vis de gouttelettes d'eau s'est stabilisé. Il est bien connu que la mouillabilité d'une surface texturée par laser, représentée par la mesure de l'angle de contact de la goutte sur celle-ci, évolue dans le temps [Bizi-Bandoki et al. 2013b ; Kietzig et al. 2009, 2011b ; Razi et al. 2015b ; Ta et al. 2016 ; Tang 2011].

Pour caractériser la mouillabilité des surfaces, des gouttelettes d'eau de 10 μL sont déposées sur la surface et l'angle de contact à l'équilibre est mesuré par la méthode de la goutte posée, dont le calcul est basé sur la méthode de Laplace-Young. Initialement, l'angle de contact de la surface d'acier inoxydable non texturée est de $75^\circ \pm 2^\circ$: la surface est donc hydrophile.

Reprenons le cas de la surface de référence texturée en IR au taux de répétition de 50 kHz. Un jour après le traitement laser, la valeur de cet angle diminue drastiquement pour atteindre les 50° : la surface texturée devient donc encore plus hydrophile. Mais au fil des jours, l'angle de contact augmente graduellement, selon une courbe de tendance sigmoïde, pour atteindre la valeur seuil des 150° , caractéristique de la superhydrophobie (Fig. 8.1). L'angle de contact dépasse même la valeur des 160° au bout de quinze jours, pour rester stable aux environs d'une valeur de $169,2^\circ \pm 3,4^\circ$. La surface est donc devenue et reste superhydrophobe dans le temps. Les gouttelettes d'eau ne parviennent plus à adhérer à la surface, et glissent sur cette surface composite faite de solide (les micro- et nanostructures) et de poches d'air piégées.

La courbe d'évolution des valeurs de l'angle de contact est cohérente avec celles que l'on peut trouver dans la littérature. Les travaux de A.-M. Kietzig montrent des évolutions qui décrivent approximativement une loi de croissance exponentielle, pour lesquelles les valeurs minimales d'angle de contact dépendent du type de surface structurée [Kietzig et al. 2009]. Les surfaces d'acier inoxydable texturées avec des impulsions nanosecondes dans [Ta et al. 2016] présentent également une évolution progressive de leur mouillabilité, suite à une diminution brutale de l'angle de contact après texturation.

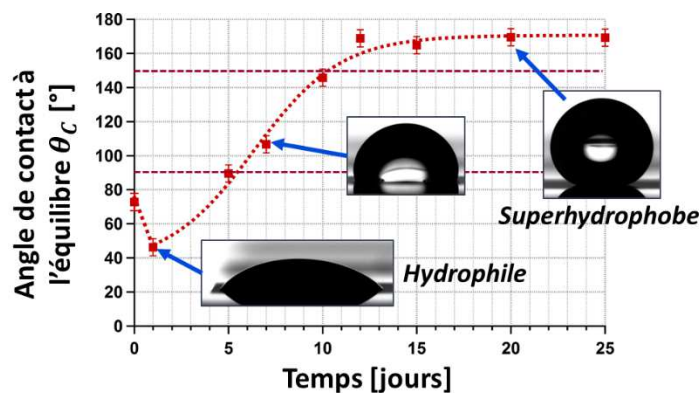


Figure 8.1: Evolution temporelle de la mesure de l'angle de contact à la surface de référence ($\lambda = 1030 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 300 \text{ fs}$, $\nu_{rép} = 50 \text{ kHz}$, $F_0 \approx 1,1 \text{ J/cm}^2$, $V_{scan} = 75 \text{ mm/s}$, $h = 30 \mu\text{m}$ et 10 passes). Juste après texturation laser, l'angle de contact chute de 75° à 50° , avant de croître selon une courbe sigmoïde jusqu'à atteindre une valeur de plus de 160° .

La mouillabilité des surfaces texturées aux taux de répétition de 100, 250 et 500 kHz a également été analysée, en comparant les résultats des surfaces aux paramètres adaptés à 250 et 500 kHz. Comme dans le cas de la surface de référence, on constate une évolution temporelle de la mesure d'angle de contact (Fig. 8.2).

On constate qu'au taux de répétition de 100 kHz, l'évolution temporelle de l'angle de contact suit une tendance similaire à celle de la surface de référence, et que l'angle de contact atteint également des valeurs supérieures à 160° .

A la fréquence de 250 kHz, la valeur finale de l'angle de contact tend vers les 150° . Toutefois, on ne constate pas d'amélioration notable entre la surface aux conditions opératoires adaptées ou non. Ensuite pour 500 kHz, l'angle de contact croît également jusqu'à $140-150^\circ$, et on peut noter une augmentation d'environ 5° pour la surface aux paramètres énergétiques adaptés. Néanmoins, aucune des surfaces texturées à ces fréquences de 250 et 500 kHz ont un angle de contact final dont la valeur atteint la valeur finale de la surface de référence. Les surfaces sont hydrophobes, mais n'atteignent pas le stade de la superhydrophobie.

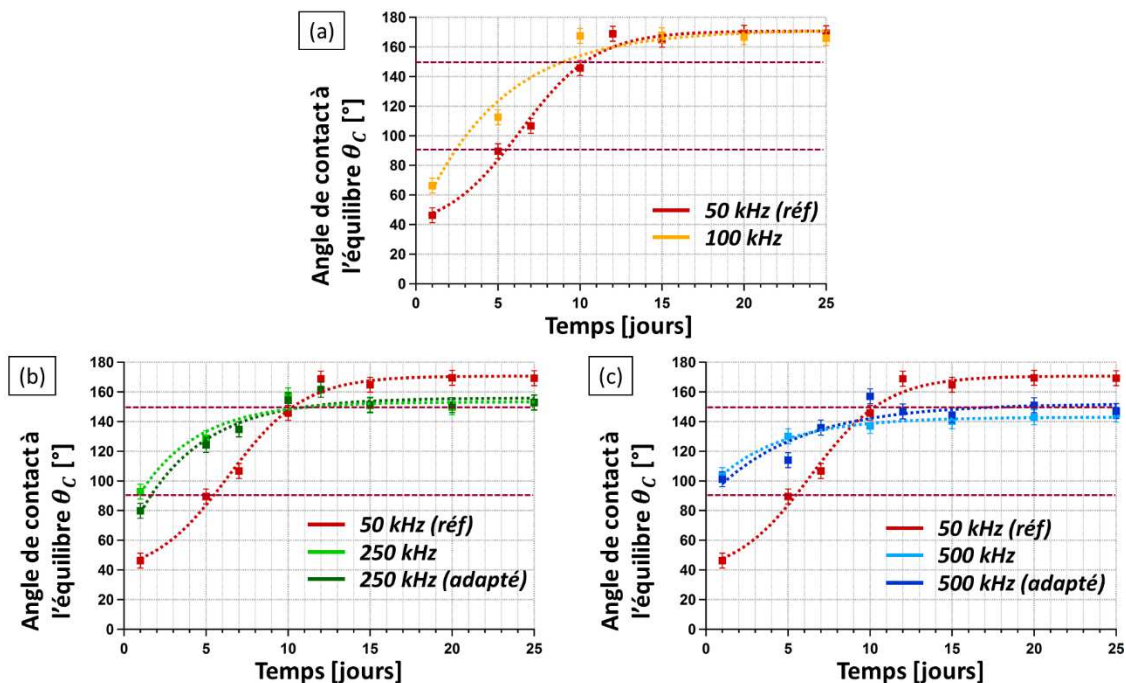


Figure 8.2: Evolution temporelle de la mouillabilité des surfaces texturées à (a) 100, (b) 250 et (c) 500 kHz, en comparaison avec la courbe d'évolution de l'angle de contact de la surface de référence. La surface texturée à 100 kHz présente une valeur finale d'angle de contact quasi-égale à celle de la surface de référence, tandis que les angles de contact des surfaces texturées à 250 et 500 kHz atteignent tout juste la barre des 150° .

On constate donc que l'évolution de la mouillabilité des surfaces diffère, malgré une topographie aux dimensions quasi-similaires, entre la surface de référence à 50 kHz et les surfaces réalisées à 250 et 500 kHz. L'aspect général des surfaces, réalisées avec des conditions opératoires adaptées pour les taux de répétition plus élevés, est certes légèrement différent de la surface de référence, notamment pour la fréquence de 500 kHz.

Toutefois, en s'appliquant à reproduire les structures aux dimensions de la surface de référence, on pouvait espérer retrouver un caractère superhydrophobe similaire. Ceci nous démontre bien que le contrôle de la seule topographie n'est pas suffisant pour obtenir une mouillabilité

particulière, et que la chimie de la surface joue un rôle très important [Bizi-Bandoki et al. 2013b ; Kietzig et al. 2014 ; Lehr et al. 2014].

8.2.2 Mouillage forcé de la surface par la méthode de rebond de goutte

Les valeurs d'angle de contact mesurées avec la méthode de la goutte posée, pour les surfaces texturées à 50 et 100 kHz, dépassent les 160° . De plus, ce sont des valeurs limites d'angle de contact qu'il est possible de mesurer. Afin de poursuivre l'analyse de la mouillabilité de ces surfaces superhydrophobes, et éventuellement de les différencier, nous étudions le mouillage forcé de ces surfaces. Pour cela, nous utilisons la méthode du rebond de goutte, comme nous l'avons décrit au chapitre 4 (Partie 4.4.3.3).

Des gouttes d'eau de $12,8 \pm 2,6 \mu\text{L}$ de volume sont lâchées de trois hauteurs différentes d'environ 2, 3 et 4 cm, induisant ainsi des vitesses d'impact respectives de 0,32 – 0,38 et 0,66 m/s. Les séquences d'impact sont filmées à l'aide d'une caméra rapide, à 500 images par seconde, sur la surface non texturée, sur les surfaces superhydrophobes texturées à 50 et 100 kHz, ainsi que sur les surfaces texturées à 250 et 500 kHz.

Comme attendu, sur la surface d'acier inoxydable non texturée, la goutte reste ancrée sur la surface (Fig. 8.3). Elle s'étale sur une distance maximale d'environ 5 mm (à l'instant $t = 6 \text{ ms}$), avant d'osciller pour reprendre une forme de calotte sphérique de $\sim 3,7 \text{ mm}$ de diamètre de base. Cette valeur de diamètre de base est quasiment égale à celle du diamètre des gouttes, lors de la caractérisation de l'angle de contact en statique par la méthode de la goutte posée.

Surface d'acier inoxydable non texturée – Hauteur de chute $h_1 \approx 2 \text{ cm}$

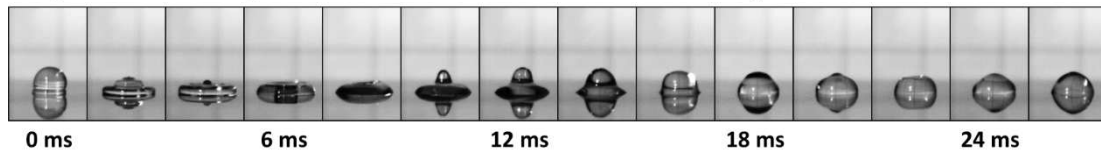


Figure 8.3: Photographies du rebond d'une goutte sur la surface d'acier inoxydable non texturée, pour une hauteur de chute de $\sim 2 \text{ cm}$, montrant l'ancrage de la goutte sur la surface.

Concernant la surface de référence texturée par laser, au taux de répétition de 50 kHz, on constate que pour chaque hauteur de chute, induisant les différentes vitesses d'impact, la goutte lâchée rebondit sans adhérer à la surface (Fig. 8.4).

Pour la première hauteur de chute d'environ 2 cm, la goutte d'étale sous l'effet de l'impact pour former une sorte de « *pancake* » de $4,6 \pm 1 \text{ mm}$ de largeur, à l'instant où elle atteint son extension latérale maximale. Puis elle se resserme et se retire de la surface pour finalement s'en détacher, à partir d'environ 18 ms, et cela fait un premier rebond (Fig. 8.4-a). Sur cette surface texturée de référence, généralement deux rebonds ont lieu, avant que la goutte ne se stabilise sur la surface, montrant alors un angle de contact caractéristique du régime de Cassie-Baxter. La goutte subit ce qui est appelé un « rebond conventionnel », comme décrit par d'autres auteurs [Liu et al. 2014] (Fig. 8.5).

Pendant le premier rebond, la goutte atteint une hauteur maximale de $6,3 \pm 0,5 \text{ mm}$ par rapport à la surface. Dans certains cas, au moment où la goutte s'étale, elle entre en contact avec la surface non texturée, et dès l'instant où elle commence à se rétracter, elle ressort totalement de la zone texturée pour adhérer à la surface lisse du matériau.

En ce qui concerne la deuxième hauteur de chute d'environ 3 cm, comme précédemment au moment de l'impact la goutte s'étale sur la surface, mais lorsqu'elle se rétracte lors du rebond, elle se fragmente et une gouttelette-satellite se détache de la goutte principale et en est éjectée (Fig. 8.4-b). Ensuite la goutte rebondit une à deux fois, pour atteindre une hauteur de rebond maximale de $6,2 \pm 1,1$ mm, avant de se stabiliser sur la surface texturée ou d'en être éjectée pour adhérer à la surface non texturée.

Enfin, pour la dernière hauteur de chute de 4 cm, ce qui correspond à la vitesse d'impact la plus élevée ($v_3 = 0,66$ m/s) et au nombre de Weber le plus grand ($W_e = 17,5$), la goutte rebondit sur la surface et se fragmente, puis avec l'élan de la chute est éjectée de la surface texturée pour adhérer sur la surface lisse (Fig. 8.4-c).

Pour les différentes hauteurs de chute testées, la goutte ne s'est ancrée à la surface pour aucune des valeurs. Nous constatons donc que nous n'avons pas atteint la hauteur limite, à partir de laquelle la goutte lâchée s'imprègne dans la microstructuration de la surface. Cela dénote d'un caractère superhydrophobe très stable.

Surface de référence texturée à 50 kHz

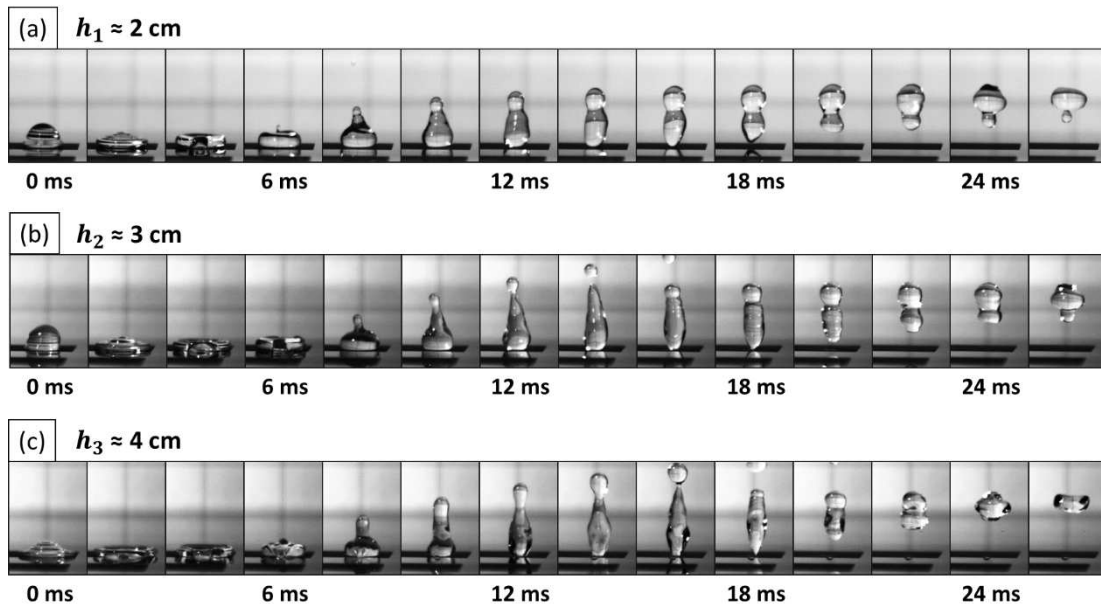


Figure 8.4: Photographies du rebond d'une goutte sur la surface de référence à 50 kHz, pour des hauteurs de chute de (a) 2 cm, (b) 3 cm et (c) 4 cm. Pour chacune de ces hauteurs, la goutte ne s'ancre pas à la surface, montrant la stabilité du caractère superhydrophobe de la surface.

Surface de référence texturée à 50 kHz – Hauteur de chute $h_1 \approx 2$ cm

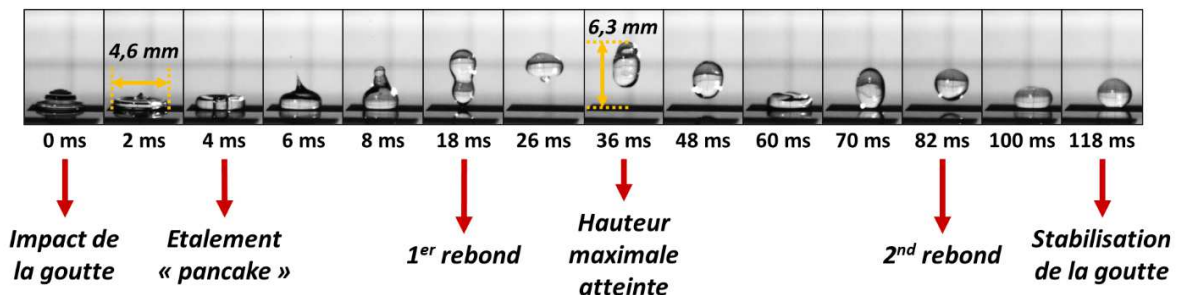


Figure 8.5: Photographies de la séquence de rebonds d'une goutte lâchée d'une hauteur de 2 cm sur la surface texturée de référence. La goutte s'étale avant de subir deux rebonds puis de se stabiliser.

Intéressons-nous à présent à la surface texturée au taux de répétition de 100 kHz (Fig. 8.6). Lorsqu'une goutte est relâchée de la première hauteur de ~ 2 cm, on constate un déroulement des rebonds de goutte similaire à la surface de référence : étalement, puis rétractation pour faire un à deux rebonds, pour finir par se stabiliser ou être éjectée. En revanche, en ce qui concerne la deuxième hauteur de 3 cm, la goutte reste ancrée à la surface et se fragmente.

Cette hauteur semble donc être la limite à partir de laquelle les gouttes d'eau s'imprègnent dans les microstructures. La topographie et la mouillabilité à l'équilibre étant similaires à celles de la surface de référence, cela nous laisse supposer que les éléments chimiques en présence sont bel et bien des facteurs-clés pour expliquer les différences de mouillage des surfaces par les gouttelettes d'eau.

Surface texturée à 100 kHz

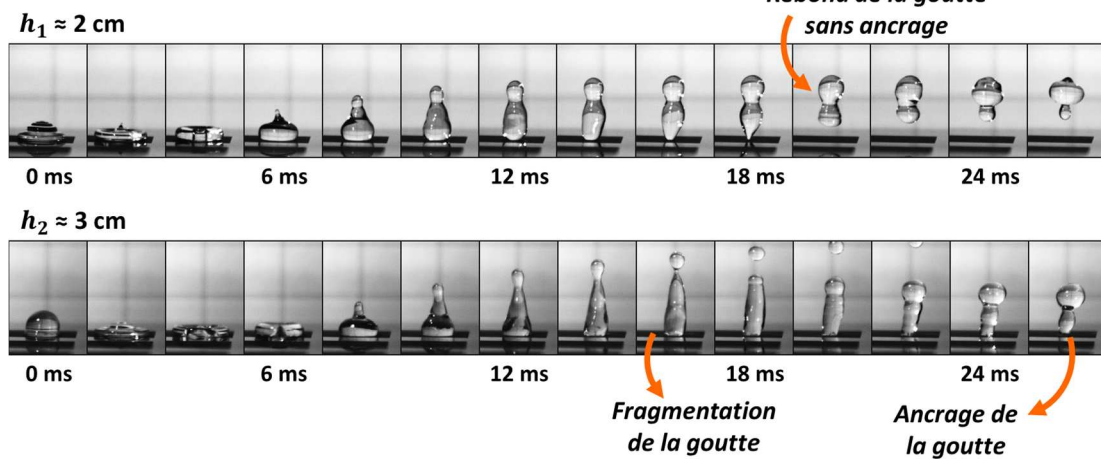
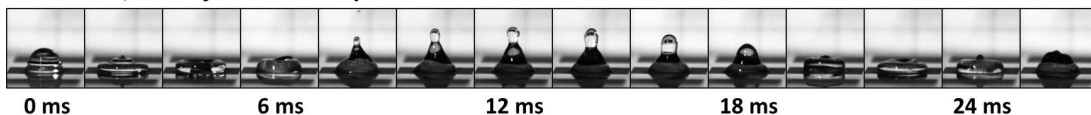


Figure 8.6: Photographies du rebond d'une goutte sur la surface texturée à 100 kHz, pour des hauteurs de chute de 2 cm et 3 cm. Pour la première hauteur, la goutte ne s'ancre pas et présente un rebond similaire à la surface de référence ; mais pour la seconde hauteur de chute la goutte s'ancre dans la surface.

Nous avons également voulu observer le comportement des surfaces hydrophobes réalisées à 250 et 500 kHz. Comme cela était pressenti avec les caractérisations par goutte posée, les gouttes d'eau lâchées dès une hauteur de 2 cm s'ancrent à la surface, et les microstructures de la surface sont imprégnées par le liquide (Fig. 8.7). Dans la littérature, ces gouttes sont qualifiées de « gouttes collantes » ou "*sticky droplet*" [Bartolo et al. 2006].

Surfaces d'acier inoxydable texturées – Hauteur de chute $h_1 \approx 2$ cm

A 250 kHz, avec ajustement de paramètres



A 500 kHz, avec ajustement de paramètres

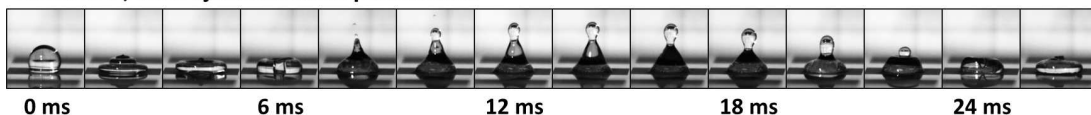


Figure 8.7: Photographies du rebond d'une goutte sur les surfaces texturées à 250 et 500 kHz, pour une hauteur de chute de 2 cm, montrant l'ancrage des gouttes sur chaque surface.

8.3 Composition chimique de la surface, un élément primordial

Nous avons vu précédemment que pour des microstructurations de surface dans des dimensions similaires, nous avons des comportements différents en termes de mouillage de surface. Notre étude a porté plus particulièrement sur l'influence de la géométrie des structures usinées sur la mouillabilité, en laissant de côté jusqu'à présent l'aspect chimique de la surface. Or cet aspect est essentiel dans tout ce qui concerne le mouillage des surfaces [Bizi-Bandoki et al. 2013b ; Kietzig et al. 2009, 2011b ; Razi et al. 2015b ; Tang 2011].

Des analyses de la chimie de surface ont ainsi été réalisées par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS). Ces mesures ont été faites vingt jours après la texturation, lorsque la mouillabilité de la surface s'est stabilisée.

La caractérisation de la surface de référence, texturée à 50 kHz, montre non seulement que la composition chimique de cette surface est différente du matériau brut, mais également qu'elle varie en fonction de l'emplacement de la mesure (Fig. 8.8). En effet, on constate que sur la surface texturée, l'élément oxygène est bien plus présent que sur la surface d'acier inoxydable non texturée. Cela se remarque notamment au niveau des sommets des microstructures, où l'oxydation semble être plus marquée qu'au niveau des intersections des trajectoires du faisceau.

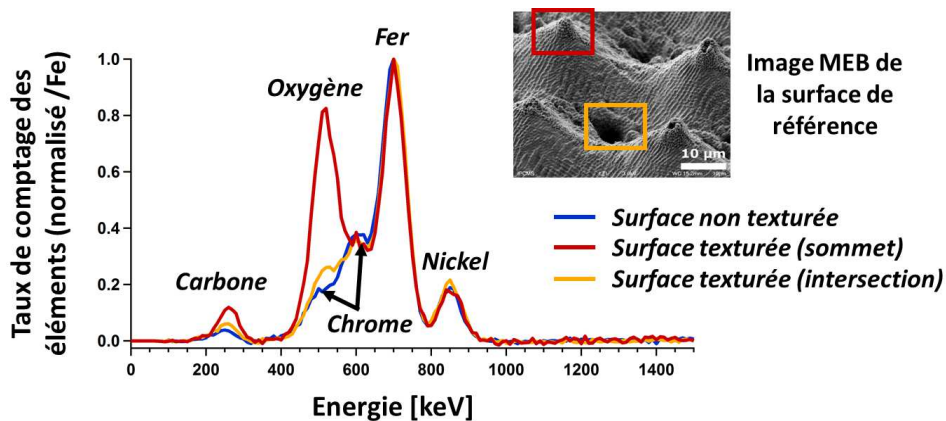


Figure 8.8: Spectres EDS de la surface de référence texturée à 50 kHz, pour différents emplacements d'analyse, au sommet (courbe rouge) et dans le fond de la microstructuration (courbe jaune). Ces spectres sont comparés avec celui de la surface d'acier inoxydable non texturée (courbe bleue). Ces différents spectres ont été normalisés sur l'énergie du fer.

Les surfaces texturées à 100, 250 et 500 kHz ont également été caractérisées. Les spectres EDS correspondants montrent que ces surfaces sont plus oxydées que le matériau non traité par laser (Fig. 8.9). L'élément oxygène se retrouve notamment au niveau des sommets des microstructures pour chaque surface. Toutefois, ces analyses sont plutôt qualitatives et ne permettent pas d'expliquer les différences constatées sur la mouillabilité des surfaces texturées. L'élément principal que l'on peut retirer de ces caractérisations par spectroscopie EDS est que sous l'action des ablations successives, la surface se recouvre d'une couche d'oxyde.

Dans la littérature, on peut lire que les oxydes métalliques sont des composés ayant une tension de surface importante, ce qui pourrait expliquer le fait qu'ils attirent des éléments non-polaires carbonés, qui eux ont la propriété d'être hydrophobes [Kietzig et al. 2009]. Toutefois, l'analyse par spectroscopie EDS n'est pas la plus adaptée pour vérifier cette proposition. En effet, le taux de carbone n'est pas suffisamment détecté dans ces analyses et l'origine de ce carbone ne peut pas être définie.

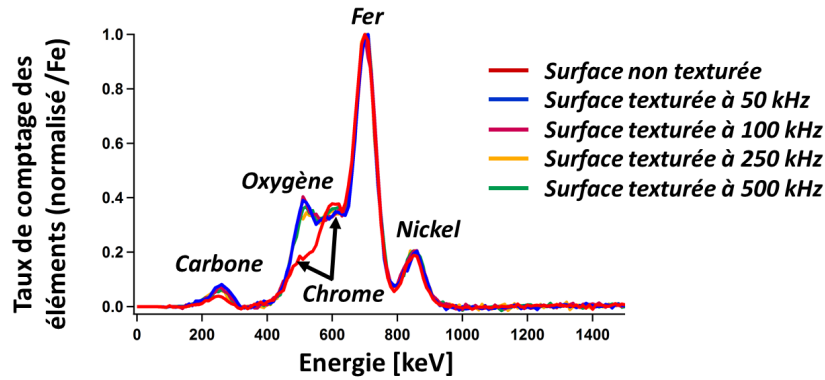


Figure 8.9: Spectres EDS présentant les différents éléments chimiques en présence sur les surfaces texturées à 50, 100, 250 et 500 kHz, en comparaison avec la composition chimique de la surface non texturée : l'élément oxygène est clairement présent sur chacune des surfaces texturées, signifiant la présence d'oxyde métallique.

La technique de caractérisation des éléments et composés chimiques en présence sur une surface, par spectroscopie photo-électronique (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) permet d'apporter quelques éléments de réponse. En effet, des analyses ont été réalisées sur des échantillons de titane pur texturés, montrant une topographie similaire à la surface de référence d'acier inoxydable. Ces analyses n'ont pu être réalisées sur les échantillons d'acier inoxydable. Les disques de titane texturés ont été stockés dans différents environnements : certains ont été gardés dans un sachet de polyéthylène, et d'autres laissés à l'air libre. Les premiers ont montré un caractère superhydrophobe bien marqué, tandis que les seconds affichent un mouillage de surface important. Les spectres de balayage global de chacun de ces deux échantillons montrent la présence des éléments carbone et oxygène (Fig. 8.10).

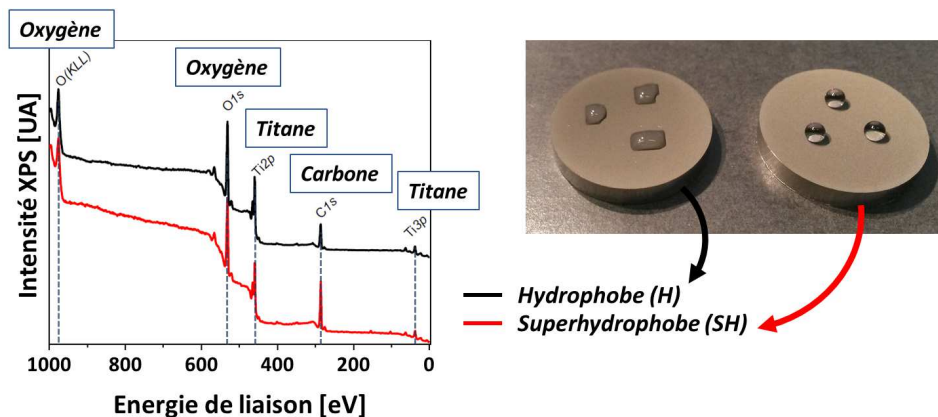


Figure 8.10: Spectres de balayage global obtenu par XPS d'échantillons de titane texturés par laser et stockés dans des environnements différents : le disque de gauche tout juste hydrophobe (H) a été laissé à l'air libre, tandis que celui de droite superhydrophobe (SH) a été placé dans un sachet de polyéthylène.

En isolant les spectres au niveau des énergies correspondant au carbone et à l'oxygène, puis en soustrayant les spectres correspondant à la surface superhydrophobe (notée SH) et celle qui est tout juste hydrophobe (notée H), on peut constater une présence de carbone plus importante pour la surface superhydrophobe et une présence d'oxygène plus marquée pour la surface moins hydrophobe (Fig. 8.11). Ces caractérisations par spectrométrie XPS permettent de confirmer certaines assertions de la littérature [Bizi-Bandoki et al. 2013b ; Kietzig et al. 2009, 2011b].

Néanmoins, une explication catégorique quant à l'influence des différents éléments chimiques ne peut être donnée, au vu des observations réalisées avec ces caractérisations par EDS et XPS, ces analyses étant plus qualitatives que quantitatives.

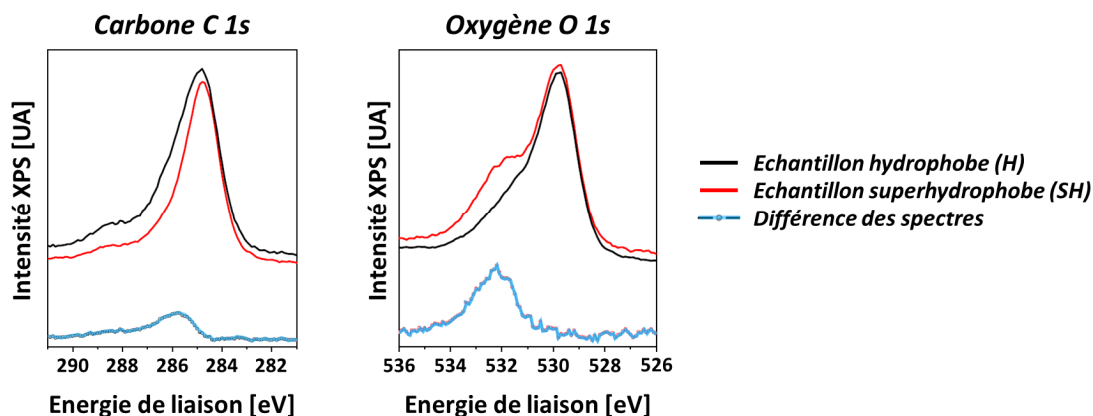


Figure 8.11: Spectres XPS ciblés sur les énergies particulières du carbone « C 1s » et de l'oxygène « O 1s » pour les surfaces texturées hydrophobe (*H*) et superhydrophobes (*SH*). Les courbes de différence des spectres montrent que la concentration de carbone est plus importante sur la surface *SH*, et que la concentration d'oxygène est plus élevée sur la surface *H*.

8.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que la mouillabilité des surfaces texturées par laser évolue temporellement. Pour chaque surface micro- et nanostructurée, une chute de la valeur de l'angle de contact a pu être constatée juste après la texturation laser. Puis au fil des jours, cet angle de contact voit sa valeur augmenter pour se stabiliser à partir d'une dizaine de jours. En fonction des surfaces, la valeur finale atteinte varie. La surface de référence texturée à 50 kHz et celle obtenue à 100 kHz montrent un caractère superhydrophobe marqué avec des angles de contact supérieurs à 160°, mesurés par la méthode de la goutte posée. En revanche, malgré une topographie aux microstructures présentant des dimensions similaires à la surface de référence, les surfaces texturées à 250 et 500 kHz ne parviennent pas à atteindre le stade de la superhydrophobie.

Afin de caractériser la mouillabilité en dynamique des surfaces texturées à 50 et 100 kHz, le mouillage forcé de ces surfaces a été étudié par la technique de mesure de rebond de gouttes. Pour la surface de référence, aucun ancrage de goutte à la surface n'a pu être observé pour les trois hauteurs de chute de goutte testées (environ 2, 3 et 4 cm au-dessus de la surface), démontrant un caractère superhydrophobe stable. Pour la surface texturée à 100 kHz, bien que peu adhérente si on considère une goutte posée, la goutte reste ancrée pour une hauteur de chute de 3 cm.

Que ce soit par une caractérisation avec une goutte posée ou avec une goutte impactant la surface à une certaine vitesse, les différences observées concernant la mouillabilité des différentes surfaces texturées montrent que celle-ci ne dépend pas uniquement de la topographie à double échelle de rugosité de la surface. En effet, les différentes surfaces texturées présentent toutes une topographie aux dimensions similaires, et qui ne varie pas dans le temps.

Cela confirme que l'aspect chimique de la surface est primordial pour expliquer les évolutions et différences de mouillabilité constatées. Des analyses par spectroscopie EDS ont montré qu'après texturation laser, l'élément oxygène est plus présent sur la surface irradiée que sur la surface du

matériau brut, et plus particulièrement au niveau des sommets des microstructures. Une couche d'oxydation s'est donc formée suite à la texturation laser. Toutefois, cette particularité se retrouve pour chacune des surfaces texturées.

Ainsi, des analyses complémentaires par spectroscopie XPS ont pu montrer, qu'entre deux surfaces ayant la même topographie et une présence d'oxygène similaire, la surface la plus hydrophobe présente une concentration de carbone accrue par rapport à l'autre surface plus mouillable. Les analyses de la composition chimique des surfaces texturées ont donc donné des résultats confirmant ce que l'on peut trouver dans la littérature, sans pour autant permettre de déterminer clairement l'influence de la chimie de surface sur la mouillabilité de la surface micro- et nanostructurée.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur la fonctionnalisation de surface d'acier inoxydable par microstructuration réalisée à l'aide d'impulsions laser femtosecondes générées par un laser à fibre dopée Ytterbium de nouvelle génération. L'application principale que nous avons considérée concerne le contrôle de la mouillabilité des surfaces irradiées.

Après avoir passé en revue les aspects fondamentaux de l'interaction entre un faisceau laser et un matériau métallique, en régime impulsif femtoseconde, nous avons détaillé les différents mécanismes mis en jeu au niveau de l'absorption et du transfert de l'énergie laser au matériau, permettant d'aboutir à des modifications de la surface en fonction des paramètres d'irradiations utilisés.

Nous avons vu qu'après irradiation laser, en fonction des conditions opératoires utilisées, la surface du matériau peut s'auto-organiser selon des structures de dimensions nano- ou micrométriques, et de formes différentes. Parmi les plus connues, nous pouvons citer les nanostructures quasi-périodiques appelées *ripples*, apparaissant pour des quantités d'énergie incidente proches du seuil d'ablation du matériau, et dont la périodicité et l'orientation sont liées à la longueur d'onde et à la polarisation du faisceau laser ; et nous pouvons également évoquer les microstructures en forme de pics appelées *spikes*, dont les caractéristiques dépendent des paramètres opératoires.

Nous avons considéré une méthode de modification de la topographie de la surface, qui consiste à usiner par ablations successives le matériau suivant un motif particulier défini par l'opérateur. En fonction du type de source laser impulsif utilisée (nano-, pico- ou femtoseconde), nous avons vu qu'il était possible de créer des surfaces présentant une microstructuration à laquelle peut se superposer une nano-rugosité.

Nous avons considéré deux fonctions de surface distinctes pouvant être obtenues par irradiation laser. La première est la modification de l'aspect visuel de la surface structurée. La présence sur la surface de nanostructures auto-organisées permet de créer un effet coloré par diffraction de la lumière blanche. Dans le cas où la surface est recouverte de structures micrométriques, auto-organisées ou obtenues par ablations successives, elle présente la particularité de pouvoir absorber la lumière et prend un aspect noir mat.

La seconde fonction de surface, au centre de nos travaux, se rapporte à la modification de la mouillabilité des surfaces texturées par laser. Nous avons passé en revue les aspects théoriques de l'interaction entre un milieu liquide et une surface solide en rappelant en particulier les deux régimes fréquemment observés, celui de Wenzel et celui de Cassie-Baxter. Le rôle de la rugosité de la surface a été souligné.

Après avoir répertorié divers types de surfaces micro- et nanostructurées que l'on peut observer dans la nature et présentant un caractère non-mouillant, nous avons étudié l'influence des dimensions des structures sur la mouillabilité des surfaces. Ainsi, pour obtenir des surfaces aux propriétés superhydrophobes, plusieurs conditions sont requises. La surface doit présenter une double échelle de rugosité, une structuration micrométrique sur laquelle se superpose une rugosité nanométrique. Il est également nécessaire que les microstructures soient plus hautes que

larges et que la fraction de surface solide soit supérieure à 10%, pour ainsi créer une surface composite faite de solide et d'air emprisonné entre les structures, sur laquelle des gouttes d'eau seront en « état fakir ». En faisant l'état de l'art, nous avons étudié les différentes modifications de mouillabilité qu'il est possible d'obtenir par texturation laser. Nous avons vu que les surfaces peuvent présenter une affinité accrue avec certains fluides après texturation, et nous avons relevé les différentes méthodes utilisées pour créer des surfaces superhydrophobes, par auto-organisation de la matière ou par ablations successives suivant un motif particulier.

La partie expérimentale a constitué l'essentiel de cette thèse. Nous avons utilisé un laser à fibre dopée Ytterbium, qui se différencie du type de source laser femtoseconde couramment utilisée qu'est le Titane:Saphir, notamment par sa longueur d'onde (1030 nm), sa durée d'impulsion (300 fs), son taux de répétition (de 1 kHz à 2 MHz) ou encore l'énergie incidente des impulsions délivrées (maximum 150 μ J). Cette source est intégrée dans une machine de micro-usinage, permettant de mettre en forme le faisceau et de le commander aisément, pour irradier les échantillons utilisés : des surfaces d'acier inoxydable 316L.

Nous avons étudié les propriétés physico-chimiques des échantillons irradiés à l'aide de différentes techniques : leur topographie a été analysée par profilométrie 3D, par microscopie interférométrique, par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à balayage (MEB) ; leur mouillabilité a été caractérisée par mesure d'angle de contact par méthode de la goutte posée, par mesure d'angle de glissement, et par mesure de rebond de goutte ; et enfin leur chimie a été analysée par deux techniques de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et spectroscopie photo-électronique (XPS).

Afin d'aborder la phase expérimentale dans des conditions proches de l'optimal, nous avons étudié l'interaction laser-matière d'un point de vue thermique, pour déterminer l'évolution de la température en surface du matériau en fonction de l'énergie des impulsions incidentes et du recouvrement de ces impulsions pour des taux de répétition particuliers. Pour cela, nous avons fait plusieurs hypothèses simplificatrices : nous avons considéré qu'environ la moitié de l'énergie du faisceau laser sert à augmenter la température du matériau, et que l'absorption du matériau est constante pour les multiples impulsions incidentes.

Nous avons pu alors déterminer les différentes valeurs d'énergie et de nombre d'impulsions cumulées à utiliser pour que la température de la surface ne dépasse pas la température de fusion du matériau : pour un taux de répétition de 50 kHz, cela correspond à une énergie par impulsion de 6 μ J, soit une fluence d'environ 1 J/cm² pour un spot d'environ 30 μ m de diamètre, et à un nombre d'impulsions consécutives égal à 20. Avec ces différentes données, nous avons estimé les dimensions de la zone irradiée pour déterminer le nombre de passages qu'il est nécessaire de faire pour créer la microstructuration de la surface.

La première phase expérimentale a consisté à étudier l'ablation de l'échantillon d'acier inoxydable sous irradiation statique avec le faisceau infra-rouge délivré par le laser à fibre dopée Yb, focalisé en un spot d'une trentaine de micromètres. Nous avons ainsi pu déterminer le seuil d'ablation du matériau, nous permettant alors de calculer le taux d'ablation, ou la profondeur de matière ablatée par impulsion, pour les plages de conditions opératoires définies numériquement par la simulation thermique.

La seconde phase expérimentale a permis de comparer l'ablation réalisée avec un faisceau statique et avec un faisceau dynamique. Ainsi, différentes trajectoires du faisceau ont été programmées afin d'étudier la largeur et la profondeur des rainures obtenues, pour une fluence laser de 1,1 J/cm², une vitesse de balayage à 50 kHz de 75 mm/s, induisant un nombre

d'impulsions cumulées N_{imp} par spot égal à 17, et un nombre de passages N_{pass} du faisceau croissant de 1 à 10. Les essais réalisés en dynamique ont confirmé l'estimation du taux d'ablation en statique. Nous avons vérifié en particulier qu'avec un certain nombre de passages consécutifs du faisceau il est possible d'usiner des microstructures sur lesquelles sont présentes une nano-rugosité de type *ripples*. Cette nanostructuration de la surface a fait l'objet d'une étude particulière, se focalisant uniquement sur les conditions d'obtention des *ripples* et sur leur caractérisation.

Dans une troisième phase de l'expérimentation, nous avons réalisé des surfaces structurées en utilisant une matrice de lignes parallèles croisées avec les conditions sus-citées. Ce motif de lignes espacées d'une distance équivalente au diamètre focalisé du faisceau est répété dix fois. L'application de ces conditions opératoires permet de créer une topographie à double échelle à l'allure générale d'une « boîte d'œufs », constituée de collines micrométriques de $15,5 \pm 1,4 \mu\text{m}$ de hauteur, pour une largeur de $12,5 \pm 1,1 \mu\text{m}$ et un espacement de $18,5 \pm 0,9 \mu\text{m}$, et sur lesquelles se superposent des nanostructures périodiques de type *ripples*. Cette surface réalisée à 50 kHz a été considérée comme notre « surface de référence ». Elle présente un caractère superhydrophobe, stable et robuste dans le temps, avec un angle de contact à l'équilibre de $169,2^\circ \pm 3,4^\circ$ et une hystérésis d'angle de contact de $7,0^\circ \pm 2,5^\circ$. La vitesse d'usinage correspondant à cette surface est de $2,25 \text{ mm}^2/\text{s}$, ce qui est nettement supérieur à ce qu'on trouve dans la littérature.

Toutefois, notre système laser offre la possibilité de travailler à des taux de répétition plus élevés, ce qui laisse espérer la possibilité d'augmenter les vitesses d'usinage pour diminuer le temps de texturation des surfaces. Nous avons donc ajusté les paramètres d'irradiation pour aller dans cette direction, tout en évitant l'effet d'accumulation thermique aux fréquences élevées qui provoque une modification des structures. Il a ainsi été possible de reproduire la microstructuration de la surface de référence à des fréquences de 100, 250 et 500 kHz, permettant d'atteindre des vitesses d'usinage allant jusqu'à $18 \text{ mm}^2/\text{s}$.

En changeant de longueur d'onde pour travailler avec un faisceau triplé à 343 nm, il a été possible de modifier la périodicité des nanostructures auto-organisées. Les mécanismes d'interaction laser-matière à cette longueur d'onde étant totalement différents du cas de l'IR, il a fallu retrouver les conditions opératoires permettant de recréer les *ripples*. Ces derniers présentaient alors une période d'environ 250 nm. Afin d'observer l'influence des dimensions de la nano-rugosité qui se superpose à la topographie micrométrique sur la mouillabilité de la surface, nous avons reproduit la topographie micrométrique de la surface de référence. Pour cela il a fallu adapter la stratégie d'usinage et les paramètres d'irradiation. Néanmoins, malgré l'obtention d'une surface microstructurée dans des dimensions similaires à celles de la surface de référence, nous avons constaté une divergence au niveau de la mouillabilité de la surface. Ceci n'est pas nécessairement lié aux dimensions de la nano-rugosité, car le comportement en mouillage des surfaces texturées par laser n'est pas uniquement fonction de la topographie, mais il est aussi fortement influencé par la composition chimique de la surface qui évolue dans le temps.

C'est ainsi que nous avons pu constater, comme la littérature le prévoyait, une évolution temporelle de la mouillabilité des surfaces irradiées. Chacune des surfaces texturées à 50, 100, 250 et 500 kHz ont vu leur angle de contact chuter juste après texturation, puis augmenter progressivement avant de se stabiliser vers une valeur finale. Les surfaces texturées à 50 kHz et 100 kHz montrent un caractère superhydrophobe marqué avec des angles de contact supérieurs à 160° , mesurés par la méthode de la goutte posée. En revanche, malgré une topographie aux

microstructures présentant des dimensions similaires à la surface de référence, les angles de contact des surfaces texturées à 250 et 500 kHz ne dépassent pas les 150°.

La mouillabilité en dynamique des surfaces superhydrophobes a également été caractérisée par la méthode de rebond de goutte, afin d'étudier le mouillage forcé de ces surfaces et d'observer la stabilité de leur caractère superhydrophobe. Pour la surface de référence texturée à 50 kHz, aucun ancrage n'a été observé pour les différentes hauteurs de chute testées (2, 3 et 4 cm), tandis que pour la surface texturée à 100 kHz la goutte reste ancrée à partir d'une hauteur de 3 cm. Cela semble montrer que la surface de référence présente un caractère superhydrophobe stable, ce qui serait moins le cas de la surface obtenue à 100 kHz.

Les différences constatées au niveau de la mouillabilité ne peuvent s'expliquer uniquement par la topographie de la surface, car celle-ci n'évolue pas dans le temps. La nature physico-chimique de la surface a une influence importante sur l'énergie de surface, et donc la mouillabilité. Des analyses par spectroscopie EDS ont montré que chacune des surfaces texturées présentent une concentration en oxygène supérieure à celle du matériau brut, signifiant qu'une couche d'oxyde métallique a dû se créer après irradiation laser. L'élément oxygène ne permettant pas de distinguer les différentes surfaces texturées, des analyses complémentaires par spectroscopie XPS ont été menées. Elles ont permis de mettre en avant qu'entre deux surfaces présentant une topographie identique, une concentration en oxygène similaire mais des propriétés de mouillabilité différentes, le taux de carbone est plus important pour la surface la plus hydrophobe. Ces analyses de la composition chimique des surfaces texturées confirment ce que l'on trouve dans la littérature, sans toutefois expliquer de manière claire et définitive l'influence de la chimie sur la mouillabilité d'une surface micro- et nanostructurée.

Ce travail de thèse laisse donc quelques points en suspens, pour lesquels nous pouvons proposer des pistes de réflexion.

En ce qui concerne le modèle thermique théorique sur lequel nous nous sommes basés pour définir les plages de paramètres opératoires nous avons émis un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Nous n'avons pas tenu compte du changement de la rugosité de la surface après irradiation laser, qui entraîne une évolution de l'absorption de l'énergie incidente des impulsions par le matériau. Cela signifie que pour un nombre d'impulsions consécutives, il faudrait prendre en compte une évolution du coefficient d'absorption du matériau. Nous pouvons pressentir qu'avec une rugosité croissante de la surface, l'absorption est accrue. Une étude plus complète devrait faire appel à un modèle non-linéaire qui correspondrait mieux à la réalité.

Concernant le problème complexe de la composition chimique influant sur la mouillabilité de la surface, il serait intéressant d'avoir la possibilité d'analyser l'évolution chimique de la surface au jour le jour, afin de suivre l'apparition des divers éléments ou composés chimiques. Une autre piste consisterait à coupler la texturation de surface par laser à une technique permettant de fixer la chimie de la surface, par divers moyens de dépôt ou revêtement. Cela permettrait également de réaliser des tests de vieillissement de la surface, des tests de robustesse de la structuration de surface, ou encore des tests de sollicitation de la surface à de multiples environnements.

L'intérêt serait ici d'observer le comportement de surfaces texturées superhydrophobes dans divers milieux aqueux ou avec différents fluides pour des applications dans le domaine du biomédical; il faudrait encore considérer des environnements agressifs ou salissants, pour étudier les capacités d'anticorrosion ou d'antigivrage des surfaces ou encore leur aptitude à se nettoyer après avoir été soumises à de la poussière ou des microgouttelettes d'huile, pour des applications aéronautiques.

Ce travail de thèse a été réalisé dans un contexte industriel et a suscité un grand intérêt, se confirmant par différentes collaborations industrielles fructueuses au sein d'IREPA LASER. Grâce aux résultats déjà obtenus, la thématique de fonctionnalisation de surface apparaît comme crédible au sein de l'entreprise, et a permis de justifier l'acquisition d'une nouvelle machine industrielle de texturation laser 5-axes, permettant d'envisager la transposition de ces résultats sur des pièces fonctionnelles en trois dimensions.

Références bibliographiques

- Ahmed K.M., and Kietzig A.-M. (2016). Drag reduction on laser-patterned hierarchical superhydrophobic surfaces. *Soft Matter* 12, 4912.
- Ahmed K., Grambow C., and Kietzig A.-M. (2014). Fabrication of Micro/Nano Structures on Metals by Femtosecond Laser Micromachining. *Micromachines* 5, 1219–1253.
- Ahmed K.M.T., Ling E.J.Y., Servio P., and Kietzig A.-M. (2015). Introducing a new optimization tool for femtosecond laser-induced surface texturing on titanium, stainless steel, aluminum and copper. *Opt. Lasers Eng.* 66, 258–268.
- Anisimov S.I., Kapeliovich B.L., and Perel'man T.L. (1974). Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys. JETP* 39, 375–377.
- A·P·E PulseCheck (2012). Video “A·P·E PulseCheck Autocorrelator: Introduction” (<https://vimeo.com/39487124>).
- Atthi N., Nimitrakoolchai O.-U., Supothina S., Supadech J., Jeamsaksiri W., Pankiew A., Hruanun C., and Poyai A. (2011). An Effect of Silicon Micro-/Nano-Patterning Arrays on Superhydrophobic Surface. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 8967–8973.
- Audouard E. (2011). Lasers à impulsions ultrabrèves applications (Ed. Techniques Ingénieur).
- Bangham D.H., and Razouk R.I. (1937). Adsorption and the wettability of solid surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 33, 1459–1463.
- Barbieri L. (2006). Wetting properties of flat-top periodically structured superhydrophobic surfaces. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Barbieri L., Wagner E., and Hoffmann P. (2007). Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles. *Langmuir* 23, 1723–1734.
- Barthlott W., and Neinhuis C. (1997). Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* 202, 1–8.
- Bartolo D., Bouamrène F., Verneuil E., Buguin A., Silberzan P., and Moulinet S. (2006). Bouncing or sticky droplets: Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces. *Europhys. Lett. EPL* 74, 299–305.
- Bauer F., Michalowski A., Kiedrowski T., and Nolte S. (2015). Heat accumulation in ultra-short pulsed scanning laser ablation of metals. *Opt. Express* 23, 1035.
- Béranger G., and Mazille H. (2005a). Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés (extrait M1425) (Ed. Techniques Ingénieur).
- Béranger G., and Mazille H. (2005b). Revêtements et traitements de surface. Approche technologique (extrait M1426) (Ed. Techniques Ingénieur).
- Bhushan B. (2009). Biomimetics: lessons from nature-an overview. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 367, 1445–1486.
- Bico J. (2000). Mécanismes d'imprégnation: Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux. Université de Paris.
- Bikerman J.J. (1965). Surface energy of solids. *Phys. Status Solidi B* 10, 3–26.
- Birnbaum M. (1965). Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers. *J. Appl. Phys.* 36, 3688.

- Bizi-Bandoki P. (2012). Structuration multi-échelle d'alliages métalliques au moyen d'un laser Femtoseconde. Ecole Centrale de Lyon.
- Bizi-Bandoki P., Benayoun S., Valette S., Beaugiraud B., and Audouard E. (2011). Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment. *Appl. Surf. Sci.* *257*, 5213–5218.
- Bizi-Bandoki P., Valette S., Audouard E., and Benayoun S. (2013a). Effect of stationary femtosecond laser irradiation on substructures' formation on a mold stainless steel surface. *Appl. Surf. Sci.* *270*, 197–204.
- Bizi-Bandoki P., Valette S., Audouard E., and Benayoun S. (2013b). Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations. *Appl. Surf. Sci.* *273*, 399–407.
- Bonse J., Baudach S., Krüger J., Kautek W., and Lenzner M. (2002). Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology. *Appl. Phys. A* *74*, 19–25.
- Bonse J., Krüger J., Höhm S., and Rosenfeld A. (2012). Femtosecond laser-induced periodic surface structures. *J. Laser Appl.* *24*, 42006.
- Borowiec A., and Haugen H.K. (2003). Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses. *Appl. Phys. Lett.* *82*, 4462.
- Bortoluzzi J., and Bassez M.-P. (2011). Le Microscope à Force Atomique (<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/instrumentation/AFM-J.BORTOLUZZI-M.P.BASSEZ.pdf>) (Université de Strasbourg).
- Bounhalli M. (2011). Dynamique de la formation de nanostructures périodiques par impulsions laser ultrabreves sur une surface métallique. Université Jean Monnet-Saint-Etienne; Brandenburgische Technische Universität (Cottbus, Allemagne).
- Bourhis K. (2011). Photostructuration par laser infrarouge femtoseconde de verres photosensibles de phosphates de zinc, d'argent et de gallium. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- Bousquet L. (2007). Mesure et modélisation des propriétés optiques spectrales et directionnelles des feuilles. Paris 7 - Denis Diderot.
- Breitling D., Ruf A., and Dausinger F. (2004). Fundamental aspects in machining of metals with short and ultrashort laser pulses. P.R. Herman, J. Fieret, A. Pique, T. Okada, F.G. Bachmann, W. Hoving, K. Washio, X. Xu, J.J. Dubowski, D.B. Geohegan, et al., eds. p. 49.
- Brown S.W., Fisk A.E., and Reutzler E.W. (2012). Femtosecond laser surface processing of platinum. (Anaheim, USA: LIA), p.
- Bruneel D., Matras G., Le Harzic R., Huot N., König K., and Audouard E. (2010). Micromachining of metals with ultra-short Ti-Sapphire lasers: Prediction and optimization of the processing time. *Opt. Lasers Eng.* *48*, 268–271.
- Bush J.R., Nayak B.K., Nair L.S., Gupta M.C., and Laurencin C.T. (2011). Improved bio-implant using ultrafast laser induced self-assembled nanotexture in titanium. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* *97B*, 299–305.
- Callies Reysat M. (2007). Splendeur et misère de l'effet lotus. Université Paris VI.
- Cassie A.B.D. (1948). Contact angles. *Discuss. Faraday Soc.* *3*, 11–16.
- Cassie A.B.D., and Baxter S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* *40*, 546–551.
- Charrière R., Lacaille G., Pedferri M.P., Faucheu J., and Delafosse D. (2015). Characterization of the gonioapparent character of colored anodized titanium surfaces. *Color Res. Appl.* *40*, 483–490.

- Chen F., Zhang D., Yang Q., Yong J., Du G., Si J., Yun F., and Hou X. (2013). Bioinspired Wetting Surface via Laser Microfabrication. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 6777–6792.
- Chichkov B.N., Momma C., Nolte S., Von Alvensleben F., and Tünnermann A. (1996). Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl. Phys. A* 63, 109–115.
- Colombier J.-P. (2005). Théorie et simulation de l'interaction des impulsions laser ultracourtes à flux modéré avec un solide métallique. Université Jean Monnet-Saint-Etienne.
- Cuénin P. (1997). Parachèvement. Finition (extrait M3525) (Ed. Techniques Ingénieur).
- Cunat P.-J. (2000). Acier inoxydable - Propriétés. Résistance à la corrosion (Ed. Techniques Ingénieur).
- Cunha A., Serro A.P., Oliveira V., Almeida A., Vilar R., and Durrieu M.-C. (2013). Wetting behaviour of femtosecond laser textured Ti-6Al-4V surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 265, 688–696.
- Dettre R.H., and Johnson R.E. (1964). Contact Angle Hysteresis: II. Contact Angle Measurements on Rough Surfaces. In *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, F.M. Fowkes, ed. (WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY), pp. 136–144.
- Dettre R.H., and Johnson R.E. (1965). Contact Angle Hysteresis. IV. Contact Angle Measurements on Heterogeneous Surfaces. *J. Phys. Chem.* 69, 1507–1515.
- Di Maio Y. (2013). Etude de l'interaction laser-matière en régime d'impulsions ultra-courtes: application au micro-usinage de matériaux à destination de senseurs. Université Jean Monnet-Saint-Etienne.
- Diels J.-C.M., Fontaine J.J., McMichael I.C., and Simoni F. (1985). Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy. *Appl. Opt.* 24, 1270–1282.
- Dufft D., Rosenfeld A., Das S.K., Grunwald R., and Bonse J. (2009). Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO. *J. Appl. Phys.* 105, 34908.
- Dusser B., Sagan Z., Foucou A., Jourlin M., and Audouard E. (2009). News applications in authentication and traceability using ultrafast laser marking. In *SPIE LASE: Lasers and Applications in Science and Engineering*, (International Society for Optics and Photonics), p. 72010V–72010V.
- Dusser B., Sagan Z., Soder H., Faure N., Colombier J.-P., Jourlin M., and Audouard E. (2010). Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking. *Opt. Express* 18, 2913–2924.
- Eaton S.M., Zhang H., Herman P.R., Yoshino F., Shah L., Bovatsek J., and Arai A.Y. (2005). Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate. *Opt. Express* 13, 4708–4716.
- Enskat H.J., Ditsche-Kuru P., Neinhuis C., and Barthlott W. (2011). Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2, 152–161.
- Fadeeva E., Truong V.K., Stiesch M., Chichkov B.N., Crawford R.J., Wang J., and Ivanova E.P. (2011). Bacterial Retention on Superhydrophobic Titanium Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser Ablation. *Langmuir* 27, 3012–3019.
- Faerber J. (2004). Microscopie électronique à balayage - Microanalyse X par sonde électronique.
- Fauchais P. (2013). Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma (extrait N4801) (Ed. Techniques Ingénieur).
- Faucheu J., Matsapey N., Charriere R., Flury M., and Delafosse D. (2015). Structural Colors of Nanoporous Anodic Alumina: Overview of Recent Advances and Case Study in Elaboration, Characterization, Photometry and Modelling. *Curr. Nanosci.* 11, 317–325.

- Feng X.J., and Jiang L. (2006). Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces. *Adv. Mater.* *18*, 3063–3078.
- Fork R.L. (1981). Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking. *Appl. Phys. Lett.* *38*, 671.
- Gamaly E.G., Rode A.V., Luther-Davies B., and Tikhonchuk V.T. (2002). Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. *Phys. Plasmas* *9*, 949.
- Gao H., Wang X., Yao H., Gorb S., and Arzt E. (2005). Mechanics of hierarchical adhesion structures of geckos. *Mech. Mater.* *37*, 275–285.
- Garrelie F., Colombier J.P., Pigeon F., Tonchev S., Faure N., Bounhalli M., Reynaud S., and Parriaux O. (2011). Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples. *Opt. Express* *19*, 9035–9043.
- Groenendijk M. (2008). Fabrication of Super Hydrophobic Surfaces by fs Laser Pulses - How to Produce Self-Cleaning Surfaces. *Macro Mater. Process.* 44–47.
- Groenendijk M., and Meijer J. (2005). Microstructuring using femtosecond pulsed laser ablation. (Miami, USA: LIA), pp. M219–M225.
- Guillermin M., Garrelie F., Sanner N., Audouard E., and Soder H. (2007). Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation. *Appl. Surf. Sci.* *253*, 8075–8079.
- Guo Z., and Liu W. (2007). Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure. *Plant Sci.* *172*, 1103–1112.
- Gurevich E.L. (2011). Self-organized nanopatterns in thin layers of superheated liquid metals. *Phys. Rev. E* *83*.
- Hairaye C., Mermet F., Engel T., Montgomery P.C., and Fontaine J. (2014). Functionalization of surfaces by ultrafast laser micro/nano structuring. *J. Phys. Conf. Ser.* *558*, 12063.
- Hashida M., Semerok A.F., Gobert O., Petite G., and Wagner J.-F. (2001). Ablation thresholds of metals with femtosecond laser pulses. In *Nonresonant Laser-Matter Interaction (NLMI-10)*, (International Society for Optics and Photonics), pp. 178–185.
- He B., Patankar N.A., and Lee J. (2003). Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* *19*, 4999–5003.
- Heinrich H. (1938). The discovery of galvanoplasty and electrotyping. *J Chem Educ* *15*, 565.
- Hench L.L., and West J.K. (1990). The sol-gel process. *Chem. Rev.* *90*, 33–72.
- Henry M. (1982). *Optique ondulatoire - Interférences. Diffraction. Polarisation* (Ed. Techniques Ingénieur).
- Hisler V., Vonna L., Le Houerou V., Knopf S., Gauthier C., Nardin M., and Haidara H. (2014). Model Experimental Study of Scale Invariant Wetting Behaviors in Cassie–Baxter and Wenzel Regimes. *Langmuir* *30*, 9378–9383.
- Itina T. (2008). *Etudes numériques des mécanismes d’interaction d’un laser impulsif avec des matériaux: application à la synthèse de nano-agrégats (mémoire HDR)*. Université de la Méditerranée-Aix-Marseille II.
- Jee Y., Becker M.F., and Walser R.M. (1988). Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces. *JOSA B* *5*, 648–659.
- Kaganov M.I., Lifshitz I.M., and Tanatarov L.V. (1957). Relaxation between Electrons and the Crystalline Lattice. *Sov. Phys. JETP* *4*, 173–178.

- Kam D.H., Bhattacharya S., and Mazumder J. (2012). Control of the wetting properties of an AISI 316L stainless steel surface by femtosecond laser-induced surface modification. *J. Micromechanics Microengineering* 22, 105019.
- Kietzig A.-M., Hatzikiriakos S.G., and Englezos P. (2009). Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces. *Langmuir* 25, 4821–4827.
- Kietzig A.-M., Negar Mirvakili M., Kamal S., Englezos P., and Hatzikiriakos S.G. (2011a). Laser-patterned super-hydrophobic pure metallic substrates: cassie to wenzel wetting transitions. *J. Adhes. Sci. Technol.* 25, 2789–2809.
- Kietzig A.-M., Mirvakilia M.N., Kamalb S., Englezosa P., and Hatzikiriakosa S.G. (2011b). Nanopatterned Metallic Surfaces: Their Wettability and Impact on Ice Friction. *J. Adhes. Sci. Technol.* 25, 1293–1303.
- Kietzig A.-M., Lehr J., Matus L., and Liang F. (2014). Laser-induced patterns on metals and polymers for biomimetic surface engineering. Y. Nakata, X. Xu, S. Roth, and B. Neuenschwander, eds. p. 896705.
- Kim S.H., Byun K.H., Sohn I.B., and Jeong S.H. (2013). Progressive formation of fine and coarse ripples on SiC surface by repeated irradiation of femtosecond laser pulses. *Appl. Phys. B* 113, 395–402.
- Kinoshita S., Yoshioka S., and Miyazaki J. (2008). Physics of structural colors. *Rep. Prog. Phys.* 71, 76401.
- Koch K., Bhushan B., and Barthlott W. (2008). Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. *Soft Matter* 4, 1943.
- Koch K., Bhushan B., and Barthlott W. (2009). Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics. *Prog. Mater. Sci.* 54, 137–178.
- Kondo T., Juodkakis S., Mizeikis V., and Misawa H. (2006). Holographic lithography of periodic two and three-dimensional microstructures in photoresist SU-8. *Opt. Express* 14, 7943–7953.
- Lafuma A., and Quéré D. (2003). Superhydrophobic states. *Nat. Mater.* 2, 457–460.
- Landon S. (2011). Micro-et nano-usinage par laser à impulsions ultracourtes: amélioration de procédés par des méthodes tout optique. Université Jean Monnet-Saint-Etienne.
- Laplace P.S. (1805). *Traité de mécanique céleste* (de l'Imprimerie de Crapelet).
- Le Harzic R., Huot N., Audouard E., Jonin C., Laporte P., Valette S., Fraczkiewicz A., and Fortunier R. (2002). Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 80, 3886.
- Lee C., and Kim C.-J. "CJ" (2011). Influence of Surface Hierarchy of Superhydrophobic Surfaces on Liquid Slip. *Langmuir* 27, 4243–4248.
- Lehr J., de Marchi F., Matus L., MacLeod J., Rosei F., and Kietzig A.-M. (2014). The influence of the gas environment on morphology and chemical composition of surfaces micro-machined with a femtosecond laser. *Appl. Surf. Sci.* 320, 455–465.
- Leong-Hoi A., Claveau R., Montgomery P.C., Serio B., Uhring W., Anstötz F., and Flury M. (2016). High-resolution full-field optical coherence tomography using high-dynamic range image processing. In *SPIE Photonics Europe*, (International Society for Optics and Photonics), p. 98900E–98900E.
- Li G., Li J., Hu Y., Zhang C., Li X., Chu J., and Huang W. (2014). Realization of diverse displays for multiple color patterns on metal surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 316, 451–455.
- Li G., Li J., Zhang C., Hu Y., Li X., Chu J., Huang W., and Wu D. (2015). Large-Area One-Step Assembly of Three-Dimensional Porous Metal Micro/Nanocages by Ethanol-Assisted Femtosecond Laser

- Irradiation for Enhanced Antireflection and Hydrophobicity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 383–390.
- Liu J.M. (1982). Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Opt. Lett.* **7**, 196–198.
- Liu Y., Moevius L., Xu X., Qian T., Yeomans J.M., and Wang Z. (2014). Pancake bouncing on superhydrophobic surfaces. *Nat. Phys.* **10**, 515–519.
- Lopez J., Mottay E., Loumena C., Zaouter Y., and Faucon M. (2010). Micromachining of metal and silicon using high average power ultrafast fiber lasers. p.
- Lopez J., Zaouter Y., Torres R., Faucon M., Hönninger C., Georges P., Hanna M., Mottay E., and Kling R. (2013). Parameters of Influence in Surface Ablation of Metals With Using a High Power Tunable Ultrafast Laser. (Miami, USA: LIA), p.
- Luo B.H., Shum P.W., Zhou Z.F., and Li K.Y. (2010). Preparation of hydrophobic surface on steel by patterning using laser ablation process. *Surf. Coat. Technol.* **204**, 1180–1185.
- Mannion P., Magee J., Coyne E., and O'Connor G.M. (2003). Ablation thresholds in ultrafast laser micromachining of common metals in air. In *Opto Ireland*, (International Society for Optics and Photonics), pp. 470–478.
- Mannion P.T., Magee J., Coyne E., O'Connor G.M., and Glynn T.J. (2004). The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micromachining of common metals in air. *Appl. Surf. Sci.* **233**, 275–287.
- Marmur A. (2004). The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability. *Langmuir* **20**, 3517–3519.
- Martínez-Calderon M., Rodríguez A., Dias-Ponte A., Morant-Miñana M.C., Gómez-Aranzadi M., and Olaizola S.M. (2016). Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS. *Appl. Surf. Sci.* **374**, 81–89.
- Matsapey N. (2013). Rendu visuel de surfaces nano-structurées - effet de l'ordre à courte distance. *École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne*.
- Mellor L., Edwardson S.P., Perrie W., Dearden G., and Watkins K. (2009). Surface plasmon polaritons for micro and nano-texturing of metal surfaces. (LIA), pp. 1329–37.
- Min T. (2012). Design and fabrication of super-hydrophobic surfaces by laser micro nano-processing. National University of Singapore.
- Mitko V.S., Römer G.R.B.E., Veld A.J.H. in 't, Skolski J.Z.P., Obona J.V., Ocelík V., and De Hosson J.T.M. (2011). Properties of High-Frequency Sub-Wavelength Ripples on Stainless Steel 304L under Ultra Short Pulse Laser Irradiation. *Phys. Procedia* **12**, 99–104.
- Moradi S., Kamal S., Englezos P., and Hatzikiriakos S.G. (2013). Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity. *Nanotechnology* **24**, 415302.
- Murakami D., Jinnai H., and Takahara A. (2014). Wetting Transition from the Cassie–Baxter State to the Wenzel State on Textured Polymer Surfaces. *Langmuir* **30**, 2061–2067.
- Nakajima A., Hashimoto K., and Watanabe T. (2001). Recent studies on super-hydrophobic films. *Monatshefte Für Chemie/Chemical Mon.* **132**, 31–41.
- Nayak B.K., and Gupta M.C. (2010). Self-organized micro/nano structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation. *Opt. Lasers Eng.* **48**, 940–949.

- Nayak B.K., Gupta M.C., and Kolasinski K.W. (2008). Formation of nano-textured conical microstructures in titanium metal surface by femtosecond laser irradiation. *Appl. Phys. A* *90*, 399–402.
- Nayak B.K., Caffrey P.O., Speck C.R., and Gupta M.C. (2013). Superhydrophobic surfaces by replication of micro/nano-structures fabricated by ultrafast-laser-microtexturing. *Appl. Surf. Sci.* *266*, 27–32.
- Neinhuis C., and Barthlott W. (1997). Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Ann. Bot.* *79*, 667–677.
- Nisoli M., De Silvestri S., Svelto O., Szipöcs R., Ferencz K., Spielmann C., Sartania S., and Krausz F. (1997). Compression of high-energy laser pulses below 5 fs. *Opt. Lett.* *22*, 522–524.
- Noh J., Lee J.-H., Na S., Lim H., and Jung D.-H. (2010). Fabrication of Hierarchically Micro- and Nano-structured Mold Surfaces Using Laser Ablation for Mass Production of Superhydrophobic Surfaces. *Jpn. J. Appl. Phys.* *49*, 106502.
- Nolte S., Momma C., Jacobs H., Tünnermann A., Chichkov B.N., Wellegehausen B., and Welling H. (1997). Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *JOSA B* *14*, 2716–2722.
- Oliveira V., Ausset S., and Vilar R. (2009). Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation. *Appl. Surf. Sci.* *255*, 7556–7560.
- Öner D., and McCarthy T.J. (2000). Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability. *Langmuir* *16*, 7777–7782.
- Paivasaari K., Kaakkunen J.J.J., Kuittinen M., and Jaaskelainen T. (2007). Enhanced optical absorbance of metals using interferometric femtosecond ablation. *Opt. Express* *15*, 13838–13843.
- Parker A.R., and Lawrence C.R. (2001). Water capture by a desert beetle. *Nature* *414*, 33–34.
- Patankar N.A. (2004). Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars. *Langmuir* *20*, 8209–8213.
- Quéré D. (2003). *Lois du mouillage et de l'imprégnation* (Ed. Techniques Ingénieur).
- Quéré D. (2005a). *Les surfaces super-hydrophobes - Physique Statistique*.
- Quéré D. (2005b). Non-sticking drops. *Rep. Prog. Phys.* *68*, 2495–2532.
- Radaj D. (1992). *Heat Effects of Welding* (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg).
- Razi S., Madanipour K., and Mollabashi M. (2015a). Improving the hydrophilicity of metallic surfaces by nanosecond pulsed laser surface modification. *J. Laser Appl.* *27*, 42006.
- Razi S., Mollabashi M., and Madanipour K. (2015b). Nanosecond Laser Surface Patterning of Bio Grade 316L Stainless Steel for Controlling its Wettability Characteristics. *Int. J. Opt. Photonics IJOP* *9*, 43–52.
- Reif J., Costache F., Henyk M., and Pandelov S.V. (2002). Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics. *Appl. Surf. Sci.* *197*, 891–895.
- Reif J., Varlamova O., Uhlig S., Varlamov S., and Bestehorn M. (2014). On the physics of self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation. *Appl. Phys. A* *117*, 179–184.
- Rethfeld B., Kaiser A., Vicanek M., and Simon G. (1999). Femtosecond laser-induced heating of electron gas in aluminium: *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* *69*, S109–S112.
- Römer G.-W., Arnaldo del Cerro D., Sipkema R.C., and Groenendijk M.N.W. (2009). Ultra short pulse laser generated surface textures for anti-ice applications in aviation.

- Rullière C. (2005). *Femtosecond laser pulses: principles and experiments* (New York, NY: Springer).
- Sanner N., Utéza O., Bussiere B., Coustillier G., Leray A., Itina T., and Sentis M. (2009). Measurement of femtosecond laser-induced damage and ablation thresholds in dielectrics. *Appl. Phys. A* 94, 889–897.
- Schrader M.E. (1995). Young-dupre revisited. *Langmuir* 11, 3585–3589.
- Shen M.Y., Crouch C.H., Carey J.E., and Mazur E. (2004). Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water. *Appl. Phys. Lett.* 85, 5694.
- Shimizu H., Yada S., Obara G., and Terakawa M. (2014). Contribution of defect on early stage of LIPSS formation. *Opt. Express* 22, 17990.
- Sipe J.E., Young J.F., Preston J.S., and Van Driel H.M. (1983). Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Phys. Rev. B* 27, 1141.
- Skolski J.Z.P., Römer G., Mitko V.S., Obona J.V., Ocelik V., Hosson J.T.M., and others (2010). Modeling of laser induced periodic surface structures. *J. Laser Micronanoengineering* 5, 263–268.
- Sulka G.D., Kapusta-Kołodziej J., Brzózka A., and Jaskuła M. (2010). Fabrication of nanoporous TiO₂ by electrochemical anodization. *Electrochimica Acta* 55, 4359–4367.
- Sun G., Fang Y., Cong Q., and Ren L. (2009). Anisotropism of the Non-Smooth Surface of Butterfly Wing. *J. Bionic Eng.* 6, 71–76.
- Ta D.V., Dunn A., Wasley T.J., Kay R.W., Stringer J., Smith P.J., Connaughton C., and Shephard J.D. (2015). Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications. *Appl. Surf. Sci.* 357, 248–254.
- Ta V.D., Dunn A., Wasley T.J., Li J., Kay R.W., Stringer J., Smith P.J., Esenturk E., Connaughton C., and Shephard J.D. (2016). Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition. *Appl. Surf. Sci.* 365, 153–159.
- Tang M. (2011). Laser Ablation of Metal Substrates for Super-hydrophobic Effect. *J. Laser MicroNanoengineering* 6, 6–9.
- Tomita T., Kinoshita K., Matsuo S., and Hashimoto S. (2007). Effect of surface roughening on femtosecond laser-induced ripple structures. *Appl. Phys. Lett.* 90, 153115.
- URL CIE XYZ “CIE XYZ - Wikiwand” (https://www.wikiwand.com/fr/CIE_XYZ).
- URL DSA Krüss “Krüss - Ajustement de Young–Laplace” (<https://www.kruss.de/fr/services/education-theory/glossary/young-laplace-fit/>).
- URL Fer “Fer, propriétés chimiques, effets sur la santé et l’environnement” (<http://www.lenntech.fr/periodique/elements/fe.htm>).
- URL InfiniteFocus “Alicona – That’s metrology: InfiniteFocus” (<http://www.alicon.com/fr/products/infinitefocus/>).
- URL Inox_1 “Fiche : Les aciers inoxydables” (http://www.ats-ffa.org/fiches/acier_inox.htm).
- URL Inox_2 “Point de fusion des divers métaux” (http://www.zpag.net/Soudure/1951/Point_Fusion_Div_Metaux.htm).
- URL NanoScan “NanoScan 2s Pyro/9/5 | Ophir Photonics” (<http://www.ophiropt.com/laser--measurement/beam-profilers/products/Scanning-Slit-Beam-Profiling-with-NanoScan/NanoScan-2s-Pyro-9-5>).
- URL Optique pour l’Ingénieur “Introduction à la Micro-Optique - Techniques et procédés de fabrication” (http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M09_C01/co/Contenu_05.html).

- URL Polarizer “Encyclopedia of Laser Physics and Technology - polarizers, absorptive, polarizing beam splitters, birefringence, calcite, Glan-Taylor prism, Wollaston prism, thin-film polarizers” (<https://www.rp-photonics.com/polarizers.html>).
- URL SPI Laser “redENERGY G4 | Pulsed Fiber Laser | SPI Lasers” (<http://www.spilasers.com/industrial-fiber-lasers/redenergy-g4/>).
- URL XPS “Photoelectron Spectroscopy - XPS” (http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_3.htm).
- Valette S. (2004). Effets thermiques dus à l’interaction laser-matière dans les métaux en régime femtoseconde. Université Jean Monnet-Saint-Etienne.
- Varlamova O., Costache F., Ratzke M., and Reif J. (2007). Control parameters in pattern formation upon femtosecond laser ablation. *Appl. Surf. Sci.* *253*, 7932–7936.
- Vonna L. (2016). Mouillage des surfaces microstructurées - Elaboration et stabilité d’assemblages particuliers (mémoire HDR). Université de Haute Alsace.
- Vorobyev A.Y., and Guo C. (2005). Enhanced absorptance of gold following multipulse femtosecond laser ablation. *Phys. Rev. B* *72*.
- Vorobyev A.Y., and Guo C. (2006). Femtosecond laser nanostructuring of metals. *Opt. Express* *14*, 2164–2169.
- Vorobyev A.Y., and Guo C. (2007a). Femtosecond laser structuring of titanium implants. *Appl. Surf. Sci.* *253*, 7272–7280.
- Vorobyev A.Y., and Guo C. (2007b). Effects of nanostructure-covered femtosecond laser-induced periodic surface structures on optical absorptance of metals. *Appl. Phys. A* *86*, 321–324.
- Vorobyev A.Y., and Guo C. (2008a). Colorizing metals with femtosecond laser pulses. *Appl. Phys. Lett.* *92*, 41914.
- Vorobyev A.Y., and Guo C. (2008b). Femtosecond laser-induced periodic surface structure formation on tungsten. *J. Appl. Phys.* *104*, 63523.
- Vorobyev A.Y., and Guo C. (2008c). Spectral and polarization responses of femtosecond laser-induced periodic surface structures on metals. *J. Appl. Phys.* *103*, 43513.
- Vorobyev A.Y., and Guo C. (2008d). Femtosecond laser blackening of platinum. *J. Appl. Phys.* *104*, 53516.
- Vorobyev A.Y., and Guo C. (2009). Metal pumps liquid uphill. *Appl. Phys. Lett.* *94*, 224102.
- Vorobyev A.Y., and Guo C. (2012). Black metals through femtosecond laser pulses. pp. 397–401.
- Vorobyev A.Y., and Guo C. (2015). Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses. *J. Appl. Phys.* *117*, 33103.
- Vorobyev A.Y., Topkov A.N., Gurin O.V., Svich V.A., and Guo C. (2009). Enhanced absorption of metals over ultrabroad electromagnetic spectrum. *Appl. Phys. Lett.* *95*, 121106.
- Wang X., Chen F., Liu H., Liang W., Yang Q., Si J., and Hou X. (2009). Fabrication of micro-gratings on Au–Cr thin film by femtosecond laser interference with different pulse durations. *Appl. Surf. Sci.* *255*, 8483–8487.
- Weber R., Graf T., Berger P., Onuseit V., Wiedenmann M., Freitag C., and Feuer A. (2014). Heat accumulation during pulsed laser materials processing. *Opt. Express* *22*, 11312.
- Wenzel R.N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.* *28*, 988–994.
- Wu B., Zhou M., Li J., Ye X., Li G., and Cai L. (2009). Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. *Appl. Surf. Sci.* *256*, 61–66.

- Wu P.H., Cheng C.W., Chang C.P., Wu T.M., and Wang J.K. (2011). Fabrication of large-area hydrophobic surfaces with femtosecond-laser-structured molds. *J. Micromechanics Microengineering* 21, 115032.
- Yan Y.Y., Gao N., and Barthlott W. (2011). Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 169, 80–105.
- Yoon T.O., Shin H.J., Jeoung S.C., and Park Y.-I. (2008). Formation of superhydrophobic poly (dimethylsiloxane) by ultrafast laser-induced surface modification. *Opt. Express* 16, 12715–12725.
- Young T. (1805). An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 95, 65–87.
- Young J.F., Preston J.S., Van Driel H.M., and Sipe J.E. (1983). Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass. *Phys. Rev. B* 27, 1155.
- Zaouter Y., Guichard F., Daniault L., Hanna M., Morin F., Hönninger C., Mottay E., Druon F., and Georges P. (2013). Femtosecond fiber chirped-and divided-pulse amplification system. *Opt. Lett.* 38, 106–108.
- Zaraska L., Sulka G.D., and Jaskuła M. (2010). Porous anodic alumina membranes formed by anodization of AA1050 alloy as templates for fabrication of metallic nanowire arrays. *Surf. Coat. Technol.* 205, 2432–2437.
- Zelgowski J. (2014). Etude et optimisation du procédé de gravure par laser à fibre femtoseconde dédié aux applications industrielles et médicales. Université de Strasbourg.
- Zhou S., Wise F.W., and Ouzounov D.G. (2007). Divided-pulse amplification of ultrashort pulses. *Opt. Lett.* 32, 871–873.
- Zorba V., Persano L., Pisignano D., Athanassiou A., Stratakis E., Cingolani R., Tzanetakis P., and Fotakis C. (2006). Making silicon hydrophobic: wettability control by two-lengthscale simultaneous patterning with femtosecond laser irradiation. *Nanotechnology* 17, 3234–3238.
- Zorba V., Stratakis E., Barberoglou M., Spanakis E., Tzanetakis P., Anastasiadis S.H., and Fotakis C. (2008). Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf. *Adv. Mater.* 20, 4049–4054.
- Zuhlke C.A., Anderson T.P., Li P., Lucis M.J., Roth N., Shield J.E., Terry B., and Alexander D.R. (2015). Superhydrophobic metallic surfaces functionalized via femtosecond laser surface processing for long term air film retention when submerged in liquid. U. Klotzbach, K. Washio, and C.B. Arnold, eds. p. 93510J.

Liste des figures

- Figure 1.1: Ablation d'acier inoxydable par des impulsions de (a) 8 ns et (b) 180 fs : effets thermiques mis en évidence au voisinage de l'impact en régime nanoseconde par rapport au régime femtoseconde [Landon 2011]..... 9
- Figure 1.2: Impact réalisé sur de l'acier inoxydable, illustrant la corrélation entre le profil d'intensité d'un faisceau gaussien et le cratère d'ablation obtenu. 10
- Figure 1.3: Représentation schématique de l'approximation d'un faisceau laser par une gaussienne : (gauche) distribution gaussienne de l'intensité du faisceau en $z = 0$ avec un z arbitraire ; (droite) évolution du rayon du faisceau $w(z)$ avec la distance z 11
- Figure 1.4: Taux d'ablation L en fonction de la fluence laser F_{seuil} d'un échantillon d'acier inoxydable 316L, irradié par un laser Ti:Sa ($\tau_{imp} = 150$ fs, $\lambda = 775$ nm). Les deux lignes continues correspondent aux courbes d'ajustement des taux d'ablation en régime « doux » et « fort » donnés par les relations (1.6) et (1.7) [Mannion et al. 2004]..... 13
- Figure 1.5: Evolution du diamètre D du cratère d'ablation en fonction du nombre d'impulsions laser N_{imp} , sur de l'acier inoxydable 316L irradié à une fluence de $F_0 = 0,42$ J/cm² par un laser Ti:Sa ($\tau_{imp} = 150$ fs, $\lambda = 775$ nm, $\nu_{rép} = 100$ Hz). La ligne continue correspond à la courbe d'ajustement selon la relation (1.10) [Mannion et al. 2004]. 14
- Figure 1.6: Représentation schématique de l'influence du taux de répétition sur l'évolution de la température en surface du matériau pour (a) un taux de répétition faible de l'ordre des kHz et (b) un taux de répétition élevé de l'ordre des MHz. Image inspirée de [Audouard 2011]. 15
- Figure 1.7: Représentation schématique du recouvrement longitudinal R_L des impacts laser sur une même zone irradiée, pour différentes vitesses de balayage et à un taux de répétition fixe. 17
- Figure 1.8: Représentation schématique du recouvrement transverse R_T lors du balayage d'une surface dans ses deux dimensions..... 17
- Figure 1.9: Organisation aléatoires de nanostructures (nano-cavités, nano-pores, nano-protubérances) sur une surface de cuivre, irradiée par une impulsion laser à une fluence de 0,35 J/cm², avec une source Ti:Sa ($\lambda = 800$ nm, $\tau_{imp} = 65$ fs, $\nu_{rép} = 1$ kHz) [Vorobyev & Guo 2006]..... 18
- Figure 1.10: (a) Vue MEB de *ripples* obtenus sur acier inoxydable 316L avec un faisceau polarisé linéairement à une fluence de 0,4 J/cm² et un recouvrement de $\sim 90\%$ (20 mm/s à 5 kHz) [Dusser et al. 2010], et (b) vue AFM de nanostructures en forme de points générées sur silicium avec un faisceau polarisé circulairement à une fluence de 0,12 J/cm² et 1000 impulsions [Varlamova et al. 2007]. 19
- Figure 1.11: Vues MEB (gauche) d'une surface de silicium irradiée par (a) 5 et (c) 100 impulsions laser ($F_0 = 0,42$ J/cm², $\lambda = 800$ nm, $\tau_{imp} = 150$ fs). Les images de droite (b-d) correspondent aux TFR en 2D des images MEB respectives (a-c). Les anneaux représentés à $\sim 1,5$ μm^{-1} révèlent la présence de *LSFL* d'une périodicité de (a) 650-750 nm et (b) 540-650 nm [Bonse et al. 2012]..... 19
- Figure 1.12: Comparaison des structures périodiques de type (a) *LSFL* et (b) *HSFL* sur un échantillon de titane irradié par 50 impulsions d'un laser Ti:Sa ($\lambda = 790$ nm, $\tau_{imp} = 30$ fs, $\nu_{rép} = 1$ kHz) à une fluence de (a) $F_0 = 0,13$ J/cm² et (b) $F_0 = 0,09$ J/cm² [Bonse et al. 2012]. 20
- Figure 1.13: (a) Apparition de *micro-ripples* au centre du cratère d'ablation, entourés de *nano-ripples* (*LSFL*) pour un tir statique de 20 impulsions à une fluence de $\sim 6,6$ J/cm² : les *nano-ripples* sont perpendiculaires à la polarisation et les *micro-ripples* plutôt parallèles [Bizi-

Bandoki et al. 2013a]. (b) Formation de *micro-ripples* par balayage de la surface à une fluence de $\sim 2 \text{ J/cm}^2$ pour un recouvrement correspondant à 128 impulsions par spot. Essais réalisés sur des échantillons d'acier inoxydable, irradiés par un laser Ti:Sa ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{imp} \leq 150 \text{ fs}$, $\nu_{rép} = 5 \text{ kHz}$) [Bizi-Bandoki et al. 2011]. 20

Figure 1.14: Classement des différents types de structures de surface en fonction du nombre de tirs laser N_{imp} et de la fluence. Trois régimes peuvent être distingués : un régime dominé par la présence de nanostructures (jaune), un régime dans lequel se trouvent des microstructures avec quelques nanostructures (bordeaux) et un régime dominé par des macrostructures avec micro- et nanostructures (bleu) [Vorobyev & Guo 2006]. 21

Figure 1.15: Mise en évidence de la présence de *ripples* se superposant aux *spikes* lorsque la surface est irradiée avec un faisceau (a) fixe ou (b) mobile : (a) micro-pics obtenus avec 200 impulsions à 1 J/cm^2 dont le sommet est lisse, et (b) *spikes* sur lesquels se trouvent des nanostructures, obtenus par balayage de la surface à une fluence de 1 J/cm^2 à une vitesse de $10 \mu\text{m/s}$. Echantillon de titane irradié avec un laser Yb:KYW ($\lambda = 1030 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 500 \text{ fs}$, $\nu_{rép} = 50 \text{ Hz}$) [Oliveira et al. 2009]. 22

Figure 1.16: Texturation d'acier inoxydable (304L) et d'alliage de titane (Ti-6Al-4V) avec un laser Ti:Sa ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 150 \text{ fs}$, $\nu_{rép} = 1 \text{ kHz}$) : microstructuration croissante avec la fluence incidente (échelle $20 \mu\text{m}$) [Kietzig et al. 2009]. 22

Figure 1.17: (a-b) Structures de type micro-trous et micro-aspérités irrégulières, obtenues sur du titane ; (c) structures sous forme de labyrinthe (*maze-like*) formées sur aluminium ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{imp} < 100 \text{ fs}$, $\nu_{rép} = 10 \text{ kHz}$) [Ahmmed et al. 2015]. 23

Figure 1.18: Texturation d'échantillons métalliques grâce à un laser nanoseconde IR ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 220 \text{ ns}$, $\nu_{rép} = 25 \text{ kHz}$) : (a) et (b) ablation de rainures espacées de $75 \mu\text{m}$ sur une surface de laiton irradiée à 65 J/cm^2 [Ta et al. 2015] ; (c-d) réalisation d'une grille quadrilatérale avec une fluence de 36 J/cm^2 avec un pas de (c) $10 \mu\text{m}$, (d) $25 \mu\text{m}$ et (e) $100 \mu\text{m}$ [Ta et al. 2016]. 24

Figure 1.19: Texturation d'un motif de grille carrée, dont les lignes sont espacées de $\sim 40 \mu\text{m}$, sur un échantillon de laiton avec un laser nanoseconde UV ($\lambda = 355 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 20 \text{ ns}$, $\nu_{rép} = 30 \text{ kHz}$, $F_0 \approx 10,5 \text{ J/cm}^2$, $V_{scan} = 200 \text{ mm/s}$) [Tang 2011]. 25

Figure 1.20: Surfaces d'acier inoxydable texturées par ablations successives avec des impulsions picosecondes suivant un motif de grille carrée, pour différentes conditions opératoires : (a-b) fluence de 13 mJ/cm^2 pour un pas de $10 \mu\text{m}$ et 50 passes, (c-d) fluence de 26 mJ/cm^2 pour un pas de $20 \mu\text{m}$ et 50 passes ($\lambda = 355 \text{ nm}$ - triplé, $\tau_{imp} = 12 \text{ ps}$, $\nu_{rép} = 640 \text{ kHz}$) [Noh et al. 2010] ; et (e) fluence de $0,24 \text{ J/cm}^2$ pour un pas de $18 \mu\text{m}$ et 50 passes ($\lambda = 343 \text{ nm}$ - triplé, $\tau_{imp} = 6,7 \text{ ps}$, $\nu_{rép} = 200 \text{ kHz}$) [Römer et al. 2009]. 25

Figure 1.21: Surface de platine, texturée avec un laser Ti:Sa ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 65 \text{ fs}$, $\nu_{rép} = 1 \text{ kHz}$) selon un motif de lignes ($F_0 = 9,8 \text{ J/cm}^2$, $h = 100 \mu\text{m}$), présentant une topographie sous forme de micro-rainures (a), sur lesquelles des nanostructures sont présentes (b-c) [Vorobyev & Guo 2015]. 26

Figure 1.22: Surface de cuivre texturée par ablations ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 85 \text{ fs}$, $\nu_{rép} = 10 \text{ kHz}$) selon différents motifs répétés 5 fois : (a-b) grille carrée, (c-d) grille rhombique, balayées à différentes vitesses 4 mm/s (a-c) et 2 mm/s (b-d) [Ahmmed & Kietzig 2016]. 26

Figure 1.23: (a) Texturation de surface par laser femtoseconde en deux étapes : la 1^{ère} consiste à réaliser le micro-motif par ablations successives, puis la 2^e sert à créer une nano-rugosité sur le dessus des structures ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau_{imp} = 130 \text{ fs}$, $\nu_{rép} = 1 \text{ kHz}$). (b) Images MEB correspondantes, de micro-plots de forme carrée sans et avec la présence de *ripples* nanométriques [Martínez-Calderon et al. 2016]. 27

Figure 3.1: (a) Effet diffractif coloré obtenu à la surface d'échantillon en aluminium, texturée de nanostructures de type ripples obtenues par irradiation laser femtoseconde ; (b) vues MEB des structures de surface correspondantes [Vorobyev & Guo 2008a].	39
Figure 3.2: Echantillon d'acier inoxydable 316L texturé par laser femtoseconde, présentant un effet coloré contrôlé par l'orientation des nanostructures de surface, avec deux vues MEB des ripples nanométriques d'orientations différentes [Dusser et al. 2010].	39
Figure 3.3: (a) Schéma du chemin parcouru par la lumière blanche dans un dispositif de type scanner pour illustrer le principe d'acquisition du rendu colorimétrique de surfaces nanostructurées [Dusser et al. 2010]. (b) Illustration de la disposition géométrique d'une mesure expliquant la relation (3.1).	40
Figure 3.4: (a) Image numérisée d'un échantillon d'acier inoxydable 316L, présentant 36 zones marquées au laser femtoseconde pour lesquelles l'orientation des ripples varie de 0° à 350° ; (b) courbes d'évolution des composantes TSV (Teinte Saturation Valeur) des différentes couleurs perçues par l'acquisition scanner [Dusser et al. 2010].	40
Figure 3.5: Photographie des couleurs structurales observées pour différentes orientations d'éclairage incident α et différentes orientations de ripples [Li et al. 2014].	41
Figure 3.6: Schéma de principe illustrant la géométrie pour définir la fonction de distribution de réflectance bidirectionnelle (BRDF).	41
Figure 3.7: Représentation schématique du gonio-spectro-photomètre OptiMines développé par Matsapey <i>et al.</i> dans [Matsapey 2013].	42
Figure 3.8: Exemple de variation du rendu colorimétrique d'un échantillon de titane anodisé observé pour différentes directions d'éclairage, en faisant varier l'angle d'observation [Charrière et al. 2015]. La sous-figure (b) correspond au zoom de l'encadré de la sous-figure (a). Les valeurs sur les courbes présentes sur (b) correspondent aux différentes positions angulaires du bras d'observation.	42
Figure 3.9: (a) Vues MEB d'un échantillon de platine texturé par laser mettant en avant les ripples sur lesquels sont superposés les NC-LIPSS, obtenus pour une irradiation à une fluence de 0,17 J/cm ² et 200 tirs. (b) Courbe d'absorbance de l'échantillon de platine en fonction du nombre de tirs [Vorobyev & Guo 2007b].	43
Figure 3.10: (a) Vue MEB d'un échantillon de titane irradié à une fluence de 1,2 J/cm ² pour un nombre de tirs laser décroissant (échelle 20 μ m), et (b) courbe de réflectivité de l'échantillon associée [Nayak & Gupta 2010].	44
Figure 3.11: (a) Matrice de trous micrométriques obtenus par irradiation laser d'un échantillon d'acier inoxydable et (b) courbe de réflectivité associée à l'échantillon considéré [Paivasaari et al. 2007].	44
Figure 3.12: (a) Echantillon de platine texturé ayant un aspect noir et mat, (b) profil 3D de la surface considérée montrant les rainures générées par texturation laser et (c) vue détaillée des nanostructures qui recouvrent ces microstructures [Vorobyev & Guo 2015].	45
Figure 3.13: Courbes de réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour différents matériaux métalliques dans leur état de surface initial puis texturés par laser. Images (a) de [Vorobyev & Guo 2012] et (b) de [Vorobyev & Guo 2015].	45
Figure 3.14: Schéma des forces d'interaction entre molécules dans un matériau et au niveau d'une interface.	46
Figure 3.15: Schéma illustrant la relation d'Young d'une goutte liquide posée sur une surface solide selon un angle de contact θ_e .	48
Figure 3.16: Schéma de l'angle de contact défini par (a) l'équilibre mécanique des forces de tension de surface, et par (b) la représentation du travail de ces forces dû à un déplacement dx de la ligne de contact.	48

Figure 3.17: Surface hydrophile (a) et surface hydrophobe (b).....	49
Figure 3.18: Détermination de l'hystérésis de l'angle de contact par la mesure d'angle d'avancée et de reculée juste avant que la ligne triple bouge, (a) en augmentant et diminuant le volume de la goutte et (b) en inclinant la surface jusqu'à ce que la goutte glisse.....	50
Figure 3.19: Expérience de Johnson et Dettre, montrant l'influence de la rugosité de la cire sur les valeurs des angles de contact et sur l'hystérésis [Dettre & Johnson 1964].	51
Figure 3.20: Schéma d'une goutte qui épouse la rugosité de la surface (a) et d'une goutte qui repose sur les sommets des aspérités de la surface (b).	51
Figure 3.21: Schéma de définition de la rugosité r comme étant le rapport de la surface réelle et la surface apparente d'une goutte dans le modèle de Wenzel.....	52
Figure 3.22: Schéma de définition des différentes fractions de surface d'une surface hétérogène considérée dans le modèle de Cassie-Baxter.	53
Figure 3.23: Superhydrophobie dans la nature : (a) fleur et feuille de lotus (<i>Nelumbo nucifera</i>) ; (b) feuille de lotus recouverte de terre et (c) nettoyage de la boue avec de l'eau ; (d) gouttelette d'eau gardant une forme sphérique posée sur une feuille ; (e) particules de colorant Sudan rouge synthétique piégées par une goutte d'eau sur la feuille de lotus et (f) vue MEB correspondante [Koch et al. 2009]. Gouttelette d'eau sur (g) une feuille de riz, (h) une feuille de taro, (i) plante canne d'Inde et (j) goutte d'eau sur une de ses feuilles [Guo & Liu 2007].....	54
Figure 3.24: Effet lotus dans la faune : (a) lézard gecko, dont les doigts sont constitués de centaines de milliers de poils microscopiques (<i>setae</i> , ST) sur lesquels se trouvent des centaines de branches (BR), elles-mêmes se terminant par des centaines de <i>spatulae</i> (SP) [Gao et al. 2005]. (b) Vue MEB de la surface d'une aile de papillon (<i>Pontia daplidice</i>) [Sun et al. 2009]. (c) Gerris, insecte se déplaçant sur l'eau grâce à ses pattes recouvertes de (d) centaines de <i>setae</i> [Feng & Jiang 2006].....	54
Figure 3.25: Images MEB de (a) lotus sacré, (b) euphorbe de Corse, (c) feuille de taro, (d) pétale de taro géant ou oreille d'éléphant [Barthlott & Neinhuis 1997], (e) <i>Colocasia esculenta</i> , (f) <i>Parodia alacriportana</i> , (g) <i>Euphorbia mysinites</i> , (h) <i>Rosa montana</i> , (i) <i>Nelumbo nucifera</i> , (j-l) <i>Sarracenia leucophylla</i> , (k) <i>Oryza sativa</i> [Koch et al. 2008].	55
Figure 3.26: Schéma illustrant la transition du mouillage de l'état de Cassie-Baxter vers l'état de Wenzel.....	56
Figure 3.27: (a) Plots micrométriques créés par lithographie de diamètre d 10 μm , de hauteur h 40 μm et espacés d'une période p de 30 μm , et différentes distributions possibles de ces plots (en hexagone, en carré ou en nid d'abeille) [Barbieri et al. 2007]. Autres types de microstructures réalisées par lithographie : plots de forme (b1) circulaire, (b2) carrée, (b3) en pentagone, (b4) en hexagone, ainsi que des bandes (b5) linéaires et (b6) sinusoidales [Atthi et al. 2011].	56
Figure 3.28: (A1-A6) Augmentation du rapport de forme, en augmentant la largeur de 4 à 128 μm pour une hauteur constante de 4 μm de plots hexagonaux, entraînant une décroissance de l'angle de contact d'une goutte ; (B1-B3 et B4-B6) exemple d'augmentations homothétiques de microstructures pour garder un facteur de forme constant [Hisler et al. 2014].	57
Figure 3.29: Variation de la fraction de surface solide de 50% à 1%, (a) d'une surface de silicium microstructurée par lithographie et (b) d'une surface micro- et nanostructurée par lithographie et gravure chimique [Lee & Kim 2011]. Echelle de la sous-figure (b) à 2 μm ...	58
Figure 3.30: Représentation schématique de l'interface entre un liquide et une surface superhydrophobe à double échelle de rugosité (hiérarchisée micro et nano) : plus le diamètre des plots diminue, plus la goutte vient épouser les nano-rugosités des plots.....	58

Figure 3.31: (a) Vues MEB des rainures réalisées et détail des nanostructures qui se superposent, pour obtenir (b) des surfaces de platine sur lesquelles une goutte de méthanol se propage par force de capillarité [Vorobyev & Guo 2009].....	59
Figure 3.32: Vues MEB de titane irradié par des impulsions femtosecondes : auto-organisation de la surface sous forme de (a) micro-pics sur lesquels se trouvent (b) des structures nanométriques [Bush et al. 2011].	60
Figure 3.33: Différentes structures obtenues par texturation de titane grade 5 : (a) nanostructures de type <i>ripples</i> , (b) nano-pics, (c) et (d) micro-colonnes [Cunha et al. 2013].....	60
Figure 3.34: Types de microstructures obtenues par irradiation d'acier inoxydable avec un laser nanoseconde doublé pour différentes fluences : (a) 0,1 J/cm ² , (b) 0,2 J/cm ² , (c) 0,6 J/cm ² et (d) 1,1 J/cm ² [Razi et al. 2015a].....	61
Figure 3.35: Echantillon d'acier inoxydable texturé présentant une rugosité micrométrique de type <i>coarse ripples</i> , pour laquelle un angle de contact de 124,6° est mesuré [Bizi-Bandoki et al. 2011].....	62
Figure 3.36: Augmentation de l'angle de contact suivant l'évolution de la topographie de la surface en fonction des conditions opératoires : (a) 1,5 J/cm ² et 120 impulsions/spot, (b) 16 J/cm ² et 65 impulsions/spot, (c) 19,8 J/cm ² et 80 impulsions/spot, (d) 38,2 J/cm ² et 120 impulsions/spot [Moradi et al. 2013].....	62
Figure 3.37: (a) Surface de laiton rendue superhydrophobe par création de micro-pics réalisés par ablation avec une source laser nanoseconde [Tang 2011]. (b) Evolution temporelle de la mouillabilité d'une surface de laiton texturée de rainures micrométriques [Ta et al. 2015].	63
Figure 3.38: Surface d'acier inoxydable soumise à une pluie verglaçante : sur la partie microstructurée par laser (noire) ne se trouve quasiment aucune gouttelette d'eau gelée [Römer et al. 2009].	63
Figure 3.39: Gouttelettes d'eau de 3,5 µL de volume déposées sur différents types de surfaces : (a) surface non texturée, (b) surface non microstructurée mais recouverte de <i>ripples</i> , surface texturée suivant un motif de lignes espacées de 30 µm (c) sans et (d) avec <i>ripples</i> , surface texturée selon un motif carré (e) sans et (f) avec <i>ripples</i> . La présence de la nano-rugosité des ripples augmente significativement l'angle de contact quelle que soit la microstructuration [Martínez-Calderon et al. 2016].	64
Figure 3.40: Photographies montrant une surface texturée de platine qui peut s'auto-nettoyer : au départ elle est recouverte de particules de poussière puis après avoir versé plusieurs gouttes d'eau, les particules sont évacuées de la surface inclinée de 8°. La surface est alors propre et sèche, en comparaison avec la surface non texturée recouverte d'eau et de poussières flottantes [Vorobyev & Guo 2015].....	65
Figure 3.41: Courbes d'évolution temporelle de la mouillabilité de surfaces texturées par mesures d'angle de contact : (a) évolution de l'angle de contact d'une surface d'acier inoxydable texturée avec un laser femtoseconde et courbe de croissance exponentielle associée [Kietzig et al. 2009].....	66
Figure 4.1: Modèle Tangerine, système laser à fibre dopée Ytterbium, développé par Amplitude Systèmes.....	71
Figure 4.2: Architecture du système laser basé sur l'amplification à dérive de fréquence [Lopez et al. 2013].....	72
Figure 4.3: (a) Architecture du module de doublage-triplage de fréquence associé au laser Tangerine, et (b) différents chemins optiques du faisceau au sein du module.	74
Figure 4.4: Plateforme de micro-usinage MUSE 3D, développée par la société Optec.....	74

Figure 4.5: Schéma simplifié de la plateforme de micro-usinage MUSE 3D, comprenant les deux sources laser à fibre nanoseconde (<i>SPI</i>) et femtoseconde (<i>Tangerine</i>), le module de doublage-triplage de fréquence (<i>SHG/THG</i>), un atténuateur (<i>AT</i>), des miroirs (<i>M</i>), un expandeur de faisceau (<i>BET</i>), la tête-scanner et la lentille de focalisation $f\theta$, et l'échantillon posé sur des platines de translation.....	75
Figure 4.6: Exemples d'échantillon de matériaux métalliques utilisés.	76
Figure 4.7: (a) Auto-corrélateur PulseCheck d' A·P·E pour mesurer la durée d'impulsion, (b) Montage de l'auto-corrélateur PulseCheck [A·P·E PulseCheck 2012].....	77
Figure 4.8: Signal d'auto-corrélation du train d'impulsions délivré par le laser à fibre Yb, mesuré avec l'auto-corrélateur PulseCheck.....	78
Figure 4.9: Profileur de faisceau NanoScan d'Ophir Photonics.	78
Figure 4.10: Caractérisation de la distribution énergétique du faisceau avec le dispositif NanoScan : (a) profil énergétique suivant les axes X et Y, distribution énergétique (b) 2D et (c) 3D. La mesure a été réalisée avec un faisceau IR sous la tête-scanner sans la lentille de focalisation, pour un facteur de grandissement $\gamma_G = 1$	79
Figure 4.11: Comparaison des différentes plages de fluences laser entre (a) notre laser à fibre Yb ($0,3 - 14,9 \text{ J/cm}^2$), et différentes sources laser femtoseconde de type Titane:Saphir, classées selon leur durée d'impulsion : (b) $50 \text{ fs} / 1 \text{ kHz} / 20\text{-}100 \text{ J/cm}^2$ [Fadeeva et al. 2011], (c) $65 \text{ fs} / 1 \text{ kHz} / 0,1\text{-}10 \text{ J/cm}^2$ [Vorobyev & Guo 2007a, 2015], (d) $85 \text{ fs} / 10 \text{ kHz} / 4\text{-}21 \text{ J/cm}^2$ [Ahmmed & Kietzig 2016], (e) $100 \text{ fs} / 1 \text{ kHz} / 3\text{-}10 \text{ J/cm}^2$ [Brown et al. 2012 ; Shen et al. 2004], (f) $130 \text{ fs} / 1\text{-}10 \text{ kHz} / 0,2\text{-}25 \text{ J/cm}^2$ [Bonse et al. 2012 ; Martínez-Calderon et al. 2016 ; Nayak et al. 2008 ; Nayak & Gupta 2010], (g) $150 \text{ fs} / 1 \text{ kHz} / 0,8\text{-}5,2 \text{ J/cm}^2$ [Kietzig et al. 2009] et (h) $200 \text{ fs} / 250 \text{ kHz} / 0,1\text{-}1,3 \text{ J/cm}^2$ [Groenendijk 2008 ; Groenendijk & Meijer 2005].....	80
Figure 4.12: Schéma de l'évolution de l'état de polarisation du faisceau laser le long du chemin optique dans la plateforme de micro-usinage. Le vecteur k représente le vecteur d'onde (direction de propagation du faisceau), le vecteur E le champ électrique (direction de la polarisation) et le vecteur H le champ magnétique.....	81
Figure 4.13: (a) Appareil de mesure d'angle de contact DSA25 de Krüss, (b) Schéma d'une mesure d'angle de contact par la méthode de la goutte posée.....	83
Figure 4.14: Mesure de l'hystérésis d'angle de contact, par mesure des angles d'avancée et de reculée au moment où la goutte d'eau posée commence à glisser sur la surface texturée inclinée.....	84
Figure 4.15: Photographies de rebond d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe, pour une hauteur de chute de $\sim 3 \text{ cm}$ et une vitesse d'impact de $0,38 \text{ m/s}$	85
Figure 4.16: Principe simplifié de fonctionnement de la spectrométrie EDS.....	86
Figure 4.17: Spectres EDS d'échantillons d'acier inoxydable 316L avant/après texturation laser, et un échantillon d'alliage de titane Ti-6Al-4V texturé.....	87
Figure 4.18: Principe simplifié de fonctionnement de la spectrométrie XPS.....	87
Figure 4.19: Spectres de balayage global obtenu par XPS d'un échantillon de titane texturé par laser : la différence de composition chimique provient d'un conditionnement différent des échantillons.....	88
Figure 5.1: Schéma de la répartition de l'énergie absorbée E_{abs} par le matériau en trois parties : énergie E_{abl} pour ablater le matériau, énergie thermique E_V dans la vapeur et énergie thermique résiduelle E_{th} , inspiré de [Bauer et al. 2015].	91
Figure 5.2: Géométrie du point source de chaleur Q , qui induit une conduction thermique en 3D dans le matériau selon une demi-sphère.....	92

- Figure 5.3: Evolution de la température en surface du matériau (acier inoxydable) pour deux énergies thermiques E_{th} de 0,1 et 1 μJ . Les lignes horizontales représentent la température de vaporisation T_{vap} et de fusion T_{fus} du matériau. Les double-flèches décrivent ce qui est considéré comme le temps de dissipation Δt_{th} de l'énergie thermique au sein du matériau. 93
- Figure 5.4: Evolution de la température en surface d'acier inoxydable, pour des énergies par impulsion E_{imp} allant de 1 à 150 μJ , afin de définir la durée de diffusion thermique Δt_{th} 94
- Figure 5.5: Durée de dissipation de l'énergie Δt_{th} en fonction de l'énergie incidente d'une impulsion E_{imp} , données grâce à la relation (5.5), et représentations des durées $\Delta t_{rép}$ entre impulsions pour différents taux de répétition $v_{rép}$ (flèches de droite)..... 96
- Figure 5.6: Evolution temporelle de l'augmentation de la température de la surface d'acier inoxydable, pour différents taux de répétition (50 et 250 kHz) et des énergies thermiques de 5 et 25 μJ . L'enveloppe inférieure (en pointillés) de chaque courbe d'évolution montre les différentes augmentations de la température. A 50 kHz, la température augmente sans dépasser la température de fusion, tandis que l'accumulation thermique est clairement visible pour la fréquence de 250 kHz. Courbes reproduites à partir de [Weber et al. 2014]. 97
- Figure 5.7: Mise en évidence de l'influence de la vitesse de balayage V_{scan} sur l'augmentation de la température résiduelle ΔT_{acc} en un spot de la surface du matériau. Plus cette vitesse est élevée ($V_{scan}^{(1)} > V_{scan}^{(3)}$), moins la durée d'irradiation du spot est longue ($\Delta t_{irr}^{(1)} < \Delta t_{irr}^{(3)}$), et moins le nombre d'impulsions cumulées sur ce spot est grand, et ainsi moins la température résiduelle est haute ($\Delta T_{acc}^{(1)} < \Delta T_{acc}^{(3)}$). 99
- Figure 5.8: Seuils d'énergie d'impulsion incidente E_{imp} en fonction du nombre d'impulsions N_{imp} cumulées sur un spot de la surface irradiée, pour différents taux de répétition. Ces valeurs d'énergies induisent une augmentation de la température résiduelle ΔT_{acc} qui tend vers la température de fusion de l'acier inoxydable. 99
- Figure 5.9: Mise en évidence de la durée de décroissance de la température en un spot, après irradiation par des trains d'impulsions laser correspondant à un nombre d'impulsions consécutives de 5, 10, 20, 50 et 100, à un taux de répétition de 250 kHz pour une énergie incidente de 6 μJ . L'intervalle de temps pour que la température revienne à sa valeur initiale croît avec un recouvrement croissant des impacts. 102
- Figure 5.10: Evolution de la température résiduelle ΔT_{acc} maximale en un spot de la surface, irradié pour un nombre d'impulsions compris entre 5 et 100, aux taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz..... 103
- Figure 5.11: Représentation graphique des différentes durées de décroissance de la température pour des nombres d'impulsions cumulées en un spot de 5, 10, 20, 50 et 100, et pour les taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz. 103
- Figure 5.12: Etapes successives du procédé d'usinage par ablations successives suivant un motif croisé perpendiculairement de lignes parallèles. 106
- Figure 5.13: Représentation géométrique de la surface à texturer par laser. 106
- Figure 5.14: Schéma de la réalisation des trajectoires du faisceau laser lors de la texturation avec le système expérimental utilisé. 107
- Figure 5.15: Schéma de mise en équation de l'intervalle de temps entre deux irradiations d'un point particulier de la surface texturée. 107
- Figure 5.16: Comparaison des valeurs d'intervalles de temps entre deux irradiations du point F de la surface et de la durée de décroissance de la température de la surface, pour des carrés de dimensions (a) 5 mm et (b) 0,5 mm en fonction du nombre d'impulsions consécutives en un spot, pour des taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz. 108

- Figure 6.1: Matrice d'impacts laser réalisés aux taux de répétition de 1, 5, 10 et 50 kHz, pour des fluences laser allant de 0,03 à 0,82 J/cm², mettant en évidence les différents seuils d'ablation pour chaque fréquence. Les croix rouges signifient qu'aucune modification topographique n'est observée. 113
- Figure 6.2: Vue détaillée d'un impact laser, mettant en évidence la présence de structures nanométriques auto-organisées de type *fine ripples* dans le cratère d'ablation..... 114
- Figure 6.3: Evolution du diamètre du cratère d'ablation avec un nombre croissant d'impulsions incidentes, pour les fluences de 0,16 et 0,27 J/cm², aux taux de répétition de 1, 5, 10 et 50 kHz..... 114
- Figure 6.4: Comparaison entre l'évolution du diamètre du cratère d'ablation (courbes de points) et les valeurs théoriques calculées du diamètre du cratère D_{crat} (courbes pleines) correspondant pour chaque taux de répétition, en fonction des seuils d'ablation $F_{seuil}(1)$ déterminés précédemment. 115
- Figure 6.5: Analyse de la répartition énergétique du faisceau laser utilisé grâce au dispositif NanoScan, dans les conditions d'utilisation de ces essais (grandissement d'un facteur 3 et focalisation avec la lentille de 100 mm de focale). 116
- Figure 6.6: Evolution de la profondeur du cratère d'ablation avec un nombre croissant d'impulsions incidentes, pour les fluences de 0,16 et 0,27 J/cm², aux taux de répétition de 1, 5, 10 et 50 kHz. Les courbes d'évolution suivent une courbe de tendance linéaire, dont le coefficient directeur permet d'estimer le taux de répétition pour chacune des fluences... 116
- Figure 6.7: Photographie de la zone de travail de la plateforme de micro-usinage, permettant d'illustrer le référentiel de l'échantillon considéré pour la suite des essais expérimentaux. 118
- Figure 6.8: Schémas de principe des différentes mesures réalisées au profilomètre 3D *InfiniteFocus* sur les rainures simples et rainures croisées perpendiculairement..... 119
- Figure 6.9: Evolution de la largeur des rainures simples et des rainures croisées en fonction du nombre d'impulsions incidentes N_{imp} , ce nombre étant lié au nombre de passages successifs du faisceau N_{pass} . L'usinage des rainures simples montre une homogénéité de l'ablation suivant les directions de balayage X et Y. En revanche dans le cas de l'usinage de rainures croisées, l'évolution de la largeur de la rainure suivant l'axe X est plus importante que suivant l'axe Y..... 120
- Figure 6.10: Evolution de la profondeur des rainures et du paramètre de rugosité R_{max} mesuré transversalement à la rainure, en fonction du nombre d'impulsions consécutives incidentes N_{imp} , dans le cas de l'usinage de rainures simples. Chacune des courbes suit une même tendance de croissance linéaire, montrant l'homogénéité de l'ablation suivant les directions d'usinage et une bonne relation entre le paramètre de rugosité R_{max} et la profondeur de la rainure obtenue..... 121
- Figure 6.11: Evolution de la profondeur des rainures et de la profondeur au niveau de l'intersection des trajectoires, en fonction du nombre d'impulsions consécutives incidentes N_{imp} , dans le cas de l'usinage de rainures croisées à 90°. Chacune des courbes suit une même tendance de croissance linéaire. Pour un nombre croissant d'impulsions, la profondeur atteinte à l'intersection des rainures est plus importante que la somme des profondeurs de chaque rainure..... 122
- Figure 6.12: Evolution des structures auto-organisées qui apparaissent dans la rainure usinée, pour différents nombres de passages du faisceau..... 122
- Figure 6.13: Evolution du paramètre de rugosité R_{max} mesuré dans la direction longitudinale à la rainure, en fonction du nombre d'impulsions consécutives incidentes. 123

- Figure 6.14: Schéma de principe de mesure au profilomètre 3D *InfiniteFocus* de largeur et d'espacement des micro-rainures suivant le profil d'acquisition de celles-ci. 124
- Figure 6.15: Evolution de la largeur et de l'espacement des rainures parallèles en fonction du nombre d'impulsions incidentes en un spot, ces dimensions étant mesurées à mi-hauteur du profil d'acquisition. 124
- Figure 6.16: Evolution de la profondeur des rainures parallèles en fonction du nombre d'impulsions incidentes en un spot. Les valeurs obtenues sont comparées avec celles obtenues avec les rainures simples. Des différences d'environ 1 μm maximum sont constatées entre 1 et 8 passages de faisceau (N_{imp} compris entre 20 et 140). Pour un nombre d'impulsions incidentes maximal de 175, les différentes valeurs de profondeur sont plus proches..... 125
- Figure 6.17: Schéma de principe des deux procédés d'usinage testés : dans le premier cas, le balayage commence par les trajectoires suivant l'axe X, et dans le second cela commence par les trajectoires suivant l'axe Y..... 126
- Figure 6.18: Schéma de principe des différentes mesures réalisées au profilomètre 3D *InfiniteFocus* sur les motifs de lignes croisées. Le profil n°1 permet de mesurer la hauteur totale H_{tot} des microstructures obtenues aux intersections des trajectoires, la différence ΔH_1 entre la surface non texturée et le sommet des micro-pics et la différence de hauteur ΔH_2 mesurée au niveau des zones où les trajectoires du faisceau ne se coupent pas. Le profil n°2 permet de mesurer la largeur et l'espacement des microstructures à mi-hauteur du profil d'acquisition. 126
- Figure 6.19: Evolution de la largeur et de l'espacement des microstructures obtenues en fonction du nombre d'impulsions incidentes en un spot, pour les deux procédés d'usinage sus-cités (cas n°1 premier balayage par rapport à X, et cas n°2 par rapport à Y)..... 127
- Figure 6.20: Evolution des différentes hauteurs mesurées H_{tot} , ΔH_1 et ΔH_2 , en fonction du nombre d'impulsions incidentes en un spot. La hauteur totale H_{tot} et la différence de hauteur ΔH_1 , entre la surface non texturée et le sommet des microstructures, ne présentent pas de différences selon la direction du premier balayage. En revanche la différence de hauteur ΔH_2 est beaucoup plus importante en commençant l'usinage suivant l'axe X. 128
- Figure 6.21: Image 2D au profilomètre montrant la présence de nanostructures auto-organisées de type *ripples* sur les flancs des microstructures obtenues, ainsi que l'apparition de micro-trous au niveau des intersections des trajectoires du faisceau..... 128
- Figure 6.22 : Images MEB de nanostructures de type *ripples*, obtenues avec un faisceau dont la polarisation est (a) linéaire et (b) supposée circulaire. 129
- Figure 6.23 : Analyses à l'AFM d'une surface texturée recouverte de *ripples* obtenus avec un faisceau polarisé linéairement, montrant l'existence de nodules nanométriques superposés à ces *ripples* : (a) vue 2D et (b) vue 3D. 130
- Figure 6.24 : Image MEB d'une surface d'acier inoxydable recouverte de microstructures auto-organisées de type *coarse ripples* orientés parallèlement à la direction de polarisation, sur lesquels se superposent des *fine ripples* perpendiculaires à la polarisation. 130
- Figure 6.25 : (a) Différentes couleurs structurales obtenues par diffraction de la lumière d'un scanner sur les nanoréseaux de *ripples*. (b) Mise en évidence d'effets colorés directionnels, sous deux directions d'observation différentes..... 131
- Figure 6.26 : Profil 1D de la FFT d'une image MEB de *ripples*, mettant en évidence la présence de deux harmoniques à environ 1 μm^{-1} et 2 μm^{-1} 131
- Figure 6.27 : (a) Images MEB de *ripples* avec différentes orientations de la lame demi-onde à 0°, 30° et 55°, montrant alors un réseau orienté à $\sim 90^\circ$, $\sim 45^\circ$ et $\sim 180^\circ$, et les différents spectres de FFT-2D associés. (b) Comparaison avec une image MEB et le spectre de *ripples* obtenus en polarisation circulaire, montrant une distribution plus circulaire des structures. 132

Figure 7.1: Vues MEB de la surface d'acier inoxydable 316L texturée, qualifié de surface de référence ($\lambda = 1030$ nm, $\tau_{imp} = 300$ fs, $\nu_{rép} = 50$ kHz, $F_0 \approx 1,1$ J/cm ² , $V_{scan} = 75$ mm/s, $h = 30$ μ m, 10 passes), présentant une topographie à double échelle de rugosité.....	138
Figure 7.2: Reconstructions 3D de la surface de référence à 50 kHz réalisées grâce (a) au profilomètre 3D <i>InfiniteFocus</i> d'Alicona, et (b) au microscope interférométrique Leitz-Linnik.	139
Figure 7.3: Principe de mesure de la hauteur, de la largeur et de l'espacement des microstructures, sur la reconstruction 3D de la surface de référence caractérisée au profilomètre 3D <i>InfiniteFocus</i> d'Alicona.....	140
Figure 7.4: Représentation schématique du calcul de fraction de surface solide ϕ_s dans le cas de la surface de référence.....	140
Figure 7.5: Caractérisation de la superhydrophobie de la surface de référence avec une gouttelette de 10 μ L d'eau déionisée, (a) déposée sur la surface pour une mesure d'angle de contact en statique et (b) en inclinant l'échantillon jusqu'à ce que la goutte glisse.....	141
Figure 7.6: Evolution des topographies de surface obtenues par irradiation d'acier inoxydable aux taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz.....	143
Figure 7.7: Evolution de la température en un spot de la surface d'acier inoxydable, dans les conditions d'irradiation de 17 impulsions par spot à une énergie de 6 μ J, pour les taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz : la température maximale atteinte par la surface ne dépasse pas la température de fusion du matériau pour 50, 100 et 250 kHz, mais pour 500 kHz la température résiduelle dépasse même la température de vaporisation.....	144
Figure 7.8: Caractérisations MEB des surfaces d'acier inoxydable texturées aux taux de répétition de 250 kHz (a-b) et 500 kHz (c-d). Les images de gauches correspondent aux surfaces texturées sans modification des conditions énergétiques d'irradiation ; celles de droite correspondent aux surfaces avec les paramètres d'irradiation adaptés.....	145
Figure 7.9: Matrice de surfaces texturées avec un faisceau UV, faisant apparaître une auto-organisation de la matière selon des réseaux nanométriques montrant une périodicité d'environ 250 nm.....	147
Figure 7.10: Spectres de la FFT-2D d'images MEB de <i>ripples</i> nanométriques obtenus en UV, montrant la présence d'une harmonique vers 4 μ m ⁻¹ , pour deux conditions d'irradiation différentes.....	148
Figure 7.11: Vue MEB des microstructures de forme carrée réalisées sur un échantillon d'acier inoxydable 316L avec le laser Tangerine triplé ($\lambda = 343$ nm, $\tau_{imp} = 300$ fs, $\nu_{rép} = 200$ kHz, $F_0 \approx 0,12$ J/cm ² , $V_{scan} = 310$ mm/s, 50 passes) [Hairaye et al. 2014].....	148
Figure 7.12: Comparaison entre la surface de référence texturée en IR à 50 kHz, et la surface réalisée en UV à iso-paramètres énergétiques.....	149
Figure 7.13: Ablation de lignes parallèles sur acier inoxydable, à une fluence de 0,45 J/cm ² , pour une vitesse de 75 mm/s et une distance interligne de 30 μ m : mise en évidence de la nécessité de modifier la stratégie d'usinage par la présence de surface non texturée entre les rainures ablatées.....	150
Figure 7.14: Nouvelle stratégie de micro-usinage de la surface avec un faisceau UV : au lieu de réaliser un simple motif croisé de lignes parallèles, espacées d'une distance h , il convient de programmer un motif croisé de « doubles lignes » parallèles, écartées d'un pas Δh	151
Figure 7.15: Comparaison entre (a) la surface de référence réalisée en IR, et (b) la surface usinée en UV avec les conditions opératoires suivantes : $\nu_{rép} = 50$ kHz, $F_0 \approx 0,45$ J/cm ² , $V_{scan} = 75$ mm/s, $h = 27,5$ μ m, $\Delta h = 7,5$ μ m et 50 passes.....	151

- Figure 8.1: Evolution temporelle de la mesure de l'angle de contact à la surface de référence ($\lambda = 1030$ nm, $\tau_{imp} = 300$ fs, $\nu_{rép} = 50$ kHz, $F_0 \approx 1,1$ J/cm², $V_{scan} = 75$ mm/s, $h = 30$ μ m et 10 passes). Juste après texturation laser, l'angle de contact chute de 75° à 50°, avant de croître selon une courbe sigmoïde jusqu'à atteindre une valeur de plus de 160°. 155
- Figure 8.2: Evolution temporelle de la mouillabilité des surfaces texturées à (a) 100, (b) 250 et (c) 500 kHz, en comparaison avec la courbe d'évolution de l'angle de contact de la surface de référence. La surface texturée à 100 kHz présente une valeur finale d'angle de contact quasi-égale à celle de la surface de référence, tandis que les angles de contact des surfaces texturées à 250 et 500 kHz atteignent tout juste la barre des 150°. 156
- Figure 8.3: Photographies du rebond d'une goutte sur la surface d'acier inoxydable non texturée, pour une hauteur de chute de ~ 2 cm, montrant l'ancrage de la goutte sur la surface..... 157
- Figure 8.4: Photographies du rebond d'une goutte sur la surface de référence à 50 kHz, pour des hauteurs de chute de (a) 2 cm, (b) 3 cm et (c) 4 cm. Pour chacune de ces hauteurs, la goutte ne s'ancre pas à la surface, montrant la stabilité du caractère superhydrophobe de la surface. 158
- Figure 8.5: Photographies de la séquence de rebonds d'une goutte lâchée d'une hauteur de 2 cm sur la surface texturée de référence. La goutte s'étale avant de subir deux rebonds puis de se stabiliser..... 158
- Figure 8.6: Photographies du rebond d'une goutte sur la surface texturée à 100 kHz, pour des hauteurs de chute de 2 cm et 3 cm. Pour la première hauteur, la goutte ne s'ancre pas et présente un rebond similaire à la surface de référence ; mais pour la seconde hauteur de chute la goutte s'ancre dans la surface. 159
- Figure 8.7: Photographies du rebond d'une goutte sur les surfaces texturées à 250 et 500 kHz, pour une hauteur de chute de 2 cm, montrant l'ancrage des gouttes sur chaque surface.. 159
- Figure 8.8: Spectres EDS de la surface de référence texturée à 50 kHz, pour différents emplacements d'analyse, au sommet (courbe rouge) et dans le fond de la microstructuration (courbe jaune). Ces spectres sont comparés avec celui de la surface d'acier inoxydable non texturée (courbe bleue). Ces différents spectres ont été normalisés sur l'énergie du fer. . 160
- Figure 8.9: Spectres EDS présentant les différents éléments chimiques en présence sur les surfaces texturées à 50, 100, 250 et 500 kHz, en comparaison avec la composition chimique de la surface non texturée : l'élément oxygène est clairement présent sur chacune des surfaces texturées, signifiant la présence d'oxyde métallique..... 161
- Figure 8.10: Spectres de balayage global obtenu par XPS d'échantillons de titane texturés par laser et stockés dans des environnements différents : le disque de gauche tout juste hydrophobe (*H*) a été laissé à l'air libre, tandis que celui de droite superhydrophobe (*SH*) a été placé dans un sachet de polyéthylène. 161
- Figure 8.11: Spectres XPS ciblés sur les énergies particulières du carbone « C 1s » et de l'oxygène « O 1s » pour les surfaces texturées hydrophobe (*H*) et superhydrophobes (*SH*). Les courbes de différence des spectres montrent que la concentration de carbone est plus importante sur la surface *SH*, et que la concentration d'oxygène est plus élevée sur la surface *H*. 162

Liste des tableaux

Table 4.1: Valeurs des fluences maximales pouvant être atteintes dans la plateforme de micro-usinage.....	79
Table 4.2: Caractéristiques du laser à fibre Yb, comparées à celles d'un laser Titane:Saphir [Ahmmed & Kietzig 2016 ; Bonse et al. 2012 ; Brown et al. 2012 ; Fadeeva et al. 2011 ; Groenendijk 2008 ; Groenendijk & Meijer 2005 ; Kietzig et al. 2009 ; Martínez-Calderon et al. 2016 ; Nayak et al. 2008 ; Nayak & Gupta 2010 ; Shen et al. 2004 ; Vorobyev & Guo 2007a, 2015].....	80
Table 4.3: Comparaison des différentes méthodes de calcul utilisées par l'appareil de mesure d'angle de contact.....	83
Table 5.1: Ecart temporel entre impulsions laser pour différents taux de répétition couramment utilisés en traitement laser.....	95
Table 5.2 : Valeurs de fluences laser atteintes en surface du matériau, pour les taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz, en fonction de l'énergie incidente des impulsions participant à l'élévation en température du matériau.....	101
Table 5.3: Profondeurs ablatées en un spot sur acier inoxydable, pour les taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz et des énergies incidentes induisant une ablation en régime « doux ».	104
Table 5.4: Diamètres moyens du cratère d'ablation pour des taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz, pour un nombre d'impulsions consécutives en un spot N_{imp} égal à 5, 10, 20, 50 et 100.....	105
Table 6.1: Seuils d'apparition du premier impact sur la surface d'acier inoxydable, pour les taux de répétition de 1, 5, 10 et 50 kHz. La précision du capteur de mesure de puissance est donnée à 3% sur la valeur lue.....	113
Table 7.1: Récapitulatif des différentes dimensions des structures à double échelle créées à la surface de référence à 50 kHz, par ablations successives en IR, mesurées avec le profilomètre 3D d'Alicona et avec le microscope interférométrique Leitz-Linnik.....	139
Table 7.2: Récapitulatif des différentes dimensions des structures à double échelle, réalisées aux taux de répétition de 50, 100, 250 et 500 kHz.....	143
Table 7.3: Plages de paramètres énergétiques appliqués à la surface d'acier inoxydable à 250 et 500 kHz.....	145
Table 7.4: Mesures au profilomètre 3D des microstructures réalisées en ajustant les conditions opératoires pour les taux de répétition de 250 et 500 kHz, en comparaison avec les dimensions des structures de la surface de référence.....	146
Table 7.5: Comparaison des dimensions des microstructures de la surface usinée en UV avec celles de la surface de référence en IR, caractérisées grâce au profilomètre 3D d'Alicona.....	152

Annexes

Annexe 1 – Caractérisation de la durée d’impulsions laser femtoseconde.....	194
Annexe 2 - Caractérisation de la répartition énergétique d’un faisceau laser.....	196
Annexe 3 – Caractérisation de la polarisation	200
Annexe 4 – Caractérisation topographique des surfaces	203

Annexe 1 – Caractérisation de la durée d’impulsions laser femtoseconde

La durée d’une impulsion est liée à la largeur à mi-hauteur du spectre de l’impulsion, soit son profil d’intensité, par la relation suivante :

$$\tau_{imp} \times \Delta\nu = K \quad (\text{A1.1})$$

avec τ_{imp} la durée de l’impulsion, $\Delta\nu$ la largeur spectrale de celle-ci et K une constante caractéristique du profil d’intensité.

Les profils d’intensité d’impulsion avec lesquels nous travaillons le plus souvent sont le profil gaussien et le profil en sécante hyperbolique (*sech*²). Le tableau suivant regroupe les valeurs de ce facteur K en fonction de la forme de l’impulsion [Rullière 2005].

<i>Profil d’intensité de l’impulsion</i>	<i>Facteur K</i>
Gaussien	0,441
Sécante hyperbolique (<i>sech</i> ²)	0,315

Table A1.1: Valeurs du facteur K reliant la durée d’impulsion avec la largeur à mi-hauteur du spectre en fonction des différents profils d’intensité de l’impulsion.

Aujourd’hui il n’existe pas de détecteur assez rapide pour mesurer directement le profil d’intensité de l’impulsion, et donc d’obtenir la durée de celle-ci. En effet, les temps de réponse les plus courts des détecteurs sont de l’ordre de quelques picosecondes, alors que nous souhaitons mesurer des durées de plusieurs femtosecondes. Toutefois, il existe des solutions pour mesurer de telles durées, et notamment la méthode d’auto-corrélation.

Cette méthode est basée sur l’étude du signal d’auto-corrélation obtenu entre deux impulsions décalées d’un certain écart temporel τ . Pour obtenir ce délai, on utilise le principe de l’interféromètre de Michelson (Fig. A1.1). Il consiste à diviser en deux le faisceau laser en entrée du dispositif, à ajouter un décalage de phase δ dans une des deux branches de l’interféromètre pour simuler l’écart temporel τ . Ces deux grandeurs sont liées par la relation : $\delta = c \times \tau$ avec c la vitesse de la lumière dans le vide. Finalement, les faisceaux sont recombinaés et vont alors interférer pour créer une figure de franges d’interférences, pour finir par se focaliser dans un cristal non-linéaire (NL) en BBO (bêta-borate de baryum).

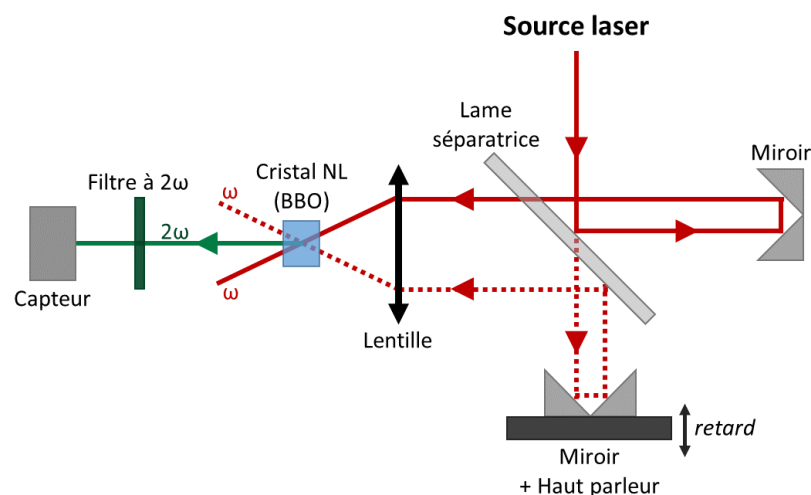


Figure A1.1: Montage d'un auto-corrélateur pour la mesure de durée d'une impulsion laser ultrabrève.

Le détecteur va enregistrer le signal doublé d'auto-corrélation obtenu entre les impulsions décalées temporellement du délai τ . Pour un délai nul, les deux impulsions se recouvriront totalement et le signal obtenu sera maximal ; pour un délai croissant, les impulsions se recouvriront de moins en moins et le signal d'auto-corrélation diminuera (Fig. A1.2).

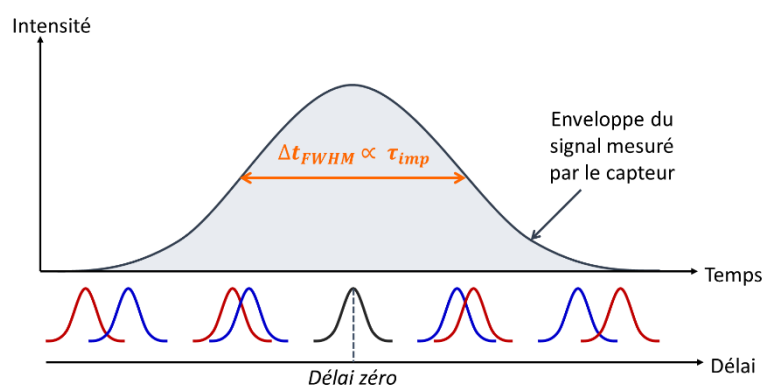


Figure A1.2: Illustration du signal d'auto-corrélation obtenu.

Il sera alors possible de retrouver la durée d'impulsion τ_{imp} grâce à la largeur à mi-hauteur Δt de la fonction d'auto corrélation : $\tau_{imp} = C \times \Delta t$. En fonction de la forme de l'impulsion, le coefficient C vaut [Diels et al. 1985] :

Forme de l'impulsion	Facteur C
Gaussien	$\sqrt{2} \approx 1,414$
Sécante hyperbolique carrée (sech^2)	1,543

Table A1.2: Valeurs du facteur d'auto-corrélation C pour calculer la durée d'impulsion, en fonction de différents profils d'intensité de l'impulsion.

Annexe 2 - Caractérisation de la répartition énergétique d'un faisceau laser

Principe de mesure de la répartition énergétique par profileur de faisceau

Avec un profileur de faisceau, il existe différentes techniques de mesurer la distribution énergétique du faisceau et de la tache focale : l'analyse avec une lame de couteau (knife-edge) et la technique de la fente mobile (moving-slit). Pour chacune de ces méthodes, comme le montre la figure suivante, l'ouverture (lame ou fente mobile) est entre le faisceau et un capteur à large zone de détection. Le signal de sortie du détecteur est proportionnel au profil d'intensité du faisceau au moment où l'ouverture balaie le faisceau [URL NanoScan].

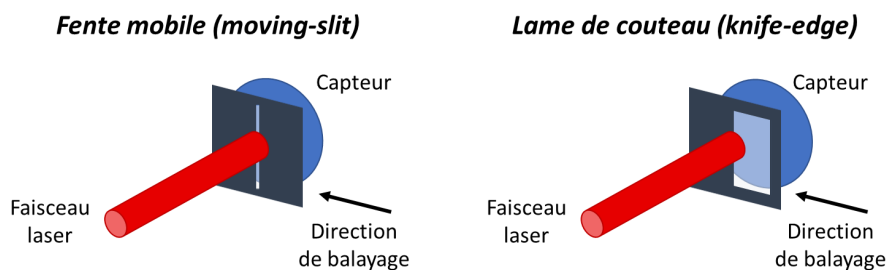


Figure A2.1: Illustration du principe de mesure de faisceau par profileur de faisceau.

Le dispositif NanoScan utilise la méthode de fente mobile. Le déplacement de cette dernière est perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau. Le profil d'intensité du faisceau est acquis dans la direction perpendiculaire à l'ouverture de la fente. Ainsi, en utilisant de multiples ouvertures orientées suivant différents angles, il est possible d'obtenir une information complète sur le profil du faisceau.

Dans la configuration du NanoScan, deux fentes orientées à 90° l'une par rapport à l'autre permettent de mesurer deux profils orthogonaux à chaque balayage (Fig. A2.2). Elles sont placées sur un tambour rotatif qui permet de déplacer la fente à travers le faisceau laser. Ainsi nous pouvons obtenir une représentation de la distribution énergétique du faisceau.

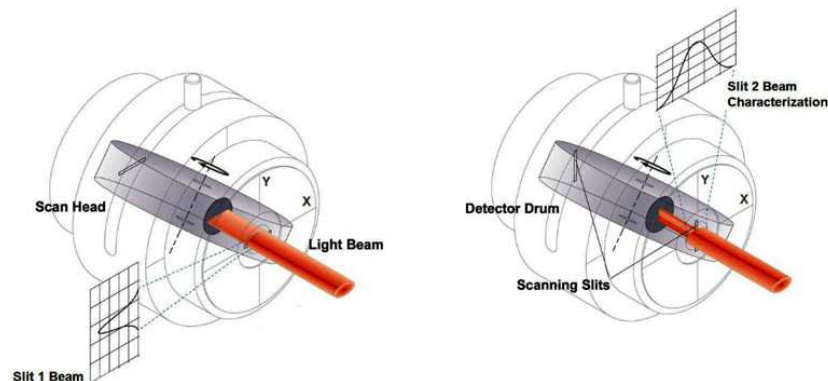


Figure A2.2: Schéma de la configuration du NanoScan avec deux fentes mobiles orthogonales [URL NanoScan].

Caractérisations du faisceau émis par le laser à fibre Yb

Les caractérisations de faisceau peuvent être réalisées en zone laser et en zone process, pour le faisceau naturel en IR, mais également doublé ou triplé, focalisé ou non. La plage de mesures du diamètre de faisceau par le capteur (PYRO/9/5/Cu5) donnée par le constructeur à $1/e^2$ est comprise entre 20 μm et 6 mm [URL NanoScan].

En IR, le faisceau naturel a un diamètre de 2 mm. Il est possible de l'agrandir grâce à l'expandeur de faisceau jusqu'à un facteur de grandissement γ_G égal à 5. Au-delà de cette valeur, le diamètre du faisceau sera supérieur à 10 mm, et l'ouverture des différentes optiques est limitée à 10 mm. Ensuite, le faisceau laser est focalisé au niveau de l'échantillon par une lentille f-theta de longueur focale L_{foc} de 100 mm.

On prend en compte également ces différents paramètres de la source laser :

- Longueur d'onde centrale : $\lambda_0 = 1030$ nm
- Qualité de faisceau : $M^2 < 1,2$
- Diamètre de faisceau en sortie de source : $D_{faisc} = 2$ mm

L'équation suivante permet de calculer la valeur du diamètre du spot laser focalisé grâce à la lentille de focale 100 mm.

$$D_{foc} = \frac{4 \lambda_0 L_{foc} M^2}{\pi D_{faisc} \gamma_G} = 2 w_0. \quad (\text{A1.2})$$

Le tableau suivant récapitule les différentes plages de dimensions théoriques du diamètre de faisceau en IR que l'on est supposé pouvoir obtenir, pour un grandissement de faisceau de 1 à 5.

Grandissement (γ_G)	Diamètre en sortie d'expandeur ($D_{faisc} \gamma_G$)	Diamètre focalisé sur la cible (D_{foc})
× 1	2 mm	78,7 μm
× 2	4 mm	39,3 μm
× 3	6 mm	26,2 μm
× 4	8 mm	19,7 μm
× 5	10 mm	15,7 μm

Table A2.1: Valeurs de diamètre du faisceau laser IR pour différents grandissements, en sortie de l'expandeur de faisceau (non focalisé) et au niveau de l'échantillon après la tête scanner (focalisé).

Autrement dit, avec la plage de mesures du capteur du dispositif NanoScan, il sera possible de mesurer le diamètre du faisceau naturel agrandi jusqu'à un facteur γ_G égal à 3, et en faisceau focalisé théorique jusqu'à $\gamma_G = 3$. Pour un grandissement de 4, le diamètre du faisceau focalisé arrive en limite de détection du capteur.

Expérimentalement, voici les différentes valeurs de diamètre de faisceau mesurées, ainsi que les distributions énergétiques en 2D et 3D, pour le faisceau laser non focalisé et focalisé (Tables A2.2 et A2.3).

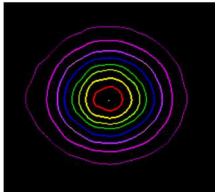
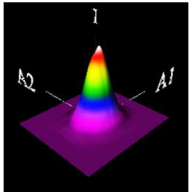
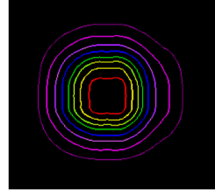
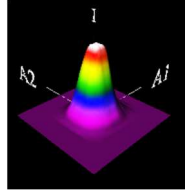
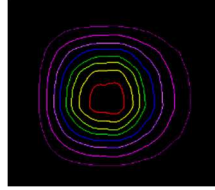
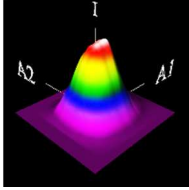
Faisceau non focalisé (D_{faisc})	Valeur théorique du diamètre	Valeur mesurée du diamètre	Distribution énergétique 2D	Distribution énergétique 3D
$\gamma_G = 1$ ($\times 1$)	2 mm	/x : 2,32 mm /y : 2,08 mm		
$\gamma_G = 2$ ($\times 2$)	4 mm	/x : 4,18 mm /y : 3,91 mm		
$\gamma_G = 3$ ($\times 3$)	6 mm	/x : 5,83 mm /y : 5,50 mm		

Table A2.2: Mesures du diamètre du faisceau IR non focalisé (sous la tête-scanner, sans la lentille de focalisation), pour les différents grandissements de faisceau γ_G .

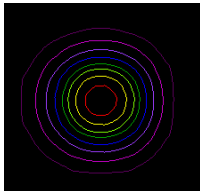
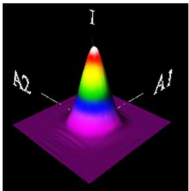
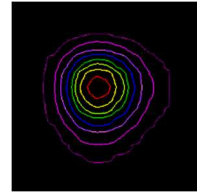
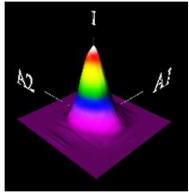
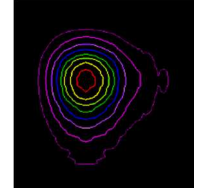
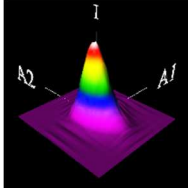
Faisceau focalisé (D_{foc})	Valeur théorique du diamètre	Valeur mesurée du diamètre	Distribution énergétique 2D	Distribution énergétique 3D
$\gamma_G = 1$ ($\times 1$)	78,7 μm	/x : 79,3 μm /y : 76,0 μm		
$\gamma_G = 2$ ($\times 2$)	39,3 μm	/x : 40,0 μm /y : 40,8 μm		
$\gamma_G = 3$ ($\times 3$)	26,2 μm	/x : 31,3 μm /y : 34,1 μm		

Table A2.3: Mesures du diamètre du faisceau IR focalisé (avec la lentille de focalisation de 100 mm de focale), pour les différents grandissements de faisceau γ_G .

Les résultats de mesure de la répartition énergétique du faisceau montrent que lorsque le faisceau n'est pas agrandi par l'expandeur de faisceau ($\gamma_G = 1$), il est bien circulaire qu'il soit focalisé ou non par la lentille f-theta.

En sortie de l'expandeur de faisceau, à partir d'un facteur de grandissement de 2, on remarque que le centre du faisceau présente une circularité moins marquée que pour $\gamma_G = 1$. Cela semble avoir une légère répercussion sur la répartition énergétique du faisceau au point de focalisation. En effet, pour les grandissements de 2 et 3, le faisceau présente une légère ellipticité, qui s'observe avec les dimensions du profil en X et Y et la répartition énergétique 2D.

Pour finir, les dimensions du diamètre focalisé pour $\gamma_G = 3$ diffèrent d'environ 25% par rapport à la valeur théorique. Cela est certainement dû à la calibration des différentes lentilles motorisées dans l'expandeur de faisceau. Toutefois, la valeur de 30 μm pour la mesure de diamètre semble être la limite qu'atteint le capteur. C'est pourquoi un ajustement de la position des lentilles de l'expandeur de faisceau est compliqué.

La table suivante répertorie les différentes plages de valeurs de fluence laser que l'on peut trouver avec l'autre type de laser femtoseconde, couramment utilisé dans la littérature pour les procédés laser de modification de surface, les systèmes laser de type Titane:Saphir.

Références	Durée d'impulsion	Taux de répétition	Energie par impulsion	Fluences de travail
[Fadeeva et al. 2011]	50 fs	1 kHz	1 mJ	20 – 100 J/cm ²
[Vorobyev & Guo 2007a, 2015]	65 fs	1 kHz	0,2 – 1 mJ	0,1 – 10 J/cm ²
[Ahmmed & Kietzig 2016]	85 fs	10 kHz	0,08 mJ	4 – 21 J/cm ²
[Brown et al. 2012 ; Shen et al. 2004]	100 fs	1 kHz	0,06 – 1 mJ	3 – 10 J/cm ²
[Bonse et al. 2012 ; Martínez-Calderon et al. 2016 ; Nayak et al. 2008 ; Nayak & Gupta 2010]	130 fs	1 – 10 kHz	0,01 – 1,1 mJ	0,2 - 25 J/cm ²
[Kietzig et al. 2009]	150 fs	1 kHz	0,006 – 0,04 mJ	0,8 – 5,2 J/cm ²
[Groenendijk 2008 ; Groenendijk & Meijer 2005]	200 fs	250 kHz	0,004 mJ	0,1 – 1,3 J/cm ²

Table A2.4: Liste des performances en termes de fluences laser des systèmes Titane:Saphir utilisés dans la littérature.

Annexe 3 – Caractérisation de la polarisation

Etat de polarisation

En optique ondulatoire, le champ électrique \vec{E} et le champ magnétique \vec{H} d'une onde électromagnétique oscillent simultanément. La polarisation de la lumière décrit l'oscillation du vecteur champ électrique par rapport à la direction de propagation de l'onde [Henry 1982].

Pour la majorité des sources lumineuses, le champ électrique s'oriente aléatoirement et varie autour de la direction de propagation. Ces sources sont appelées sources de lumière naturelle. Contrairement à celles-ci, certains lasers émettent une lumière dont le champ \vec{E} oscille selon des directions privilégiées : le faisceau est alors polarisé.

Le champ \vec{E} peut osciller dans une seule direction, la polarisation est alors rectiligne ; ou il peut tourner autour de l'axe de propagation et la polarisation est dite circulaire ou elliptique (Fig. A3.1).

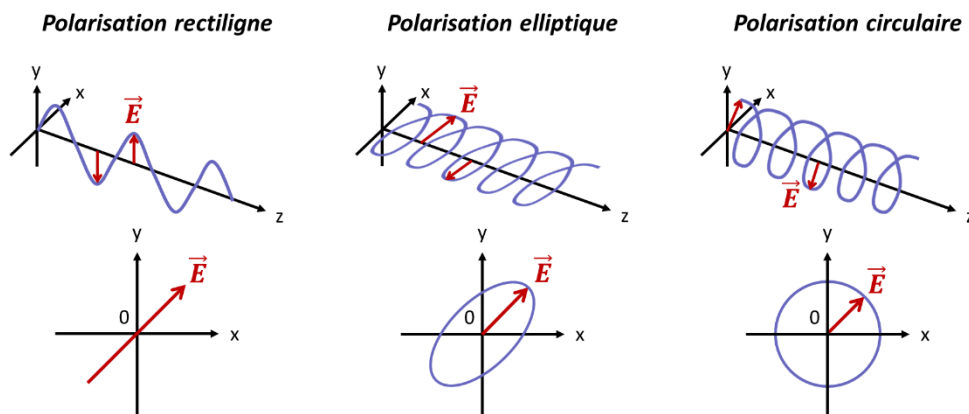


Figure A3.1: Différentes formes de polarisation d'une onde lumineuse polarisée.

Modification de l'état de polarisation par lames d'onde

Il est possible d'utiliser différentes lames d'onde, ou lames à retard, le long du chemin optique du faisceau afin de modifier l'état de polarisation du faisceau. Ce sont des lames à faces parallèles, constituées dans un matériau biréfringent, qui présente la particularité d'avoir un axe privilégié appelé axe optique. En traversant ces lames, l'onde incidente va se décomposer en une composante ordinaire (polarisation perpendiculaire à l'axe optique) et en une composante extraordinaire (polarisation parallèle à l'axe optique). Ces deux composantes ne vont pas se propager à la même vitesse dans la lame : l'une va sortir en retard par rapport à l'autre, d'où le nom de lame à retard.

Lorsque l'onde incidente est polarisée suivant l'axe optique de la lame d'onde (ou perpendiculairement), elle va se propager à travers cette lame sans être modifiée. Dans le cas contraire, les deux composantes de la polarisation de l'onde incidente vont être déphasées. En fonction de ce déphasage, on aura alors des lames à retard particulières.

La lame demi-onde, utilisée avec une polarisation incidente linéaire, crée un déphasage $\varphi = \pi$ ce qui correspond à une différence de marche de $\lambda/2$. La polarisation de l'onde sortante sera également linéaire, mais symétrique à la polarisation incidente par rapport à l'axe optique de la lame $\lambda/2$. Ainsi, si l'angle entre la polarisation incidente et l'axe optique de la lame est α , la polarisation de l'onde sortante aura tourné de 2α .

La lame quart d'onde crée un déphasage de $\varphi = \pi/2$, ce qui correspond à une différence de marche de $\lambda/4$, d'où le nom de quart d'onde. Elle permet de transformer une polarisation rectiligne en une polarisation circulaire, et inversement.

Méthode de caractérisation de l'état de polarisation

La caractérisation de l'état de polarisation du faisceau laser dans la machine de micro-usinage se fera par une méthode quantitative de mesure de puissance en sortie d'un polariseur. Un polariseur est un élément optique qui permet de sélectionner une direction préférentielle de polarisation d'une onde lumineuse incidente. Pour notre analyse, nous utilisons un prisme polarisant par séparation de faisceau, de type prisme de Glan-Taylor.

Ce prisme polarisant est constitué de deux prismes biréfringents séparés par une lame d'air. Dans un matériau biréfringent, la lumière se propage de façon anisotrope et donc l'indice de réfraction change en fonction de la direction de polarisation. Le rayon lumineux incident sera alors séparé en deux rayons de polarisations orthogonales. Une des deux composantes de la polarisation subira une réflexion totale interne, tandis que l'autre sera transmise (Fig. A3.2) [URL Polarizer].

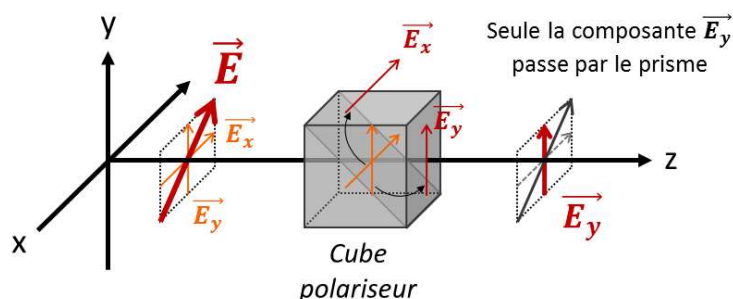


Figure A3.2: Principe du polariseur à séparation de faisceau par prisme de Glan-Taylor.

Ce prisme de Glan-Taylor est monté sur un système rotatif, et placé devant un calorimètre pour mesurer la puissance transmise.

Pour un faisceau polarisé linéairement, l'ensemble des mesures de puissance doit présenter un maximum et deux extinctions totales du signal, sur une plage de rotation du prisme de 0 à 180°. Pour un faisceau polarisé circulairement, la puissance transmise sera toujours égale, quelle que soit l'orientation du prisme. En cas de polarisation elliptique, on observera un maximum de puissance transmise et deux minima, mais sans aller jusqu'à l'extinction. La figure ci-dessous détaille les différents cas de figures présentés précédemment.

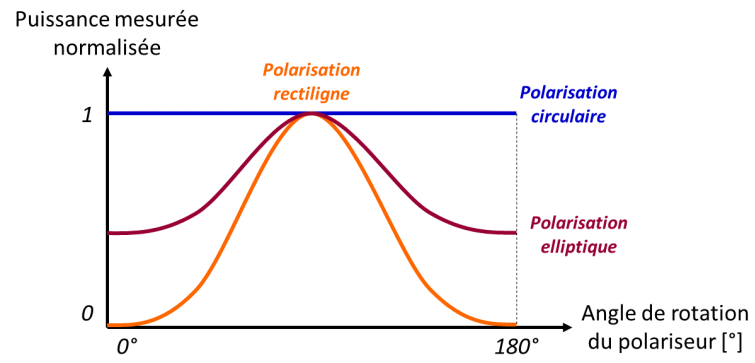


Figure A3.3: Caractérisation quantitative de l'état de polarisation d'un faisceau laser par mesure de puissance moyenne.

Annexe 4 – Caractérisation topographique des surfaces

Profilomètre 3D InfiniteFocus

Le profilomètre 3D InfiniteFocus de la société Alicona, disponible à IREPA LASER, est utilisé pour des mesures de rugosité des surfaces et pour le dimensionnement des microstructures créées par texturation laser. C'est un système de mesure 3D sans contact destiné à mesurer l'état de surface et la forme de pièces. Il permet de mesurer la rugosité (R_a , R_q ,...) sur un profil de la surface, selon la norme ISO 4287/88 [URL InfiniteFocus]. Cet appareil sert également à obtenir une vue macroscopique des échantillons et à dimensionner aisément tous types de microstructures.



Figure A4.1: Profilomètre 3D InfiniteFocus d'Alicona.

Cet appareil de caractérisation fonctionne sur le principe de Variation Focale en lumière blanche, qui combine un système optique ayant une profondeur de champ assez limitée et un balayage vertical. L'échantillon est éclairé par une lumière modulée transmise par le système optique et focalisé sur l'échantillon. La lumière est ensuite réfléchiée par l'échantillon et renvoyée coaxialement sur un capteur numérique à l'intérieur de l'objectif. La distance entre l'échantillon et l'objectif varie progressivement, et la surface est reconstruite par mesure de variation de focalisation. Sa résolution latérale est de $0,5 \mu\text{m}$ et sa résolution verticale peut atteindre les 10 nm .

Microscope interférométrique en lumière blanche

Le microscope Leitz-Linnik est un système de microscopie interférométrique développé à ICube, basé sur l'interférométrie en lumière blanche.

Son principe repose sur l'interféromètre de Michelson. Le faisceau collimaté de la source de lumière blanche est séparé en deux par un cube séparateur : un faisceau de référence et un faisceau objet. Ces deux faisceaux sont focalisés, respectivement sur un miroir de renvoi et sur l'échantillon à mesurer, par deux objectifs identiques de grossissement $\times 50$ et d'ouverture numérique de $0,85$. L'échantillon est placé sur un actionneur piézoélectrique qui permet de balayer l'échantillon suivant l'axe Z. La lumière réfléchiée à partir de chaque faisceau est ensuite recombinaisonnée par le cube et transmise à une caméra Photonfocus MV1-D2048-96-G2 (2048x2048 pixels). La mesure repose sur l'analyse des franges d'interférence de la recombinaison de ces faisceaux. Par traitement numérique de ces franges et différents algorithmes de reconstruction, il est possible de reconstruire en 3D la surface étudiée [Leong-Hoi et al. 2016].

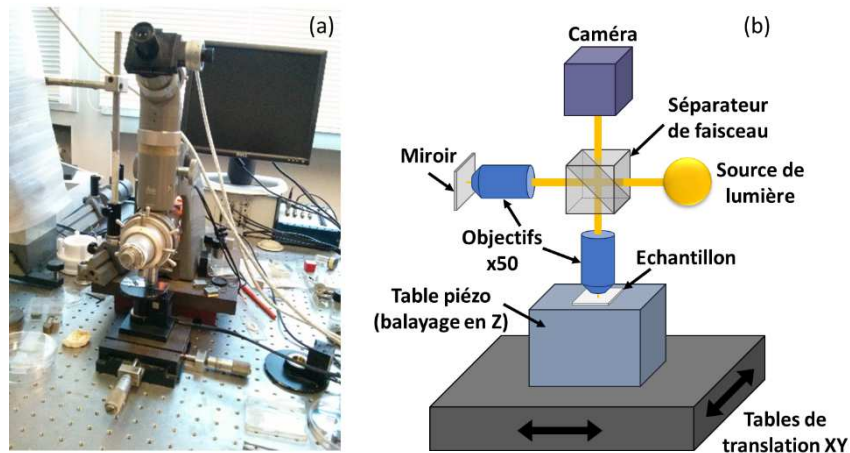


Figure A4.2: (a) Dispositif disponible à ICube et (b) schéma du microscope interférométrique Leitz-Linnik, décrit dans [Leong-Hoi et al. 2016].

Ce dispositif possède une résolution latérale de $0,43 \mu\text{m}$ en lumière blanche et une résolution verticale comprise entre 1 et 15 nm, en fonction de l'algorithme utilisé et de la nature de la surface à mesurer.

Les analyses faites avec ce microscope montrent plus finement les nanostructures qui sont obtenues, et permettent de mesurer avec une bonne précision les micro- et nanostructures, complétant et validant ainsi certaines mesures obtenues avec le profilomètre 3D.

Microscope à Force Atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) est un microscope à champ proche. Son principe est basé sur l'interaction entre la surface de l'échantillon à analyser et une pointe nanométrique d'une sonde, fixée sous un micro-levier [Bortoluzzi & Bassez 2011].

La sonde est le plus souvent en silicium, de différentes tailles en fonction de l'échantillon, et de forme arrondie ou en pyramide. Le levier, également fabriqué en silicium, est souple et se déforme selon les forces qui lui sont appliquées par l'échantillon. Ce sont des forces de type interactions de Van der Waals ou forces électrostatiques, donc des forces de faible intensité.

Un rayon laser est envoyé sur l'extrémité du levier et réfléchi vers un capteur de type photodiode qui va détecter les mouvements de ce levier. Grâce à un système de balayage, le support de l'échantillon est déplacé suivant les directions X et Y, permettant de balayer la surface. Il permet d'ajuster également la position verticale de l'échantillon, afin de maintenir les forces entre la pointe et l'échantillon constantes au cours de la mesure. La pointe balaye donc la surface de l'échantillon, et l'enregistrement des variations du levier donnera alors une image tridimensionnelle de la topographie de l'échantillon.

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes : le mode contact, le mode intermittent ou *tapping*, et le mode sans contact. L'AFM que nous avons à notre disposition utilise le mode sans contact.

Dans ce mode de mesure, une distance de 5 à 15 nm est fixée entre la pointe et l'échantillon. Une force répulsive est créée entre la pointe et la surface. L'interaction entre ces deux éléments est maintenue constante en modifiant la hauteur de l'échantillon grâce au système de balayage. La

variation de la hauteur est alors enregistrée et donne ainsi la hauteur de l'échantillon à cet endroit précis.

Le microscope à force atomique que nous utilisons est le XE-70 de Park Systems disponible à ICube. Il est placé dans une enceinte acoustique pour être utilisé en mode sans contact. Sa pointe de 2 nm de dimension permet de balayer une surface de 25x25 μm pour 256x256 pixels, avec une résolution latérale de 0,1 μm . L'AFM est l'appareil de mesure le plus approprié pour la visualisation et le dimensionnement de nanostructures. Mais lorsque la rugosité est trop importante ou que les structures deviennent micrométriques, il n'est plus adapté.



Figure A4.3: Microscope à force atomique XE-70 de Park Systems.

Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Enfin, dans le but d'obtenir des images de surface au relief très parlant avec une grande profondeur de champ, des caractérisations d'échantillons texturés ont été réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) JSM-67000F de JEOL [Faerber 2004], sur le site de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide dit ordinaire, de 10^{-5} à 10^{-6} mbar. Les échantillons peuvent être massifs, de dimensions allant de quelques micromètres à une dizaine de centimètres. Ils doivent supporter le vide de la chambre sans le polluer et être conducteurs ou alors être métallisés avec de l'or pour le devenir.

Le MEB est constitué d'une source d'électrons focalisé par un jeu de plusieurs lentilles sur l'échantillon en un spot très petit de 1,5 à 20 nm. Ce faisceau est ensuite déplacé par un jeu de bobines de déflection, ce qui permet de balayer la surface de l'échantillon : ceci forme donc la sonde. Un détecteur récupère ensuite le signal induit par cette sonde pour en former une image reconstituée, qui est une cartographie de l'intensité de ce signal.

Sous l'impact du faisceau d'électrons à la surface, il y aura principalement de la rétrodiffusion des électrons du faisceau incident, de l'émission d'électrons secondaires qui proviennent des couches externes des atomes de la surface de l'échantillon, et de l'émission de rayons X.

Les électrons secondaires proviennent des couches externes des atomes de la surface de l'échantillon. Leur intensité dépend de la topographie de la surface. Les électrons rétrodiffusés

proviennent d'un volume plus important et donnent un signal dont l'intensité est fonction de la composition de l'échantillon. A un signal intense (blanc) correspond un élément lourd et un à signal faible (noir) un élément léger.

Le détecteur de base du MEB récupère un mélange en proportions variables d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. Ces proportions dépendent de l'énergie primaire des électrons, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau et du matériau observé.

L'avantage du MEB est la haute résolution latérale qu'il peut atteindre : de 2,2 nm jusqu'à 1,0 nm, en fonction de l'énergie primaire des électrons utilisés.



Figure A4.4: MEB JSM-67000F de JEOL.

Il est également possible de faire de l'analyse dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) afin de déterminer localement les éléments en présence et donc d'accéder à la composition chimique de l'échantillon.

Production scientifique

Articles dans des revues internationales avec comité de lecture

- C. Hairaye, F. Mermet, T. Engel, P. C. Montgomery, and J. Fontaine, "Functionalization of surfaces by ultrafast laser micro/nano structuring," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 558, p. 012063, Dec. 2014. (SNIP : 0.247, SJR : 0.211)
- V. Hisler, H. Jendoubi, C. Hairaye, L. Vonna, V. Le Houérou, F. Mermet, M. Nardin, and H. Haidara, "Tensiometric Characterization of Superhydrophobic Surfaces As Compared to the Sessile and Bouncing Drop Methods," *Langmuir*, vol. 32, no. 31, pp. 7765–7773, Aug. 2016. (SNIP : 1.271, SJR : 1.750)

Communications internationales avec actes

- C. Hairaye, F. Mermet, T. Engel, P.C. Montgomery, and J. Fontaine, "Functionalization of surfaces by ultrafast laser micro/nano structuring," poster presentation in *18th International School on Condensed Matter Physics (ISCMP), Challenges of Nanoscale Science: Theory, Materials, Applications*, Varna, Bulgaria, September 2014.
- C. Hairaye, T. Engel, M. Flury, F. Mermet, and J. Fontaine, "Characterization of self-organized surface structures induced by ultrashort laser pulses," poster presentation in *E-MRS Spring Meeting 2015, Symposium CC: Laser and plasma processing for advanced applications in material science*, European Materials Research Society (Eds.), Lille, France, May 2015.
- C. Hairaye, T. Engel, F. Mermet, and J. Fontaine, "Controlling the Wettability of Stainless Steel by Surface Texturing Using a High Power Femtosecond Fiber Laser," oral presentation in the *International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics ICALEO'16, Laser Microprocessing Conference: Microprocessing for Biomedical Applications I*, San Diego, USA, October 2016.

Conférence internationale sans actes

- S. Lecler, C. Hairaye, J. Zelgowski, A. Abdurrochman, F. Mermet, J. Fontaine, and P. Montgomery, "Surface nanotexturing: from photonic jets to optical nanoscopy," in *13th NAMIS Workshop*, Wroclaw, Poland, September 2015.

Communication nationale ou francophone avec actes

- C. Hairaye, T. Engel, F. Mermet and J. Fontaine, "Caractérisation de nanostructures auto-organisées générées après irradiation d'un matériau par des impulsions laser ultracourtes," à la *18^{ème} conférence Horizons de l'Optique*, Optique Bretagne 2015, Rennes, France, juillet 2015.

Communication nationale orientée industrie

- C. Hairaye, F. Mermet, T. Engel and J. Fontaine, "Fonctionnalisation de surface par texturation avec un laser à impulsions ultra-brèves," aux *Journées Nationales des Procédés Laser pour l'Industrie (JNPLI)*, Bordeaux, France, juillet 2014.

Résumé

Cette thèse porte sur la fonctionnalisation de surface par microstructuration laser. L'étude expérimentale a consisté à texturer des surfaces d'acier inoxydable avec une source laser impulsionnelle à fibre dopée Yb (1030 nm, 300 fs), dans le but de contrôler leur mouillabilité et de les rendre superhydrophobes. Par une optimisation des conditions d'irradiation, il est possible de conférer à la surface une structuration à double échelle de rugosité. Des structures d'une dizaine de micromètres sont réalisées par ablations successives selon un motif de lignes croisées, sur lesquelles se forment des nanostructures auto-organisées. La simulation du couplage de l'énergie dans la cible a permis de déterminer les paramètres opératoires pour limiter l'accumulation thermique en surface. L'étude fait clairement apparaître le rôle de la texturation dans l'apparition du caractère superhydrophobe de la surface, tout en soulignant l'influence des propriétés physico-chimiques du matériau.

Mots-clés : Impulsions laser femtoseconde, Texturation de surface, Fonctionnalisation, Micro- et nanostructures, Surface à double échelle de rugosité, Ablations successives, Alliages métalliques, Mouillabilité, Superhydrophobie, Marquage coloré.

Abstract

This PhD thesis is about surface functionalization by laser microstructuring. The experimental study consists in texturing stainless steel surfaces with a pulsed Yb fibre laser source (1030 nm, 300 fs), in order to control their wettability and confer to them superhydrophobic properties. With an optimization of the irradiating conditions on the target, it is possible to confer to the surface a dual-scale roughness. By successive ablations according to a pattern of crossed lines, microstructures in the range of tens of micrometres are realized, on which self-organized nanostructures are superimposed. Simulation of the energy coupling in the material allows to determine the process parameters to be used, in order to limit the thermal accumulation and avoid the melting of the surface. This study reveals the role of the laser texturing in the apparition of the superhydrophobic character and emphasizes the influence of the physicochemical properties of the material.

Keywords: Femtosecond laser pulses, Surface texturing, Functionalization, Micro- and nanostructures, Dual-scale roughness, Successive ablations, Metallic alloys, Wettability, Superhydrophobicity, Colour marking.