



**HAL**  
open science

# Fonctionnalisation de couches minces de verres métalliques par irradiation laser femtoseconde

Mathilde Prudent

► **To cite this version:**

Mathilde Prudent. Fonctionnalisation de couches minces de verres métalliques par irradiation laser femtoseconde. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSES026 . tel-04023040

**HAL Id: tel-04023040**

**<https://theses.hal.science/tel-04023040v1>**

Submitted on 10 Mar 2023

**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.



N°d'ordre NNT : 2022LYSES026

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée par l'Université Jean Monnet Saint-Étienne au sein du

**Laboratoire Hubert Curien**

**Ecole Doctorale N° 488  
Science, Ingénierie et Santé**

**Spécialité de doctorat** : Science des Matériaux

**Discipline** : Interaction laser-matière

Soutenue publiquement le 12/07/2022, par :

**Mathilde Prudent**

---

# **Fonctionnalisation de couches minces de verres métalliques par irradiation laser femtoseconde**

---

Devant le jury composé de :

M. Philippe STEYER  
Mme Inka MANEK-HÖNNINGER  
M. Nadjib SEMMAR  
Mme Florence GARRELIE  
M. Jean-François PIERSON  
M. Christophe PUIER  
M. Jean-Philippe COLOMBIER  
M. Florent BOURQUARD

Président du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse

Professeur, INSA Lyon, Université de Lyon  
Professeur, Université de Bordeaux  
Professeur, Université d'Orléans  
Professeur, Université Jean Monnet  
Professeur, Université de Lorraine  
Docteur, IREIS, HEF Group  
Professeur, Université Jean Monnet  
Maître de conférence, Université Jean Monnet



*La vérité scientifique a pour signe la cohérence et l'efficacité.*

*La vérité poétique a pour signe la beauté*

*Aimé Césaire, L'Art poétique*





# REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de deux projets : le projet FORMEL de la région Auvergne-Rhône-Alpes qui a participé pleinement au financement de la thèse, et le projet ANR MEGALIT dont les collaborateurs ont contribué activement à la réalisation de ces travaux de recherche. Ils ont été menés pendant trois ans au Laboratoire Hubert Curien (UMR CNRS 5516) de l'Université Jean Monnet de Saint-Étienne.

Je remercie tout d'abord l'ensemble des membres de mon jury de thèse d'avoir évalué mes travaux de recherche et d'avoir fait le déplacement à Saint-Étienne. Je remercie mes rapporteurs, Mme Inka Manek-Hönninger et M. Nadjib Semmar pour leur rapport particulièrement pertinent et bienveillant. Je remercie M. Philippe Steyer, président du jury, pour ses remarques et commentaires judicieux pendant la soutenance et plus généralement pour son accompagnement lors du projet. Je tiens également à remercier l'ensemble des autres membres du jury, M. Jean-François Pierson et M. Christophe Pupier pour leurs remarques et leur accompagnement, ainsi que Mme Florence Garrelie pour son soutien tout au long de cette aventure.

Je remercie l'ensemble des collaborateurs externes, à savoir l'entreprise IREIS du groupe HEF et l'Institut Jean Lamour pour la fourniture d'échantillons et la réalisation de caractérisations, mais également le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon pour la réalisation de tests de caractérisation des échantillons. Je remercie notamment Alejandro pour son travail de qualité concernant les échantillons et de toujours s'être rendu disponible pour répondre à mes questions scientifiques diverses et variées.

Je souhaite tout particulièrement remercier mes directeurs de thèse M. Jean-Philippe Colombier et M. Florent Bourquard. Je vous remercie pour votre accompagnement tout au long de ces trois années. Merci de m'avoir fait confiance, merci de m'avoir épaulée et motivée quand cela était nécessaire.

Je remercie également tous les chercheurs, ingénieurs et intervenants du laboratoire m'ayant accompagné dans mes travaux : M. Nicolas Faure pour son aide et son investissement avec le développement des dispositifs lasers et pour tous les petits soucis survenant quand on ne s'y attend pas (et pour sa super bonne humeur !); Mme Stéphanie Reynaud et M. Yaya Lefkir pour les formations et leur accompagnement sur les plateaux de microscopie ; Merci également à toi Marion pour ton aide très utile et formatrice sur les lasers et sur l'optique en général ; Merci à toi Yoann pour ton aide précieuse pour les analyses d'image (et pour tes supers conseils de communication).

Je remercie Mme Florence Garrelie, directrice du laboratoire Hubert Curien, pour son accueil chaleureux, son accompagnement, ses conseils et son encadrement tout au long de ma thèse.

Durant ces trois années, j'ai croisé pas mal de personnes, chacune avec sa propre histoire qu'elle écrit. Je vous remercie tous, personnels permanents et non permanents du laboratoire. Je souhaite remercier spécialement les doctorants, post-doctorants, et stagiaires avec qui j'ai pu partager des discussions parfois très légères, parfois très profondes et également les pauses gâteaux du vendredi matin ! Merci à YB1, Anthony, YB2, Gerges, Alexis, Cédric, Erwan, Priya et Florencia pour ces pauses joyeuses et sucrées. Merci à Djafar pour nos discussions parfois très animées et pour ta collaboration avec les résultats des simulations. Merci à David pour nos discussions en Fragnol !

Merci à vous, Priya et Marion, tout simplement pour votre présence et votre gentillesse, j'ai trouvé en vous de véritables amies.

Merci à mes co-bureaux préférés ! Yannick, mon tout premier co-bureau, merci de m'avoir si bien accueillie et guidée. Je me rappellerai toujours de nos discussions très profondes et de nos fous rires. Merci à mon super deuxième co-bureau Anthony ! Tu as toujours su me remonter le moral et me redonner le sourire avec tes supers blagues en périodes moins fun ou de grand stress ! Merci mes génialissimes co-bureaux ! J'ai trouvé en vous de véritables amis à qui je peux me confier et sur qui je peux compter !

Merci à toi Sara ! Mes débuts au labo ont été tellement moins difficiles grâce à toi. Merci pour nos longues soirées ragots, et nos interminables discussions téléphoniques. Merci d'être devenue l'une de mes plus grandes amies.

Merci à ma famille ! Merci à mes parents ! Merci à vous, Bertrand, Nicolas, Linsay, Claude d'être là. Merci à ma maman d'amour d'être mon pilier. Si j'en suis là aujourd'hui c'est grâce à toi et je ne te dirais jamais assez MERCI pour cela. Merci à ma mamie d'égayer mes dimanches. Merci à mon petit neveu de me partager toute son énergie et toute sa joie de vivre (même à plus de 7000 km).

Merci également à Nathalie et Véronique de m'avoir si bien accueillie parmi vous, merci pour votre gentillesse et votre sympathie ! <3

Je voudrais également remercier mes amis du quotidien qui m'épaulent et me soutiennent peu importe les circonstances : Noémie, Lionel, Laurine, María, Aliénor, Claire, Anne-Laure, Sara, Martha. Vous faites, et ferez toujours partie de ma vie !

Merci à mes petits relecteurs en herbe / confidents / supports / amis++ : Noémie, Laurine et Alexis. Vous êtes juste les meilleurs !

Enfin, je remercie le laboratoire..., la pandémie..., Sara..., Noémie..., et l'univers... d'avoir contribué à faire rentrer dans ma vie un merveilleux petit rayon de soleil qui me remplit de joie et d'amour au quotidien ! Merci à TOI d'être là pour moi, de canaliser mon énergie débordante, de m'apaiser, d'accepter mes défis et mes paris fous, de chercher à chaque fois la façon la plus folle de décrire l'infini... Merci d'être mon petit cœur, mon petit amour de ma vie, mon plus grand repère.

VOUS TOUS, AVEZ CONTRIBUÉ À CES TRAVAUX ET M'AVEZ FAIT GRANDIR PENDANT CES ANNÉES,  
ALORS JE VOUS EN REMERCIE ! JE SUIS PARTICULIÈREMENT RAVIE D'AVOIR CROISÉ VOTRE ROUTE À  
TOUTES ET À TOUS !

AN BÈL MÈSI ! A AN LOT SOLEY !

# SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 : .....	5
Irradiations laser de verres métalliques .....	5
I. Verres métalliques : de la structure aux applications .....	5
I. 1. Verres métalliques .....	5
A. Structure .....	5
B. Composition .....	7
C. Modes d'élaboration .....	10
I. 2. Propriétés des verres métalliques .....	14
A. Propriétés structurales et thermomécaniques .....	14
B. Cas des films minces .....	18
I. 3. Applications et limitations d'utilisation .....	18
A. Domaines applicatifs .....	18
B. Système Zr-Cu .....	21
II. Interaction lumière / matière par impulsions ultrabrèves .....	24
II. 1. Interaction laser femtoseconde / métaux .....	24
A. Laser femtoseconde .....	24
B. Interactions surfaciques et création de structures périodiques .....	26
II. 2. Irradiations ultrabrèves de verres métalliques .....	32
A. Types de structures créées .....	32
B. Modifications structurales induites .....	34
III. Fonctionnalisation de surface des verres métalliques .....	35
III. 1. Fonctionnalisation topographique des verres métalliques massifs .....	36

A.	Différents types de texturations.....	36
B.	Domaines applicatifs .....	37
III. 2.	Fonctionnalisation structurale des verres métalliques massifs .....	38
A.	Méthodes et modifications structurales .....	38
B.	Domaines applicatifs .....	40
IV.	Conclusion.....	40
CHAPITRE 2 : .....		41
Irradiations et caractérisations de couches minces de verres métalliques Zr-Cu .....		41
I.	Contexte et objectifs .....	41
II.	Élaboration des échantillons .....	41
II. 1.	Dépôt en phase vapeur et polissage.....	41
II. 2.	Contrôle des échantillons avant irradiation.....	43
A.	État de surface .....	43
B.	Diffraction des rayons X.....	44
III.	Irradiation laser des verres métalliques .....	44
III. 1.	L'irradiation en impulsions simples .....	45
A.	Génération d'impulsions femtosecondes .....	45
B.	Dispositif d'irradiations d'impacts et de petites surfaces.....	46
III. 2.	Paramétrage des irradiations en impulsions simples .....	47
A.	Détermination des seuils de dommage.....	47
B.	Démarche mise en place.....	50
III. 3.	Irradiations spécifiques .....	51
A.	Mise en forme temporelle de faisceau.....	51
B.	Irradiations sous atmosphères contrôlées .....	52
IV.	Caractérisations de surface .....	53
IV. 1.	Caractérisations topographiques .....	53

A.	Microscopie optique .....	53
B.	Microscopie électronique à balayage .....	53
C.	Microscopie à force atomique .....	54
D.	Microscopie électronique en transmission.....	55
IV. 2.	Caractérisations chimiques.....	56
A.	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.....	57
B.	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons .....	58
IV. 3.	Caractérisations optiques.....	58
IV. 4.	Analyses des résultats .....	58
A.	Analyses d'images .....	59
B.	Traitement des données .....	61
V.	évaluation des propriétés macroscopiques.....	62
V. 1.	Échantillons irradiés par laser ultrabref.....	62
A.	Compositions .....	63
B.	Conditions d'irradiation.....	63
V. 2.	Propriétés testées.....	64
A.	Mouillabilité.....	64
B.	Comportement biologique.....	65
C.	Propriétés non contrôlées.....	65
VI.	Conclusion.....	66
CHAPITRE 3 : .....		67
Influence de la morphologie initiale des couches minces de verre métallique Zr-Cu sur la typologie des LIPSS .....		67
I.	État de surface des échantillons.....	67
I. 1.	État de surface du verre métallique massif .....	67
I. 2.	État de surface des verres métalliques en couche mince .....	68

A.	Morphologies des films minces .....	69
B.	Propriétés des films minces .....	71
II.	Irradiations d'un verre métallique massif .....	72
II. 1.	Types de texturations générées .....	72
II. 2.	Mécanismes de formation de structures mis en jeu .....	75
II. 3.	Formation de structures de type HSFL .....	76
III.	Irradiations de couches minces de verre métallique .....	78
III. 1.	Paramétrage .....	78
III. 2.	Évolution des texturations générées en fonction du nombre de tirs .....	79
III. 3.	Formation des structures de type HSFL .....	83
III. 4.	Mécanismes de formation de structures mis en jeu .....	86
IV.	Conclusion .....	88
CHAPITRE 4 : .....		90
Création de structurations nanométriques par irradiation en régime peu ablatif .....		90
I.	Contexte et objectifs .....	90
II.	Morphologie et structure des couches minces de verre métallique non irradiées .....	91
II. 1.	Morphologie des films non irradiés .....	91
II. 2.	Structure des films non irradiés .....	93
III.	Création de nanopuits par irradiation laser .....	94
III. 1.	Caractéristiques morphologiques des nanopuits .....	94
III. 2.	Caractéristiques structurales des nanopuits .....	98
IV.	Mécanismes de formation des nanopuits et des nanocristaux .....	101
IV. 1.	Formation des nanopuits .....	101
IV. 2.	Nanocristallisation .....	103
V.	Créations de nanorides de type HSFL par irradiation laser .....	105
V. 1.	Morphologie des HSFL .....	106

V. 2. Analyses chimiques .....	108
VI. Conclusion.....	109
CHAPITRE 5 : .....	111
Fonctionnalisation de surface générée par irradiation laser en régime ablatif .....	111
I. Contexte et objectifs .....	111
II. Création de LSFL en surface du film de Zr-Cu irradié .....	112
II. 1. Conditions d'irradiations .....	112
II. 2. Morphologies des LSFL.....	113
III. Modifications chimiques générées en surface du film de Zr-Cu.....	114
III. 1. Cartographies élémentaires .....	114
III. 2. Modifications structurales.....	117
IV. Autres compositions .....	121
IV. 1. Verre métallique Ti-Cu .....	122
IV. 2. Alliage Zr-Ag.....	125
IV. 3. Alliage Zr-Au .....	128
V. Comparaisons .....	130
VI. Conclusions et perspectives.....	132
CHAPITRE 6 : .....	134
Évaluation des performances et perspectives .....	134
I. Tests préliminaires .....	134
I. 1. Conditions d'irradiations et texturations créées.....	134
I. 2. Mouillabilité à l'échelle macroscopique.....	136
I. 3. Mouillabilité à l'échelle microscopique .....	137
I. 4. Bioactivité .....	138
II. Optimisation du procédé d'irradiation laser .....	140
II. 1. Types de structures créées .....	140



II. 2. Tests envisagés .....	142
III. Perspectives applicatives.....	144
IV. Conclusion.....	146
Conclusion générale .....	147
Annexe – Analyses d’images .....	152
Références.....	165

# ABBREVIATIONS

## Matériaux

- **DSC** : Differential Scanning Calorimetry – Calorimétrie différentielle à balayage
- **FCC** : Face-Centered Cubic Lattice Structure – Structure cubique à face centrée
- **GFA** : Glass Forming Ability – Capacité à former un élément vitreux
- **HCP** : Hexagonal Close-Packed crystal structure – Structure hexagonale compacte
- **MD** : Molecular Dynamics – Dynamique moléculaire
- **m-ZrO<sub>2</sub>** : Monoclinic zirconia – Zircone monoclinique
- **PVD** : Physical Vapor Deposition – Dépôt physique en phase vapeur
- **R<sub>a</sub>** : Rugosité moyenne arithmétique
- **R<sub>q</sub>** : Rugosité moyenne quadratique
- **R<sub>z</sub>** : Rugosité maximale du profil
- **TFMG** : Thin Film Metallic Glass – Couche mince de verre métallique
- **T<sub>g</sub>** : Glass Temperature – Température de transition vitreuse
- **T<sub>m</sub>** : Melting Temperature – Température de fusion
- **T<sub>x</sub>** : Crystallization Temperature – Température de cristallisation

## Texturations par laser

- **CPA** : Chirped Pulse Amplification – Amplification d'impulsions compressées
- **EAM** : Embedded Atom Model – Modèle d'atome intégré
- **F<sub>c</sub>** : Fluence crête
- **F<sub>seuil</sub>** : Fluence seuil
- **HSFL** : High Spatial Frequency LIPSS – LIPSS à haute fréquence spatiale
- **LIPSS** : Laser Induced Periodic Surface Structures – Structurations périodiques de surface induites par laser
- **LSFL** : Low Spatial Frequency LIPSS – LIPSS à faible fréquence spatiale

- **TTM** : Two-Temperature Model – Modèle à deux températures

### Techniques de caractérisation et d'analyse

- **2D-FT** : 2D Fourier Transform – Transformée de Fourier 2D
- **AFM** : Atomic Force Microscope – Microscope à force atomique
- **BF** : Bright Field imaging – Imagerie en champ clair
- **CIF** : Crystallographic Information File – Fichier d'informations cristallographiques
- **DF** : Dark Field – Champ sombre
- **E. Coli** : Escherichia coli
- **EELS** : Electron Energy Loss Spectroscopy – Spectroscopie de perte d'énergie des électrons
- **EDS** : Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy – Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
- **HAADF** : High-Angle Annular Dark-Field imaging – Imagerie annulaire en champ sombre aux grands angles
- **HR-STEM** : High Resolution STEM – STEM à haute résolution
- **RCI** : Rapid Corrosion Inspector **S. Aureus** : Staphylococcus aureus – Staphylocoque doré
- **SEM** : Scanning Electron Microscope – Microscope électronique à balayage
- **STEM** : Scanning Transmission Electron Microscope – Microscope électronique en transmission à balayage
- **TEM** : Transmission Electron Microscope – Microscope électronique en transmission
- **XRD** : X-Ray Diffraction – Diffraction des rayons X

---

---

# INTRODUCTION

---

---

## SAVEZ-VOUS CE QU'EST UN VERRE MÉTALLIQUE ?

En décomposant ces deux mots, cette notion paraît beaucoup plus simple à aborder... On a tous (ou presque) déjà bu un vin très savoureux dans un joli verre ou dîné avec nos amis dans un resto chic avec de jolis couverts en argent. Eh bien, les verres métalliques c'est un peu un mélange de votre verre à vin et de vos couverts en argent. Cela est bien sûr très simplifié et pas totalement vrai, donc cessons de parler de gastronomie et revenons à la science !

Les verres métalliques sont également nommés métaux amorphes, même si ce terme est relativement moins utilisé. Ils ont été découverts dans les années 60 [1], et depuis, les systèmes de verres métalliques et les procédés permettant leur conception ont été très largement développés. Le tout premier système était un alliage binaire d'or et de silicium [1] (éléments métalliques), mais sa conception a été basée sur les mêmes principes de fabrication que les verres minéraux. En bref, les verres et matériaux amorphes possèdent une structure désorganisée à l'échelle atomique. Pour que cette structure n'ait pas le temps de s'organiser, une cinétique de refroidissement très rapide doit être mise en place. Ainsi, dès la découverte du premier verre métallique, différents procédés de refroidissement ont été utilisés pour fabriquer des verres métalliques massifs. Qu'ils soient coulés dans un moule, sous forme de pastilles ou de rubans refroidis à l'air ou à l'eau [2–5], tous les verres métalliques massifs ont un point en commun : ils possèdent des propriétés atypiques et modulables situées à la frontière des propriétés des métaux classiques et des verres minéraux. Connus pour posséder de très bonnes aptitudes mécaniques (résistance à la rupture, à la corrosion, dureté) [2, 3, 5], l'adaptation de leur composition permet de leur conférer d'autres propriétés mécaniques, bioactives, électriques ou magnétiques [5–9].

## AVONS-NOUS DÉJÀ DÉCOUVERT TOUTES LES COMPOSITIONS DE VERRES MÉTALLIQUES ?

Eh bien... Non ! Les tous premiers alliages découverts possédaient souvent quatre ou cinq éléments dans leur composition comme le système Zr-Ti-Ni-Cu-Be [7]. La grande quantité d'éléments ainsi que les différences de taille atomique permettaient de favoriser la stabilité de la structure désorganisée. C'est la notion d'aptitude à former un élément vitreux, notion clef pour le maintien de la structure amorphe du matériau [10].

L'émergence des procédés de dépôt en phase vapeur a permis l'élargissement des compositions de verres métalliques [11] et de les manufacturer sous une autre forme que les massifs, celle de couches minces déposées. Ainsi, des systèmes binaires et ternaires ont pu être développés [11, 12]. Ces couches minces possèdent, elles aussi, les propriétés incroyables des verres métalliques massifs, même si elles apparaissent moins résistantes mécaniquement que leurs

homologues massifs [11, 13, 14]. Ces derniers étant chers et difficiles à synthétiser, ils restent utilisés dans des domaines de niches uniquement (équipements sportifs, outils chirurgicaux par exemple). Les couches minces de verre métallique ont ensuite connu un remarquable essor, d'autant plus qu'elles peuvent améliorer les propriétés du matériau sur lesquelles elles sont déposées [11, 13].



## PEUT-ON CONTINUELLEMENT AMÉLIORER LES PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX ?

Le dépôt simple des verres métalliques sur un substrat peut constituer une amélioration des propriétés du matériau. Cependant, nous souhaitons aller plus loin... Diverses techniques de traitement de surface peuvent être utilisées pour offrir encore d'autres caractéristiques nouvelles au matériau traité. C'est que nous souhaitons faire ici : allouer de nouvelles fonctionnalités aux couches minces de verre métallique déposées. Nous pourrions choisir la lithographie [15], le thermoformage [16], les traitements thermiques ou chimiques locaux comme les procédés d'attaque chimique [17]... Mais non... Nous, nous souhaitons utiliser un laser femtoseconde pour fonctionnaliser nos couches minces !




## POURQUOI LE LASER FEMTOSECONDE ?

Les procédés d'irradiation par laser à impulsions femtosecondes (ou ultracourts) sont connus pour être des procédés en une étape, très flexibles. La durée des impulsions est très courte, plus courte que les temps de relaxation thermique et mécanique du matériau irradié, ce qui, couplé à des vitesses de chauffe et de refroidissement très élevées, permet de garantir un endommagement moindre du matériau. Le faisceau prélevé peut être envoyé sur différents dispositifs et un panel de possibilités sont envisageables. Outre le contrôle des principaux paramètres d'irradiation comme la fluence, le nombre de tirs, le taux de répétition, la durée d'impulsion et la polarisation ; d'autres spécificités peuvent être apportées. Ainsi, des mises en forme spatiale ou temporelle de faisceau [18, 19], ou des irradiations sous atmosphères contrôlées peuvent être envisagées [20], ce qui rajoute d'autres paramètres à prendre en considération. Jouer sur tous ces éléments permet d'obtenir différents résultats d'irradiations s'inscrivant dans deux grandes catégories : les modifications topographiques et les modifications chimiques et structurales générées par irradiation laser.

L'interaction laser-matière a été largement étudiée sur de nombreux types de matériaux, que ce soit expérimentalement ou théoriquement. Plusieurs types de structurations topographiques

ont été rencontrées sur les matériaux métalliques irradiés. Leurs caractéristiques sont variables, notamment leur échelle, leur taille, leur orientation, leur forme et leur périodicité. Cependant, des catégories de structures ont été établies et ont déjà en général été observées sur les métaux cristallisés irradiés [21]. L'adaptation des paramètres d'irradiation est bien sûr nécessaire pour obtenir telle ou telle structure en fonction de la composition et des propriétés des matériaux irradiés.

Les verres métalliques soumis à des irradiations par lasers ultracourts ont été peu étudiés jusqu'ici, et le peu d'études existantes concernent surtout les verres métalliques massifs. Ils se comportent généralement comme des métaux cristallisés, même si, leurs différences d'état de surface et de propriétés thermodynamiques impliquent des différences de mécanismes induits et certaines difficultés à obtenir des topographies spécifiques [22].



### QUEL EST ALORS NOTRE OBJECTIF ?

Nous allons relever ce défi : réaliser des expériences d'irradiation laser sur nos couches minces de verres métalliques ! Déjà parce que leur réponse aux irradiations laser ont été peu étudiées, et parce que nous sommes bien sûr tous intrigués des résultats de ces irradiations ; d'autant plus que les verres métalliques sont prometteurs pour nombre d'applications. Combiner les caractéristiques de ces matériaux à celles offertes par une irradiation laser adaptée, là est notre objectif !



### QUELLE EST NOTRE DÉMARCHE ?

De quoi avons-nous besoin ?

Tout d'abord, d'un verre métallique. Nous avons choisi de nous baser sur une composition de verre métallique à base de zirconium et de cuivre. Le système Zr-Cu est largement étudié notamment pour les propriétés biocompatibles du zirconium et pour les propriétés antibactériennes du cuivre. Les films de verres métalliques à base de zirconium possèdent également de remarquables propriétés mécaniques [12–14]. Afin d'élargir les performances des couches minces de Zr-Cu, nous allons les fonctionnaliser par laser ultrabref.

Cette fonctionnalisation de surface des couches minces de verre métallique par laser femtoseconde passe par deux principaux aspects :

- La génération de modifications topographiques avec la création de structurations diverses

- La génération de modifications structurales et chimiques (ségrégation, oxydation préférentielle, cristallisation)



OUI, MAIS POUR QUELLES APPLICATIONS ?

Les applications concernées par les verres métalliques sont diverses et variées. Les modifications topographiques et structurales générées par laser en surface peuvent permettre des modifications de mouillabilité, de résistance à la corrosion et de propriétés mécaniques telles que la dureté ou la résistance à la rupture. De plus des surfaces texturées peuvent révéler des applications bactéricides ou virucides [23, 24].

Après la réalisation d'irradiations lasers en monoimpacts, ces derniers ont été caractérisés par des analyses de microscopies électroniques à balayage et en transmission ainsi que par différentes analyses de spectroscopie afin de comprendre les phénomènes générés par l'irradiation et les mécanismes mis en jeu. Ensuite, de plus larges surfaces ont été réalisées pour évaluer les caractéristiques et les performances des matériaux texturés.

Le Chapitre 1 de ce manuscrit présente l'état de l'art des recherches sur les verres métalliques et sur leurs irradiations par laser ultracourt. La démarche expérimentale, les dispositifs d'irradiations et de caractérisations utilisés ainsi que l'ensemble des paramètres sont répertoriés dans le Chapitre 2. Les Chapitres 3, 4 et 5 présentent le cœur des résultats expérimentaux. Ils montrent respectivement : l'influence de la morphologie initiale des films minces sur les résultats d'irradiation, les résultats d'irradiations en régime peu ablatif (avec notamment la création de nanopuits) et les résultats d'irradiations en régime ablatif. Enfin, le Chapitre 6 présente des tests préliminaires de caractérisation des matériaux irradiés et les perspectives envisagées pour la suite.





---

---

# CHAPITRE 1 :

## Irradiations laser de verres métalliques

---

---

I. Verres métalliques : de la structure aux applications .....	5
I. 1. Verres métalliques .....	5
I. 2. Propriétés des verres métalliques .....	14
I. 3. Applications et limitations d'utilisation .....	18
II. Interaction lumière / matière par impulsions ultrabrèves .....	24
II. 1. Interaction laser femtoseconde / métaux .....	24
II. 2. Irradiations ultrabrèves de verres métalliques .....	32
III. Fonctionnalisation de surface des verres métalliques .....	35
III. 1. Fonctionnalisation topographique des verres métalliques massifs .....	36
III. 2. Fonctionnalisation structurale des verres métalliques massifs .....	38
IV. Conclusion.....	40

---

# I. VERRES MÉTALLIQUES : DE LA STRUCTURE AUX APPLICATIONS

---

Les verres métalliques sont des matériaux novateurs utilisés pour les nombreuses perspectives applicatives qu'ils offrent dans des domaines de pointe. Ils font l'objet de plus en plus d'études grâce à l'ensemble de leurs propriétés, croisant celles des métaux cristallins classiques et celles des matériaux amorphes. Ces caractéristiques spécifiques font d'eux des candidats encourageant pour des études dans des applications biochimiques, biomédicales, de renforcements, de blindage ou encore pour une utilisation en microélectronique ou dans le domaine du luxe. On les retrouve dans des équipements aux design spécifiques comme les clubs de golf ou encore dans des matériaux très fonctionnels comme des connecteurs de fibres optiques, et ce notamment grâce à leurs propriétés mécaniques caractéristiques. Ils sont également commercialisés en microélectronique dans des circuits magnétiques souples hautement résistants à la chaleur ou des boîtiers d'appareils électromagnétiques.

Bien que quelque peu inexploités à ce jour, ils suscitent l'intérêt du monde de la recherche et présentent un intérêt particulier pour nombres d'applications. C'est ainsi que différents systèmes d'alliages de verres métalliques, massifs ou sous formes de couches minces sont étudiés. Les éléments entrant dans leur composition ainsi que leurs modes d'élaboration, étroitement liés, jouent un rôle clef dans les propriétés et les domaines applicatifs visés [2].

## I. 1. VERRES MÉTALLIQUES

### A. STRUCTURE

Obtenus classiquement par refroidissement très rapide d'un mélange en fusion d'un alliage métallique, les verres métalliques sont des matériaux métastables dont la structure désorganisée à l'échelle atomique a été figée. Ils ne présentent donc pas, comme l'ensemble des matériaux amorphes, d'ordre à longue distance et sont exemptés des classiques défauts cristallins. La **Figure 1** illustre la différence de structure, visualisée en deux dimensions, entre un matériau amorphe classique et un matériau cristallisé.

Des cycles atomiques sont en effet visibles à courte, moyenne et longue distance dans un matériau cristallin bien que des défauts ponctuels (lacunes, atomes en position interstitielle, substitutions) ou linéaires (dislocations) peuvent apparaître sans entraver cette notion d'ordre. Il est remarquable que dans le cas d'un matériau amorphe tel que les verres métalliques, aucun ordre

à moyenne ou grande distance n'est présent, bien que de petits clusters d'atomes ordonnés puissent se manifester tout comme de classiques défauts ponctuels [13, 25].

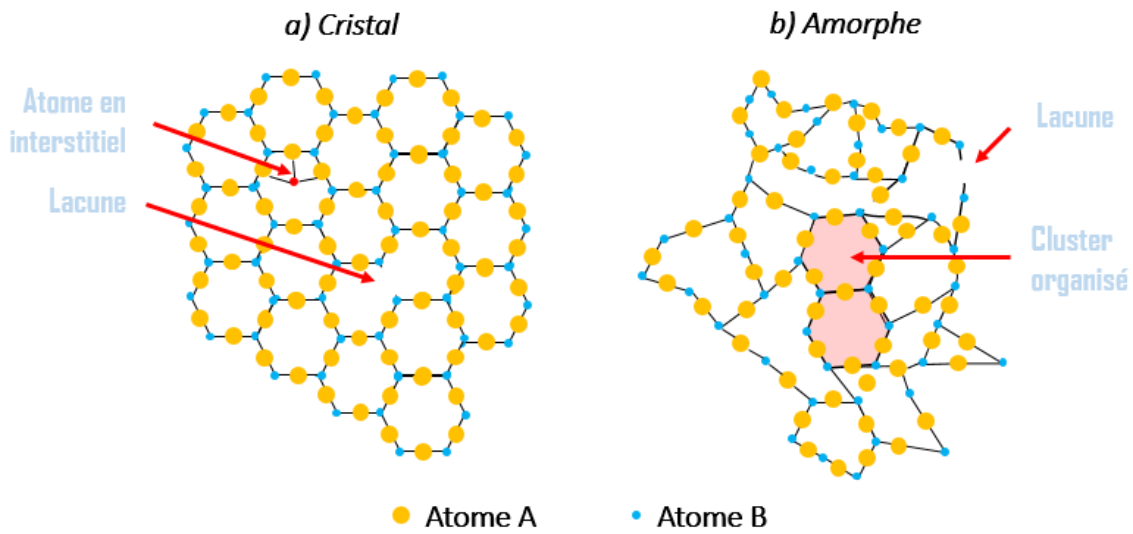


Figure 1 : Vue 2D de la structure d'un cristal (a) et d'un amorphe (b).

Caractérisés par le phénomène de transition vitreuse, étape intermédiaire entre la transition entre les états liquide et solide durant le refroidissement, les verres métalliques subissent une variation continue de leur volume spécifique en passant par l'état de liquide surfondu. La Figure 2 illustre bien la différence de comportement en température entre un cristal et un amorphe. Il est possible d'observer une variation particulière de ce volume spécifique (volume massique) ou de l'enthalpie libre du système en fonction de la température. Comme le présente la Figure 2a, au cours du refroidissement d'un mélange en fusion avec des taux de refroidissement très élevés (plusieurs centaines de degrés par minute), autrement dit la réalisation d'une trempe thermique, le système passe très rapidement de l'état liquide, à celui de liquide surfondu à la température de transition vitreuse puis se fige dans un état solide désorganisé. Ce n'est pas le cas de leurs homologues cristallisés qui subissent une modification brutale et discontinue de leur volume spécifique au refroidissement. Ces derniers, formés par un refroidissement plus lent passent directement de l'état liquide à solide avec une organisation à longue distance des atomes les constituant [3].

Cette notion d'ordre est à corrélérer à une caractéristique essentielle : la viscosité. Elle correspond à la résistance à l'écoulement du liquide en fusion. La variation de cette dernière en fonction de la température est présentée en Figure 2b. Dans le cas de la formation d'un matériau cristallin, la viscosité est très faible avec des valeurs de l'ordre du Poise (0,1 Pa.s). Lors du refroidissement lent conduisant à l'organisation structurale des atomes avec la création de liaisons fortes, la viscosité du système croît ainsi rapidement (d'un facteur  $10^{15}$ ) et le système forme ainsi un cristal. Cette transition se produit juste en dessous de la température de fusion du système.

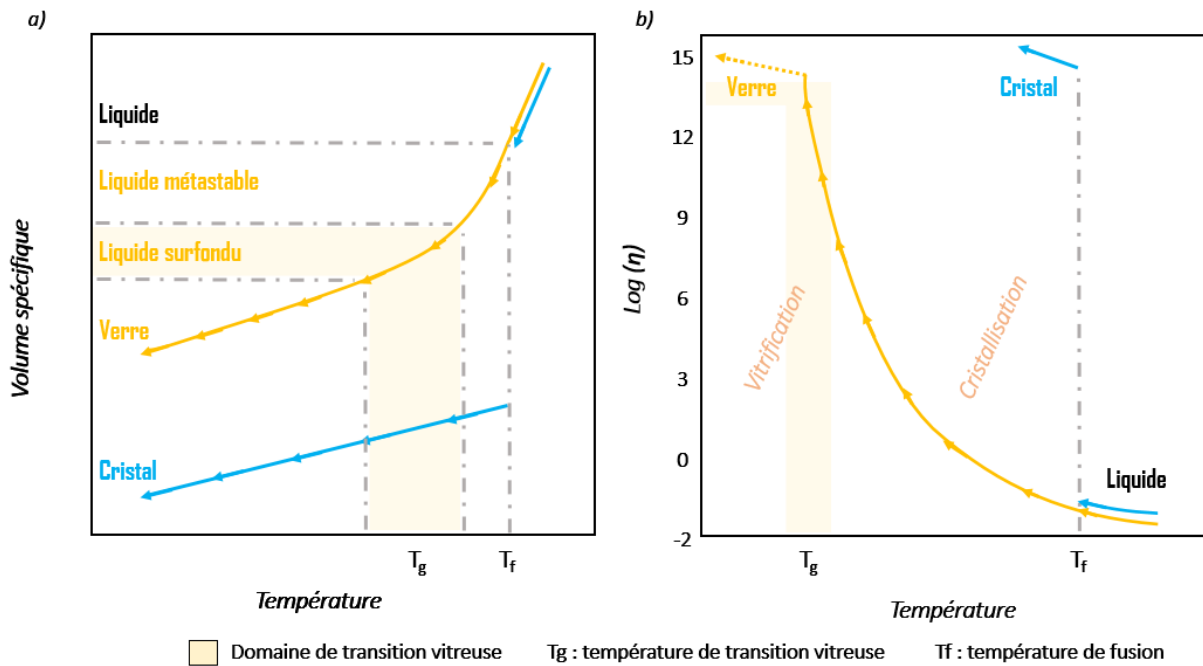


Figure 2 : a) Variation du volume spécifique en fonction de la température. b) : variation de la viscosité en fonction de la température pour des matériaux cristallisé et vitreux (adapté de [3, 26]).

Dans le cas d'un matériau vitreux ou amorphe, le système subit une trempe thermique et se solidifie très rapidement. Cependant, la viscosité du système augmente progressivement et de façon continue – mais tout de même très rapidement – jusqu'à atteindre la viscosité de transition vitreuse, de l'ordre de  $10^{13}$  Po. Dans ce domaine de transition vitreuse, le matériau est dans un état métastable et cherche constamment à retrouver son équilibre thermodynamique. Il s'agit là d'une viscosité proche de celle du verre solide, et les atomes présents dans le système ont trop peu de mobilité pour s'organiser. La vitesse de trempe permet ainsi de « statifier » les atomes dans un état de désordre structural avec des liaisons atomiques « aléatoirement » créées [3].

## B. COMPOSITION

Depuis la découverte du premier verre métallique massif dans les années 60 par l'équipe de Klement (étude du système Au-Si) [1], la composition et la forme de ces matériaux ont considérablement évolué. Les premiers verres métalliques à avoir vu le jour étaient réalisés avec des vitesses de refroidissement de l'ordre de  $10^6$  K/s mais les techniques utilisées ne permettaient d'obtenir que des matériaux de faibles épaisseurs (poudres, rubans), limitant les applications. Avec l'évolution des techniques de refroidissement rapide et l'étude de différents systèmes d'alliages, des épaisseurs de plus en plus grandes de matériaux massifs ont pu ainsi être obtenues [2, 27].

Plus tardivement que pour les verres métalliques massifs, divers travaux ont été réalisés dans les années 80 et 90 sur des alliages binaires de verres métalliques en couches minces. Ces études se focalisaient principalement sur des systèmes d'alliages binaires non miscibles tels que Cu-Ta,

Cu-W, Cu-Zr, Al-Fe, Bi-Fe ou encore Bi-Ti. Dans les années 2000, des alliages ternaires ont été étudiés grâce aux possibilités offertes par l’élaboration sous forme de couches minces. Le **Tableau 1** relate de façon non exhaustive un bilan de l’évolution des compositions des verres métalliques massifs ou sous forme de couches minces, de leur création jusqu’à nos jours [11, 14].

Il est certain que des systèmes d’alliages sont privilégiés dans l’élaboration des verres métalliques ; non seulement au regard de l’application visée, mais également afin de se prémunir d’éventuelles cristallisations pouvant avoir lieu pendant et après mise en forme. Inoue et al. ont réalisés différentes études sur le rôle des différents types de constituants dans la composition des verres métalliques. Ils ont ainsi identifié des critères favorisant l’obtention de la meilleure capacité à former un élément vitreux / GFA (Glass Forming Ability en anglais) et d’éviter les phénomènes de cristallisation. Ces critères tiennent notamment compte du nombre d’éléments entrant dans la composition du verre métallique. Plus le nombre de constituants du système est important, plus le désordre structural est favorisé ; d’autant plus si ces constituants présentent des différences de tailles atomiques élevées. Les atomes ont alors plus de difficultés à se mouvoir lors du refroidissement du verre métallique en fusion et l’hétérogénéité du système est ainsi favorisée, inhibant les possibilités d’organisation [10, 16, 28, 29].

Système	Année de découverte	Forme	Particularité
Au-Si	1959	Massif	Découverte du premier verre métallique massif
Pd-Cu-Si / Pd-Ag-Si	1969	Massif	
Cu-Zr	1981	Couches minces	Découvertes des verres métalliques sous formes de couches minces
Cu-Ta	1985	Couches minces	
Zr-Ti-Cu-Ni-Be	1992	Massif	Verre métallique avec une forte aptitude à la vitrification
Zr-Cu-Al	1999	Couches minces	Systèmes ternaires sous forme de dépôts
Zr-Ti-Cu-Ni-Al	2001	Massif	
Aciers (Fe-C-)	2004	Massif	
Zr-Al-Cu-Ni	2005	Couches minces	
Pd-Ag-P-Si-Ge	2010	Massif	

*Tableau 1 : Synthèse de l’évolution des compositions des verres métalliques depuis leur création (adapté de [2, 11]).*

Le suivi par analyses thermiques des phénomènes générant des variations de flux de chaleur au sein des verres métalliques permet comme pour les verres minéraux d’obtenir des données thermodynamiques clefs. Par exemple, les analyses DSC (Differential Scanning Calorimetry ou « calorimétrie différentielle à balayage » en français), fournissent des résultats concernant les variations de flux de chaleurs (quantité de chaleur par unité de temps) générés par des mécanismes thermodynamiques entre le matériau à analyser et une référence connue. En chauffant ces derniers sous forme de poudres, les flux de chaleurs observés et relevés par des thermocouples permettent d’obtenir les températures caractéristiques du système. La **Figure 3** présente l’allure générale

d'une courbe DSC d'un verre métallique quelconque. Différents pics spécifiques sont visibles dans cet ordre d'apparition en montée en température :

- Un pic endothermique de faible amplitude caractérisant un phénomène accompagné d'une absorption d'énergie. Ce premier pic en montée en température correspond à la transition vitreuse, soit au passage d'un état solide à un état de liquide surfondu.
- Un (ou plusieurs) pic(s) exothermique(s) correspondant à d'éventuelles cristallisations survenant dans le matériau. Ces phénomènes de dévitrifications, illustrés par la nucléation et la croissance de cristallites dans le matériau, sont accompagnés d'un dégagement de chaleur.
- Un pic endothermique de forte amplitude décrivant la fusion du matériau à plus haute température

Ces trois principaux phénomènes que sont, la transition vitreuse survenant à la température  $T_g$ , la ou les cristallisation(s) et la fusion du matériau apparaissant respectivement aux températures  $T_x$  et  $T_m$ , sont spécifiques au système de verre étudié. En plus de varier d'un verre métallique à un autre, ces températures caractéristiques peuvent également être modifiées en fonction des paramètres d'analyses DSC utilisés comme les vitesses de montée et de descente en températures, ou encore la longueur du palier d'analyse. En outre, sous atmosphère particulière (riche en oxygène par exemple) ces phénomènes sont aussi déplacés en température.

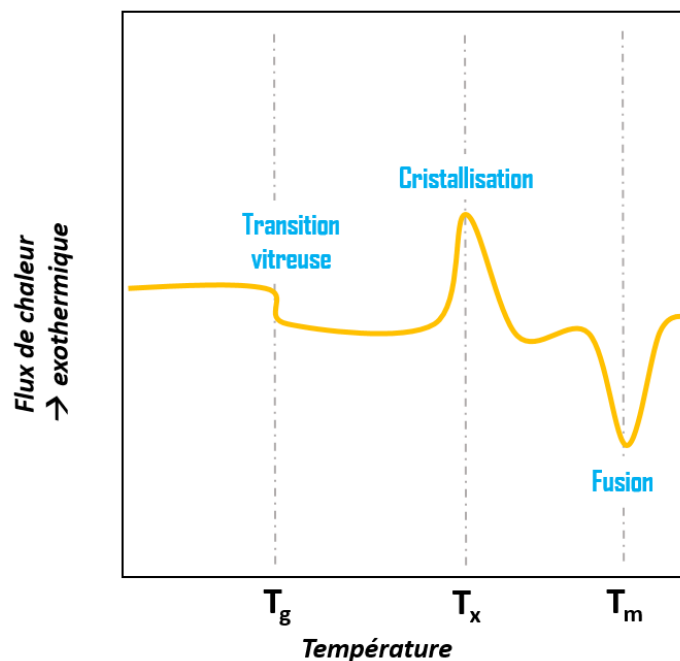
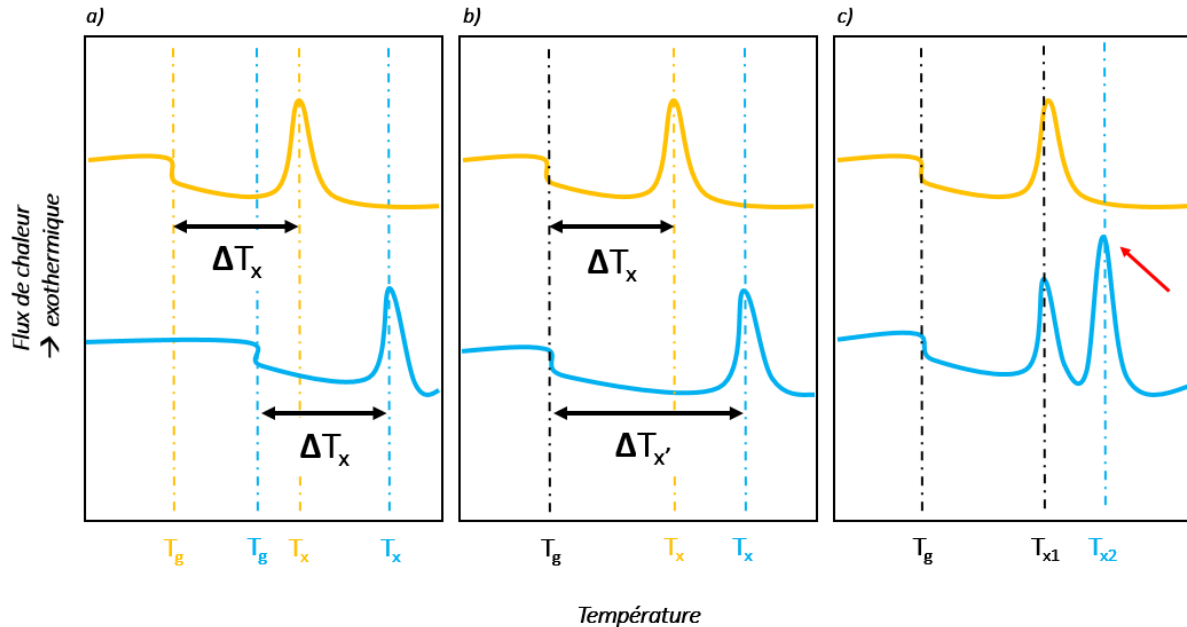


Figure 3 : Allure de courbe DSC d'un verre métallique.

La présence de pics de cristallisation ainsi que l'écart  $\Delta T_x = T_x - T_g$ , entre la température de première cristallisation et celle de transition vitreuse, sont des données importantes et révélatrices de l'aptitude d'un système à former un verre ; en effet : plus cet écart est important, moins les phénomènes de cristallisation ont de chance de se produire lors de la formation classique d'un

verre par trempe thermique. La **Figure 4** illustre les principales modifications de courbes DSC pouvant survenir pour un verre métallique en modifiant les rampes de montée et descente en température ou l'atmosphère de travail. En effet, les températures de transition vitreuse et de cristallisation peuvent être décalées sans modification de l'écart entre ces dernières, comme illustré en **Figure 4a**.



*Figure 4 : Principales possibilités de modifications d'allures des courbes DSC.*

Ce décalage peut être accompagné d'une augmentation ou d'une réduction de cet écart comme présenté en **Figure 4b** (cas d'une augmentation). Cette variation d'écart peut se matérialiser avec une transition vitreuse inchangée, prolongée ou décalée. La **Figure 4c**, quant à elle, expose le cas où une modification du nombre de cristallisations s'opère. Il est à noter que des modifications de plages de températures peuvent également survenir, à savoir l'étalement ou la réduction d'un phénomène, caractérisé par la présence d'un pic plus ou moins large [30].

En tenant compte de toutes ces études, des systèmes clefs de verres métalliques ont ainsi été dégagés, leur composition étant choisie en fonction de la méthode d'élaboration et des applications visées.

### C. MODES D'ÉLABORATION

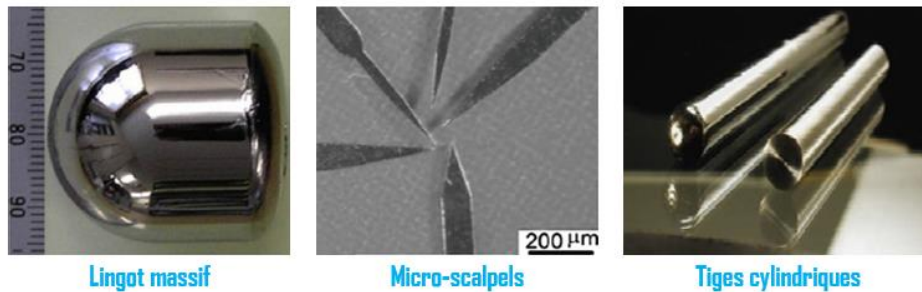
Selon la forme voulue (matériau massif, couche mince), les procédés d'élaboration des verres métalliques diffèrent. Dans tous les cas, certains paramètres devront être respectés afin de préserver la structure amorphe du matériau et ainsi éviter d'éventuelles cristallisations.



### Élaboration de verres métalliques massifs

Afin d'obtenir des massifs moulés de verres métalliques, le procédé classique est similaire à l'élaboration des verres minéraux. Un alliage métallique est donc porté à fusion puis refroidi très vite (à l'air ou à l'eau) et coulé dans un moule (généralement en cuivre). L'ensemble est ensuite porté à une température voisine de la  $T_g$  afin d'éliminer le maximum de contraintes résiduelles présentes dans le matériau et de se prémunir d'éventuelles cristallisations [31].

Préalablement connus, différents paramètres comme la température de transition vitreuse, le taux de refroidissement critique et le diamètre critique du moule, permettant un refroidissement homogène, favorisent une élaboration dans les meilleures conditions. En fonction de la forme du moule utilisé, différentes formes de massifs peuvent être ainsi obtenues, comme présentées en **Figure 5**.



*Figure 5 : Exemples de formes de verres métalliques massifs [2, 25].*

En ce qui concerne l'élaboration d'autres types de massifs (poudres, rubans), ces derniers sont également obtenus par des techniques de trempes / refroidissement rapides, soit par coulage dans un bain, soit par rotation à l'air [2]. Généralement l'état de surface des verres métalliques massifs est considéré comme étant particulièrement peu rugueux comparé à celui des métaux cristallisés qui peuvent présenter des défauts surfaciques tels que des dislocations ou des joints de grains. Ceux réalisés par coulage présentent déjà, après mise en forme, un bon état de surface, mais peuvent également être polis afin d'encore optimiser leur état de surface [16, 32].

### Élaboration de verres métalliques sous forme de couches minces

Les couches minces de verres métalliques sont généralement obtenues par des techniques de dépôts physiques en phase vapeur PVD : pulvérisation ou évaporation. Ces techniques sont variées et permettent, de par la variation des nombreux paramètres de déposition, d'obtenir des propriétés finales de dépôt diverses. Leur émergence a permis l'utilisation de compositions de verres métalliques plus nombreuses. La pulvérisation cathodique, très souvent utilisée vis-à-vis des techniques d'évaporation, permet de limiter le nombre de défauts ponctuels de types porosité et lacunes, plus présents dans les massifs réalisés par coulage. La **Figure 6** expose un schéma

simplifié d'un procédé d'élaboration par pulvérisation cathodique. Ce mode de mise en forme est très utilisé dans de nombreuses études de couches minces de verres métalliques [12].

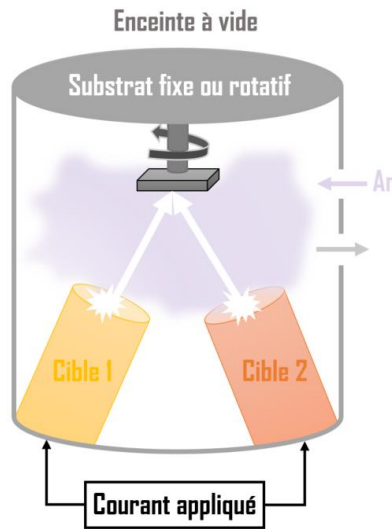


Figure 6 : Schéma simplifié illustrant une technique de dépôt par pulvérisation cathodique.

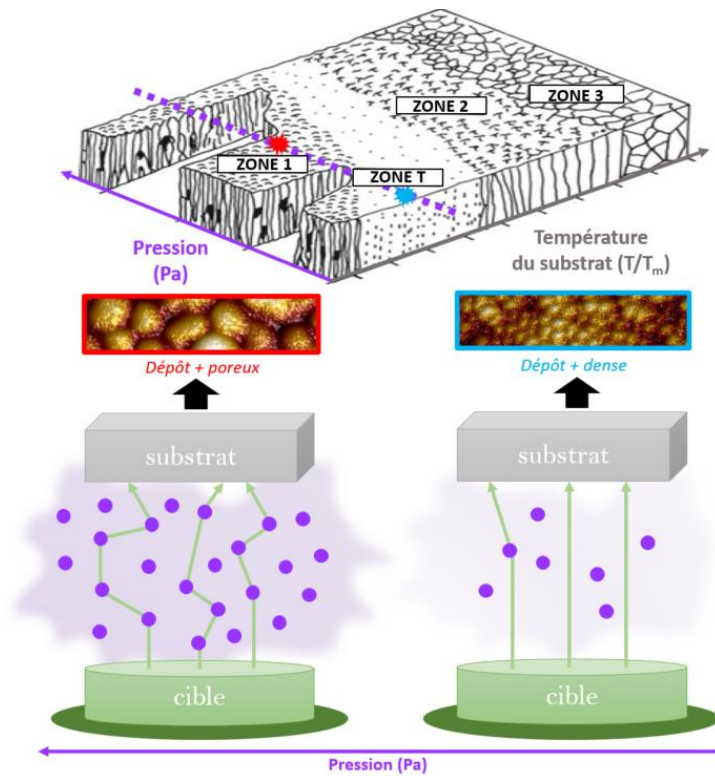
Les couches minces peuvent être déposées sur différents types de substrats, dans la limite du possible compte-tenu de l'adhérence du dépôt et des applications visées. Les atomes provenant d'une cathode (cibles soumises à un courant continu ou variable) sont arrachés puis propulsés sur le substrat par le biais d'un bombardement ionique provenant d'un plasma (souvent d'argon). La puissance de travail est ajustée sur les cibles (souvent pures) à pulvériser afin de contrôler la stœchiométrie de la couche déposée. Il est également possible de jouer sur d'autres paramètres comme la distance cible / substrat ou encore le temps de dépôt afin de modifier les propriétés finales de la couche (épaisseur, répartition des éléments, morphologie du film obtenu...). Ce mode de déposition permet d'obtenir des couches minces de verres métalliques relativement homogènes, denses et stables avec un contrôle précis de la chimie du matériau. La qualité du dépôt ainsi que son homogénéité sont améliorées dans le cas d'une mise en forme par co-pulvérisation. Les cibles sont alors orientées vers le centre du substrat souvent mis en rotation. Les variations de composition sur un même échantillon sont alors évitées [12, 13, 33]. La cinétique de refroidissement rapide doit être parfaitement maîtrisée et effectuée de façon homogène sur l'ensemble du matériau (dépôt et substrat) afin de préserver le caractère amorphe du film mince [11].

Contrairement à leurs homologues massifs, les verres métalliques sous forme de couches minces ne présentent pas le même état de surface. Souvent plus sujets à la présence et à l'influence de contraintes résiduelles lors de leur élaboration, les dépôts de verres métalliques présentent régulièrement en surface une morphologie « colonnaire » suite au procédé de fabrication. Il ne s'agit pas de joints de grains comme pour des matériaux cristallins, mais bien de colonnes réparties tout au long du film et présentant des formes et tailles variables. En fonction de la pression d'argon utilisée  $P$ , le libre parcours moyen des atomes  $\lambda$  est modifié. En effet, ce dernier dépend de la

pression suivant la formule suivante où  $d$  représente la distance cible / substrat,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température du gaz (température ambiante) et  $N_A$  le nombre d'Avogadro :

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_A P} \quad (1)$$

Ainsi pour une pression augmentant, le libre parcours moyen diminue et le dépôt obtenu est de ce fait plus poreux. La **Figure 7** explicite, suivant le modèle de Thornton (1977) [34], les principaux types de morphologies obtenues en fonction de la pression d'argon et de la température relative du substrat.



*Figure 7 : Diagramme des zones de différentes morphologies obtenues par PVD en fonction de la pression d'argon et de la température du substrat ; schéma représentant deux exemples de dépôt à deux pressions d'argons différentes (les flèches vertes représentant le libre parcours moyen des atomes arrachés de la cible et les points violets les atomes ionisés d'argons dans le plasma) (adapté de [34, 35]).*

Pour une température relative fixe, une modification de la pression de dépôt affecte directement la porosité du dépôt et de ce fait la morphologie du film. Deux exemples de fabrication de couches minces (*zone 1* en rouge et *zone T* en bleu) ont été imagés dans la **Figure 7** où les flèches vertes schématisent le libre parcours moyen des atomes, affecté par la pression d'argon dans la chambre de dépôt.

Les morphologies des couches minces obtenues sont généralement peu rugueuses (quelques nanomètres de rugosité moyenne), mais la distribution de rugosités et des porosités en surface du dépôt a tout de même des conséquences non négligeables sur les propriétés mécaniques et surfaciques du matériau comme la mouillabilité, la résistance à la corrosion ou encore la microdureté [12, 14].

## I. 2. PROPRIÉTÉS DES VERRES MÉTALLIQUES

### A. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET THERMOMÉCANIQUES

Comme l'indique leur appellation, les « verres métalliques » combinent les propriétés des matériaux métalliques et des matériaux vitreux. Le **Tableau 2** présente une comparaison synthétique de propriétés des métaux, des verres minéraux et des verres métalliques [25].

Propriété	Verre métallique	Verre minéral	Métal cristallisé
Aspect visuel	Opaque	Transparent	Opaque
Structure	Amorphe	Amorphe	Cristalline
Liaisons interatomiques	Métalliques	Covalentes	Métalliques
Rigidité	Faible ( $E \sim 95$ GPa)	Faible ( $E \sim 70$ GPa)	Elevée ( $E \sim 10 - 200$ GPa)
Limite d'élasticité	Elevée	Elevée	Faible
Dureté	Très élevée	Très élevée	Variable
Résistance à la corrosion	Très élevée	Très élevée	Variable
Conductivité thermique	Bonne ( $\kappa \sim 5$ W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Faible ( $\kappa \sim 1$ W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Elevée ( $\kappa \sim 10 - 400$ W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Propriétés magnétiques	Variables	Aucune	Variables

Tableau 2 : Comparaison des propriétés des métaux, des verres et des verres métalliques (adapté de [4, 25, 36]).

En termes de composition et donc de liaisons interatomiques, les verres métalliques se comportent comme des métaux classiques. Leur rigidité, beaucoup moins importante que celle des métaux cristallins est principalement définie par leur module d'Young  $E$  peu élevé (rapport de la contrainte appliquée  $\sigma$  sur la déformation générée  $\epsilon$ , selon la loi de Hooke  $E = \sigma / \epsilon$ ). En effet, le module d'Young des verres métalliques (variant selon la composition de ces derniers) est souvent inférieur à la centaine de GPa et se rapproche ainsi des valeurs rencontrées pour des verres minéraux de l'ordre de 70 GPa. Les métaux cristallisés, quant à eux, présentent des valeurs de modules d'Young beaucoup plus variables : des valeurs inférieures à 100 GPa sont rencontrées pour le zirconium ou l'aluminium ; pour des métaux tels que le cuivre ou le fer le module d'élasticité dépasse la centaine de GPa et peut atteindre jusqu'à plusieurs centaines de GPa pour des métaux très rigides comme le tungstène, le nickel ou le béryllium. Ce caractère peu rigide

des verres métalliques, dû à leur structure amorphe, leur offre des valeurs de limites d'élasticité élevées. Ces matériaux possèdent ainsi une forte résistance à la rupture lorsqu'ils sont soumis à des forces élevées en traction ou en compression. De plus, l'absence de défauts cristallins classiques, tels que les dislocations ou les joints de grains, favorise leur résistance à la corrosion. Les verres métalliques tirent également avantage d'un comportement électrique similaire à leurs homologues cristallisés avec de très bonnes valeurs de conductivités électriques et thermiques ainsi que des propriétés magnétiques variables telles que le ferromagnétisme ou encore une perméabilité magnétique élevée. C'est la combinaison de toutes ces propriétés qui rend ces matériaux si spéciaux et renforce un intérêt pour leur utilisation dans de nombreux domaines de pointe [25, 37].

### Propriétés mécaniques des verres métalliques

Les verres métalliques possèdent des modes de déformations particuliers ainsi que des propriétés mécaniques très dépendantes de la température et de la vitesse de déformation. Ces modes de déformations peuvent être classés en deux principaux groupes : les déformations hétérogènes et localisées survenant à basse température ( $T < T_g$ ) et les déformations homogènes s'opérant à plus hautes températures [7, 38].

Pour de faibles températures, les verres métalliques sont considérés comme fragiles et ont des courbes de contraintes – déformations semblables à celle des verres minéraux. Ce type de courbe est obtenu en observant l'évolution des contraintes  $\sigma$  (ensemble des forces  $F$  exercées sur une surface  $S$ ,  $\sigma = F/S$  exprimée souvent en daN/mm<sup>2</sup>) en fonction des déformations appliquées (pourcentage de déformation générée lors d'essais type traction / compression,  $\epsilon = \Delta l / l_0$ ). La **Figure 8** présente une comparaison à température ambiante de l'allure d'une courbe contraintes – déformations d'un verre métallique, d'un verre minéral, d'un métal et d'un composite métal amorphe / métal cristallisé.

Une évolution linéaire de la contrainte en fonction de la déformation est d'abord visible pour tous les matériaux. Il s'agit du domaine élastique où les matériaux subissent une déformation réversible en cas d'élimination de la force appliquée. La pente de cette section linéaire varie suivant le matériau et permet selon la loi de Hooke  $E = \sigma / \epsilon$  de retrouver le module d'Young ou d'élasticité des matériaux en question. Pour les matériaux cristallisés tels que les métaux, un autre domaine est ensuite visible après le domaine élastique, soit après l'atteinte de la limite d'élasticité du matériau. Il s'agit du domaine de déformation plastique où les déformations appliquées ne sont alors plus réversibles ; elles s'amplifieront jusqu'à rupture du matériau ou arrêt de l'essai de traction / compression.

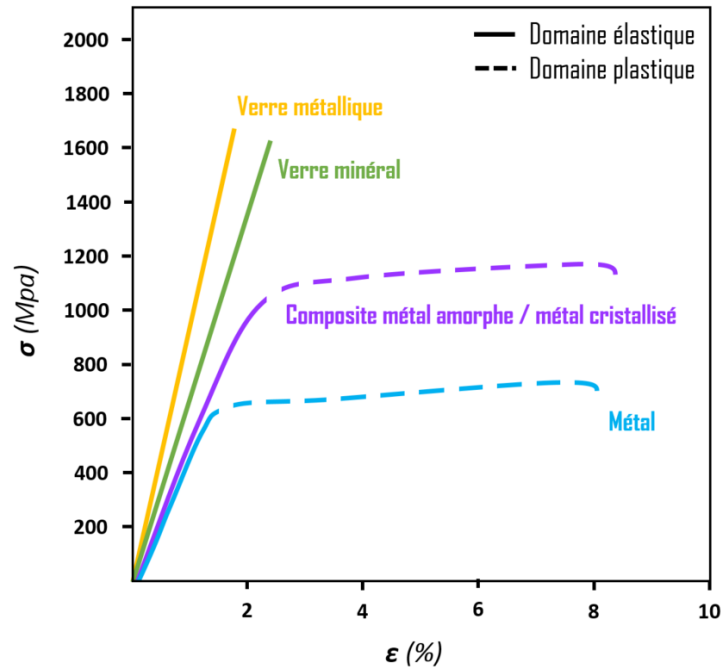


Figure 8 : Allure de courbes contraintes – déformations de différents matériaux (adapté de [6]).

Pour les verres métalliques, aucun domaine plastique n'est visible à basse température, même si plusieurs études ont révélé des signes de plasticité ayant tendance à se localiser dans les bandes de cisaillement [5, 39, 40]. Des formes de rainures / veines ont parfois été observées dans ces matériaux comme le présente la Figure 9.

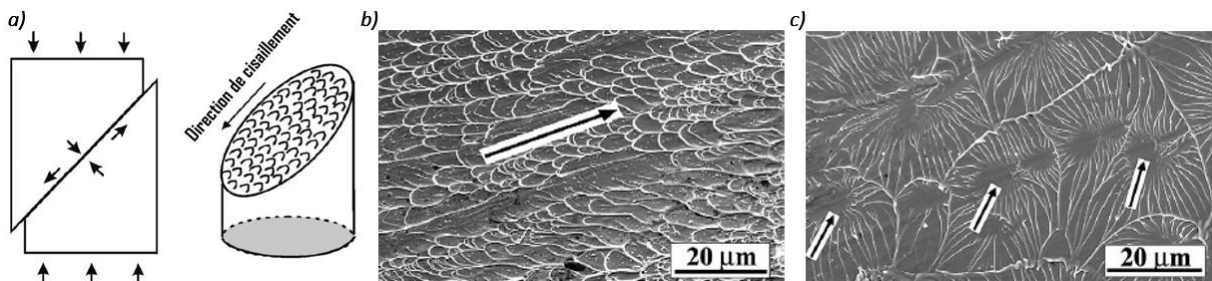
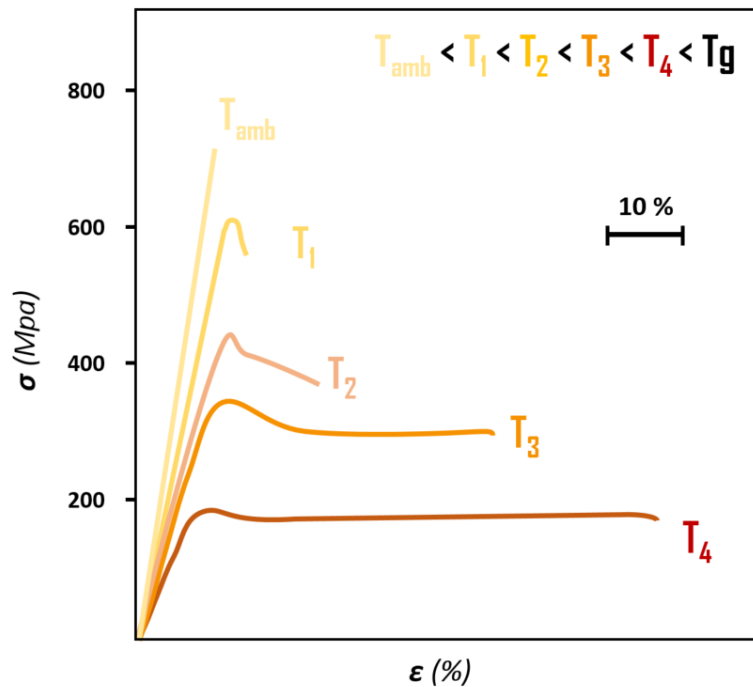


Figure 9 : a) illustration du processus de fracture d'un verre métallique sous compression. Photo d'une fracture type d'un verre métallique b) sous compression c) sous tension [39].

La forme de ces dernières dépend notamment du type de contraintes (tension / compression) appliquées et de l'état de relaxation du matériau. Différentes études portant sur le comportement mécanique d'alliages métalliques composites amorphes et cristallisés ont révélé que ces matériaux présentent un comportement « intermédiaire » en termes d'évolution de contraintes [6]. Ces derniers présentent ainsi des domaines élastiques et plastiques comme leurs homologues cristallisés. Cependant, les études révèlent une amélioration des propriétés mécaniques globales du matériau (limite d'élasticité, contrainte à rupture) vis-à-vis de celles des phases cristallines. Des qualités de ce type de matériaux composites par rapport aux verres métalliques ont également été décelées avec notamment la mise en avant de la stabilisation des contraintes de cisaillement et

la limitation de la propagation des fissures grâce à la présence d'une (ou plusieurs) phase(s) secondaire(s) cristalline(s) dans le composite [5, 6, 38–40].

Comme indiqué précédemment, les propriétés des verres métalliques, et notamment les modes de déformations évoluent en fonction de la température du système. Ces matériaux passent alors d'un comportement fragile où des déformations locales et hétérogènes ont lieu, à un matériau qui peut être soumis à des déformations très homogènes. La **Figure 10** expose l'allure type des courbes contraintes – déformations d'un verre métallique en fonction de la température du système. À température ambiante, aucun domaine de plasticité n'est visible. Cependant, dès que le système est soumis à un effort sous une température légèrement supérieure à la température ambiante, un autre domaine est très clairement visible après le domaine élastique. Il correspond à un domaine de déformation plastique et est corrélé à l'évolution de la viscosité du système avec la température. On remarque en effet un allongement de ce domaine pour les tests réalisés à plus hautes températures. Contrairement à leurs homologues cristallins où ce domaine de plasticité est souvent caractérisé par des multiplications du nombre de dislocations, pour les verres métalliques ce domaine résulte des modes de déformations très homogènes se produisant dans le flux visqueux à des températures suffisamment hautes (proches de  $0,7.T_g$ ). Ce type de déformations n'est plus localisé au niveau des bandes de cisaillement et se traduit par une élongation de plusieurs pourcents. La déformation plastique génère la création de volume libre excédentaire qui sera ensuite relaxé thermodynamiquement. Un équilibre métastable sera ainsi atteint entre augmentation du volume libre et relaxation thermodynamique, générant un régime de déformation homogène et stationnaire [5, 38, 41].



*Figure 10 : Courbes contraintes-déformations d'un verre métallique à plusieurs températures (adapté de [31]).*



## B. CAS DES FILMS MINCES

Comme pour les massifs, les verres métalliques sous forme de couches minces ont des modes de déformations et des propriétés mécaniques modifiées en fonction de la température du système. À basse température, des contraintes localisées au niveau des bandes de cisaillement ont été observées. Des rainures ou veines le long de ces bandes de cisaillement sont alors observées et peuvent présenter des aspects variables en fonction de la composition et des conditions d'élaboration du verre métallique utilisées. La **Figure 11** illustre ce type d'apparition de stries localisées le long des bandes de cisaillement, visibles sur les coupes transversales de verres métalliques. Ces stries ont différentes tailles, formes et espacements, en lien avec une différence de composition dans les clichés présentés et des conditions de dépôt utilisées.

Ces déformations localisées sont plus visibles dans les verres métalliques élaborés en couches minces que dans les massifs, car l'élaboration de ces derniers permet généralement de soustraire au matériau le maximum de contraintes résiduelles (surtout pour les verres métalliques élaborés par coulage) [13, 14].



Figure 11 : Photographies SEM de coupes transversales de dépôts de verres métalliques Zr-Cu présentant diverses compositions [14].

## I. 3. APPLICATIONS ET LIMITATIONS D'UTILISATION

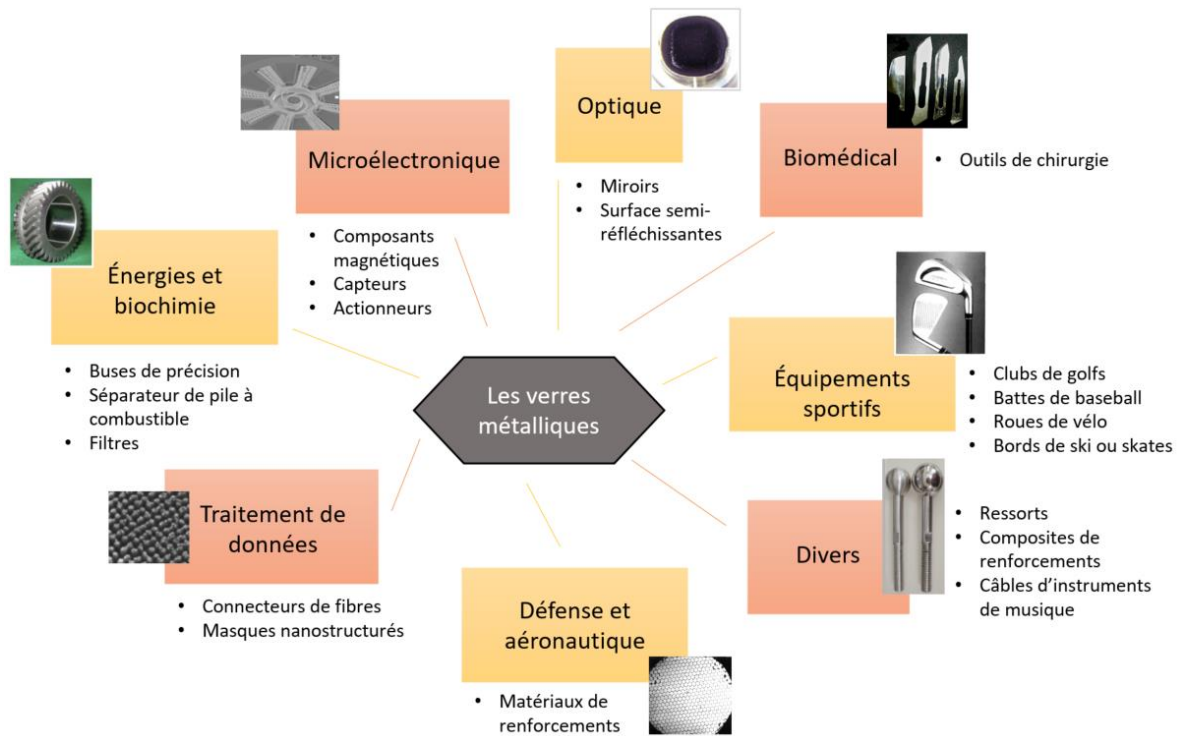
### A. DOMAINES APPLICATIFS

#### Cas des massifs

Les verres métalliques sont connus pour leurs propriétés mécaniques, notamment pour avoir de hautes limites d'élasticité et duretés. Ils ont beaucoup été étudiés pour des applications de renforcement de matériaux cristallins avec l'élaboration de matériaux composites. Par exemple, une seconde phase cristalline peut être introduite dans le liquide surfondu pendant la fabrication du verre métallique. Cette phase génère alors un phénomène de nucléation hétérogène dans le matériau favorisant sa cristallisation. Un composite est ainsi formé. Plusieurs études ont montré que la présence d'une seconde phase cristallisée lors du procédé d'élaboration n'affecte pas le GFA



du verre métallique et n’interfère ainsi pas sur le processus de fabrication dans sa globalité. Du fait de l’amélioration des propriétés mécaniques et d’élasticité, ces composites peuvent être utilisés dans plusieurs types d’applications comme l’élaboration de connecteurs de fibres optiques. On retrouve également des verres métalliques classiques à base de zirconium (systèmes  $Zr-Al-Cu-Ni$  ;  $Zr-Be-Ti-Ni-Cu$ ) dans des domaines de pointes avec l’élaboration de pièces aux designs particulièrement originaux et novateurs : design de ressorts ou d’équipements sportifs comme des clubs de golfs, des roues de vélo ou encore des battes de baseball. Certains verres métalliques sont également utilisés pour la conception de miroirs optiques ou de boîtiers d’appareils électromagnétiques, pour la création de pièces de montres, la fabrication de capteurs de pression pour l’automobile, pour ne citer que quelques applications. Des poudres de verres métalliques, obtenues par trempe de gouttelettes atomisées, sont en outre utilisées en microélectronique (circuits magnétiques souples hautement résistants à la chaleur ou encore système d’identification par radiofréquence). Quelques exemples d’applications de verres métalliques sont présentés en **Figure 12** [4, 5].



*Figure 12 : Exemples d’applications de verres métalliques massifs (adapté de [2, 4, 5]).*

Des verres métalliques poreux ont également été étudiés. Même si peu d’études traitent de ce type de matériaux, ces dernières révèlent un intérêt particulier pour cette porosité qui de par sa forme (sphérique ou polyédrique par exemple), sa taille et sa densité, permet de moduler l’ensemble des propriétés mécaniques du matériau ainsi que sa surface spécifique [5]. La **Figure 13** dévoile la surface et la vue en coupe transversale d’un verre métallique massif poreux. Une porosité de type sphérique peut être obtenue par évacuation et hypertrempe de bulles formées dans le liquide surfondu sous haute pression d’hélium. La cinétique de refroidissement

influe sur la densité et la taille des pores obtenus. D'autres types de « formes » de verres métalliques massifs, font l'objet de recherches (fabrication additive de nano-piliers par exemple) et offrent des résultats prometteurs pour une extension des applications.

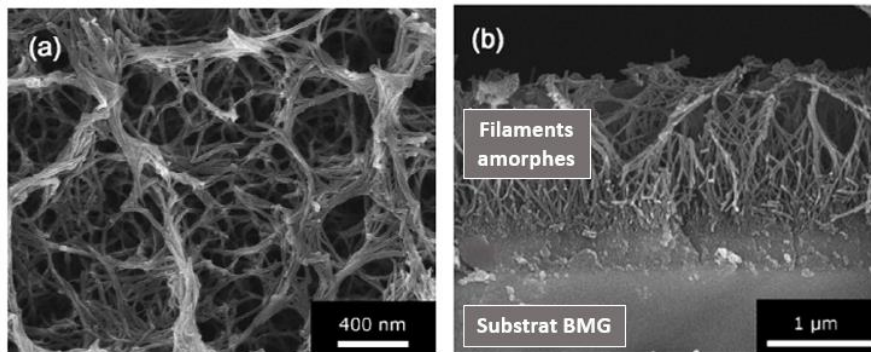


Figure 13 : Image SEM de a) la surface et b) la vue en coupe d'un verre métallique massif poreux (adapté de [5]).

Au regard de la particularité de leur fabrication et de leurs propriétés spécifiques, les verres métalliques massifs restent donc majoritairement testés ou utilisés pour un emploi dans des secteurs de niches avec des applications très ciblées (micromachines, optiques de précision, équipements médicaux innovants etc.) [5].

### Cas des films minces

De plus en plus étudiés les films minces de verres métalliques (TFMGs pour Thin Film Metallic Glasses en anglais) sont principalement utilisés en tant que revêtements d'objets afin de renforcer les propriétés surfaciques de ces derniers ou d'en ajouter. Ils peuvent ainsi être utilisés dans la plupart des domaines où sont commercialisés ou étudiés les verres métalliques massifs comme le biomédical, la microélectronique, l'optique ou les énergies du futur par exemple. La Figure 14 illustre un exemple de couches minces de verre métallique déposées sur des tuyaux en aluminium [5, 11].



Figure 14 : Tuyaux en aluminium revêtus d'un dépôt de verre métallique (avant ou sans polissage) (adapté de [5]).

Le domaine biomédical fait partie des secteurs pour lesquels les films minces de verres métalliques sont les plus étudiés. On les y retrouve dans des usages biochimiques ou pour une utilité antibactérienne. Les systèmes de verres métalliques à base de zirconium sont encore privilégiés pour leurs bonnes propriétés mécaniques ainsi que leur inertie chimique. On retrouve alors des systèmes comme Zr-Pd, Zr-Cu ou Zr-Cu-Ag ; avec le cuivre et l'argent connus pour leurs propriétés bactéricides et le palladium étant un bon catalyseur pour certaines réactions chimiques. Plusieurs études portant sur l'utilisation de verres métalliques comme revêtements d'outils chirurgicaux cibles (microscalpels, lames, ciseaux...) ou encore en tant que revêtements d'implants, ont prôné les atouts de ces matériaux qui allient résistances mécaniques et résistances à la corrosion et à l'oxydation dans le liquide corporel simulé (système Zr-Pd). De plus, un comportement bactéricide contre des bactéries comme le Staphylocoque Doré ou Escherichia coli (système Zr-Cu-Ag) a pu être décelé. Un des enjeux de ces études sur les couches minces de verres métalliques est donc de prévenir et de réduire le nombre d'infections nosocomiales (infections contractées après opérations) chez les patients grâce à l'activité antibactérienne qu'ils peuvent générer sur des implants revêtus ou tout simplement sur les outils utilisés pour opérer. De plus, les inhomogénéités présentes en surface des dépôts de verre métallique sont dues à leurs modes de déformations, à leur composition et au procédé d'élaboration. Elles peuvent parfois générer des comportements particuliers de mouillabilité comme l'hydrophilie ou la superhydrophobie pouvant favoriser ainsi l'attachement cellulaire ou le détachement de certaines bactéries [9, 11, 13].

Hormis la plus-value apportée en termes de composition pour des applications biomédicales et biochimiques, divers travaux ont montré des améliorations générales des propriétés des métaux cristallins lorsque ces derniers sont recouverts d'un film de verre métallique. En effet, leur résistance mécanique (fragilité, fatigue) est optimisée et les comportements d'initiation et de propagation de fissures sont modifiés. Les couches minces de verre métallique ont également été étudiées afin de rendre plus flexible des verres métalliques massifs sur lesquels ils auraient été déposés, car ils peuvent ainsi limiter l'accumulation des contraintes résiduelles au niveau des bandes de cisaillement et améliorer la résistance du matériau. En outre, en microélectronique, ces dépôts constituent un moyen intéressant de moduler les propriétés de transmittance, conductivité ou encore de résistance électrique de certains systèmes [11].

## **B. SYSTÈME Zr-Cu**

Une forme de standardisation des verres métalliques à base de zirconium a vu le jour depuis plusieurs années en vue des avantages mécaniques et de l'inertie chimique de cet élément. Cependant, parmi l'ensemble des systèmes de verres métalliques élaborés, notamment ceux sous forme de couches minces, un système se dégage particulièrement : il s'agit du système Zr-Cu. Avec une composition binaire, ils font partie des tout premiers systèmes de verres métalliques en couches minces élaborés du fait de la simplicité du système et de leur bonne stabilité structurale. Ils sont également connus pour posséder une très bonne aptitude à former un élément vitreux

(GFA). En effet, pour une très large gamme de composition le système Zr-Cu maintient une structure amorphe après élaboration ; même si cette plage de composition peut varier en fonction de la technique de mise en forme utilisée (cf. taux de refroidissement etc.). La **Figure 15** présente les résultats d'une analyse de diffraction des rayons X (XRD) réalisée sur des verres métalliques à base de zirconium et cuivre ayant différentes compositions [12].

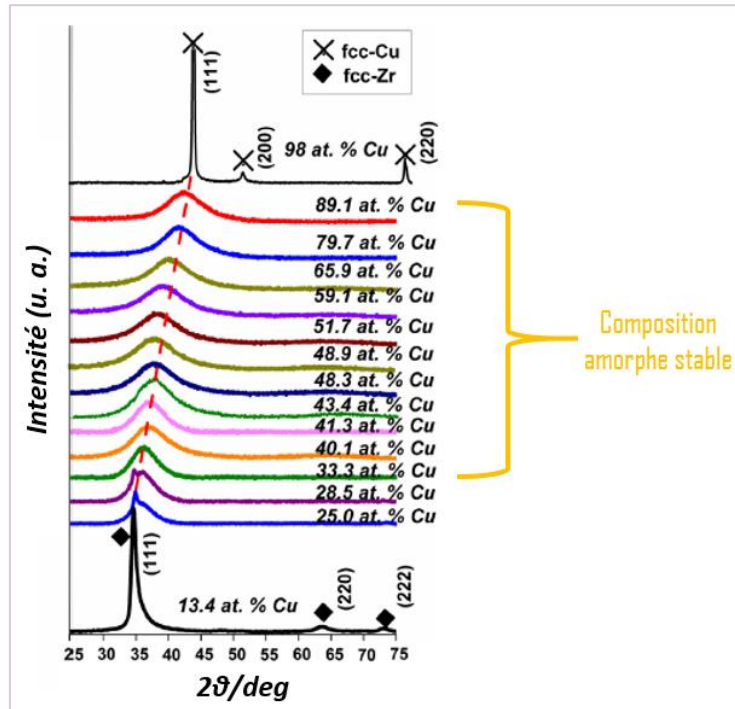
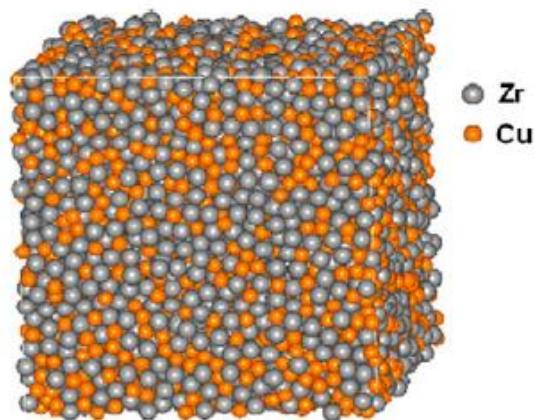


Figure 15 : Diffractogramme rayons X obtenus après analyses sur des films minces de verres métalliques Zr-Cu de différentes compositions (adapté de [12]).

Il est possible de voir sur le diffractogramme présenté que pour de nombreuses combinaisons de compositions ayant des teneurs en cuivre comprises entre 33,3 et 89,1 %, le système est complètement amorphe après élaboration. Ceci est dû notamment à la différence de taille atomique des deux éléments entrant dans la composition du verre métallique (soit 1,6 Å pour le zirconium et 1,28 Å pour le cuivre). Cette différence de tailles atomiques peut inhiber la diffusion dans le matériau et ainsi améliorer sa stabilité. Certaines études ont montré que lors de la réalisation de dépôts de verre métallique à base de Zr-Cu, la croissance de ces derniers peut favoriser l'apparition de petits clusters de particules icosaédrales complexes. Cependant, ces clusters sont relativement stables et étant plus ou moins ordonnés, prennent le rôle de « barrière », faisant obstacle à l'empilement atomique rendant la diffusion et les phénomènes de nucléation moins probables.

Les bonnes propriétés mécaniques et de conductivité des verres métalliques à base de Zr-Cu, ainsi que leur stabilité font d'eux des candidats idéaux pour de nouvelles études théoriques ou expérimentales sur les verres métalliques. Ils sont d'ailleurs très étudiés dans des simulations de

dynamique moléculaire (MD) afin de modéliser les mouvements atomiques au cours du temps ou en fonction de la température par exemple, et ainsi prévoir ou corréler certains résultats obtenus lors d'études expérimentales. La **Figure 16** montre la configuration typique en 3D obtenue par une simulation de dynamique moléculaire d'un système de verre métallique massif à base de zirconium et de cuivre ( $Zr_{54}Cu_{46}$ ). Ce type de simulation peut aider de façon non négligeable à la compréhension de certains phénomènes survenant dans le matériau pendant ou après élaboration. Certains travaux ont notamment montré (en corrélation avec des résultats expérimentaux) que pour les systèmes de verre métallique Zr-Cu à faibles ou fortes teneurs en zirconium, des cristaux apparaissent dans le matériau. Les tests expérimentaux peuvent montrer que des cristaux sont bien présents après élaboration par des analyses de diffractions de rayons X par exemple. Les simulations ajoutent, quant à elles, certaines précisions sur l'origine de ces phénomènes. Par exemple lors de l'élaboration des couches minces pour ces systèmes à faibles et fortes teneur en Zr, ces simulations révèlent que dès le chauffage, de petits précipités cristallisés stables de  $CuZr_2$  se forment à la suite de distorsions locales. Ces petits précipités vont alors représenter des sites privilégiés pour la nucléation de phases cristallines de composés intermétalliques [2, 12, 42].



*Figure 16 : Configuration 3D d'un verre métallique massif  $Zr_{54}Cu_{46}$  obtenue par dynamique moléculaire [2].*

Les verres métalliques constituent des matériaux novateurs de plus en plus commercialisés ou étudiés, qu'ils soient sous forme de couches minces ou sous forme massive. Leurs applications restent tout de même extrêmement ciblées et se limitent à des secteurs de niches où ils apportent soit une nouvelle caractéristique propre, soit une modulation des propriétés d'autres matériaux par le biais de composites pour les massifs ou de revêtements pour les couches minces. D'autres voies d'études, autres que les études portant sur la pure stabilité cristalline ou sur les propriétés et caractéristiques de ces matériaux ont plus récemment vu le jour. Elles permettent ainsi d'accroître les perspectives d'utilisation des verres métalliques. En effet, les traitements de surface, notamment les traitements par laser, sont connus pour permettre la modulation des propriétés surfaciques des matériaux (mouillabilité, résistance à la corrosion et à l'oxydation, microdureté etc...), leur offrant ainsi un panel de caractéristiques nouvelles.

---

## II. INTERACTION LUMIÈRE / MATIÈRE PAR IMPULSIONS ULTRABRÈVES

---

Les impulsions laser ultrabrèves – connues pour de fortes intensités générées sur de courtes durées impulsionsnelles – sont de plus en plus étudiées dans des disciplines utilisant des texturations microniques et submicroniques ainsi que pour des questions de fonctionnalisation de surface. Le choix du laser (picoseconde / femtoseconde) ainsi que son paramétrage et le type de matériau ciblé permet une modulation des structures multi-échelles pouvant être obtenues. La particularité des lasers à impulsions ultracourtes est que la durée impulsionsnelle, très brève, est plus courte que le temps de refroidissement des électrons. Le matériau est donc « préservé » et non attaqué par la forte énergie ablative à laquelle il est soumis. En outre, les fortes vitesses de chauffe et de refroidissement engendrées inhibent l'apparition de grandes modifications structurales liées à des effets thermiques dans le matériau.

### II. 1. INTERACTION LASER FEMTOSECONDE / MÉTAUX

#### A. LASER FEMTOSECONDE

##### *Des premiers systèmes lasers aux impulsions ultra-courtes : bref historique*

Le tout premier laser à avoir vu le jour était un laser à base de rubis réalisé par T.H. Maiman en 1960 [43], concrétisant ainsi plusieurs travaux théoriques comme expérimentaux sur l'amplification de la lumière, le pompage optique et le développement de cavités adaptées. Depuis, de nombreux dispositifs visant à améliorer la synchronisation des modes des lasers et à réduire les durées d'impulsions ont été développés. La plupart des lasers utilisés de nos jours recourent à des amplificateurs à quatre niveaux d'énergie atomique (contre trois pour le laser de Maiman) afin d'optimiser l'inversion de population et d'améliorer la performance de l'amplification. La synchronisation de mode, élément clef dans l'évolution des systèmes laser peut être effectuée en modulant l'amplitude ou la phase d'une onde transmise. Ainsi, pendant des années, nombres de combinaisons ont été testées avant l'apparition du CPM (*Colliding Pulse Mode-locked dye laser*) avec Fork en 1981, permettant une synchronisation de modes par des collisions d'impulsions. Les travaux de Treacy et de Fork, respectivement en 1969 et en 1987, sur les compresseurs optiques ont permis de considérablement réduire la durée d'une impulsion type, atteignant 6 fs. En parallèle, un travail considérable a été effectué sur l'élargissement des gammes de fréquences d'émission. Aujourd'hui, les lasers ont la possibilité d'émettre dans de larges



gammes allant des rayons X (RX) et Ultraviolets (UV) à l’Infrarouge (IR) [44]. Le **Tableau 3** répertorie les principaux types de laser, leur date d’apparition ainsi que leurs principales caractéristiques, telles que le type de milieu actif utilisé et les gammes de longueurs d’onde, d’énergies et de durées d’impulsion. L’utilisation de l’oxyde d’aluminium dopé au titane comme milieu amplificateur a permis de réduire considérablement les durées impulsionnelles. Enfin, très récemment, l’équipe de Gérard Mourou (Prix Nobel de Physique 2018) a mis au point une technique appelée CPA (*Chirped Pulse Amplification*) permettant d’amplifier et de recompresser une impulsion nanoseconde dans le domaine femtoseconde [45].

Type de laser	Milieu amplificateur	Gamme d’émission (nm)	Gamme énergétique	Durée d’impulsion	Date d’apparition
Gaz	Azote	337	1 à 100 mJ	100 ns	1964 (Pattel)
	Excimères	190 à 350	1 à 300 mJ	10 à 60 ns	1971 (Basov, Danilychev, Popov)
	Hélium - néon	632	0,1 à 100 mW	continu	1961 (Javan, Bennet, Herriot)
	CO <sub>2</sub>	10600	1 W à 50 kW	10 à 100 ns / continu	1964 (Pattel)
Solide	Rubis	694	0,1 à 10 J	30 ns / 500 µs	1960 (Maiman)
	Nd : YAG	1064	0,1 mJ à 50 J	30 ps à 30 ns	1964 (Geusic, Markos, Van Uiteit)
	TiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Var. 370 à 1200	0 à 0,2 J	< 80 fs	1982 (Moulton)
Liquide	Colorants	Var. 350 à 1000	qq. mW à qq. W	continu	1966 (Sorokin)

*Tableau 3 : Principaux types de laser et leurs caractéristiques (adapté de [44, 46]).*

### Principe général et génération d’impulsions femtosecondes

L.A.S.E.R. est l’acronyme de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, ce qui signifie « amplification de lumière par émission stimulée de radiation ». Pour fonctionner, il nécessite d’abord la génération d’une première impulsion grâce à une cavité résonnante souvent délimitée par deux miroirs dont un est semi-réfléchissant. Cette cavité est caractérisée par ses « modes longitudinaux », c’est-à-dire les longueurs d’ondes générées par les nombreux aller-retours entre les miroirs formés et construites par interférences constructives. Pour le fonctionnement d’un oscillateur laser classique, les modes longitudinaux oscillent sans lien spécifique entre eux. Dans le cas d’un oscillateur femtoseconde (schématisé en **Figure 17**), les différents modes sont déphasés par une valeur de phase définie ce qui permet leur superposition (ou leur annulation). Grâce à ce déphasage fixé, il est possible de générer des impulsions très courtes temporellement et très intense énergétiquement, la durée d’impulsion étant inversement proportionnelle à la plage de fréquence. C’est ce qui fait concrètement la spécificité de ces lasers à blocage de modes (ou Mode-Lock en anglais) [16, 43, 47, 48].

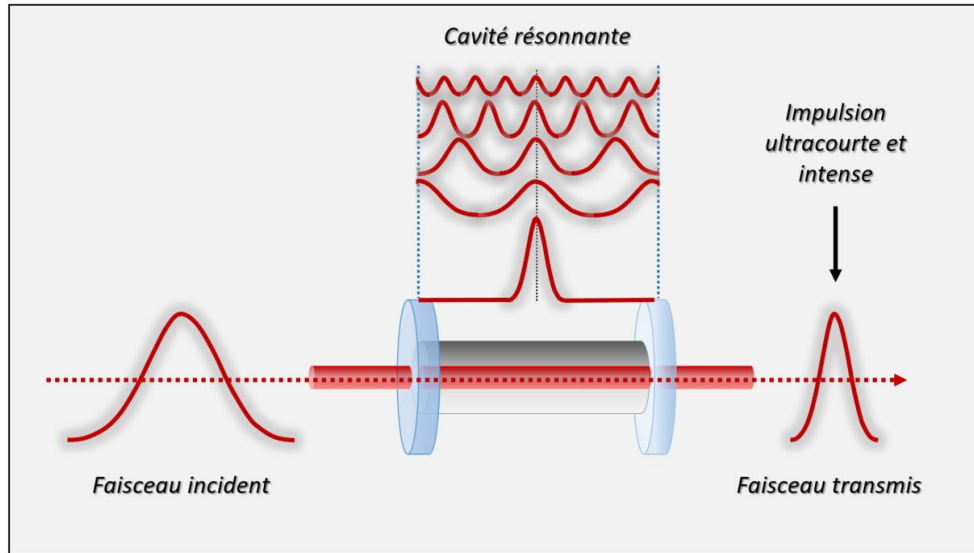


Figure 17 : Schéma traduisant le fonctionnement d'un oscillateur laser femtoseconde.

Pour sélectionner cette impulsion femtoseconde des phénomènes d'optiques non linéaires sont exploités (effet Kerr ou effet Pockels) [49]. Cette impulsion est ensuite étirée, amplifiée (souvent par un système CPA [50]) puis de nouveau compressée comme schématisé en Figure 18.

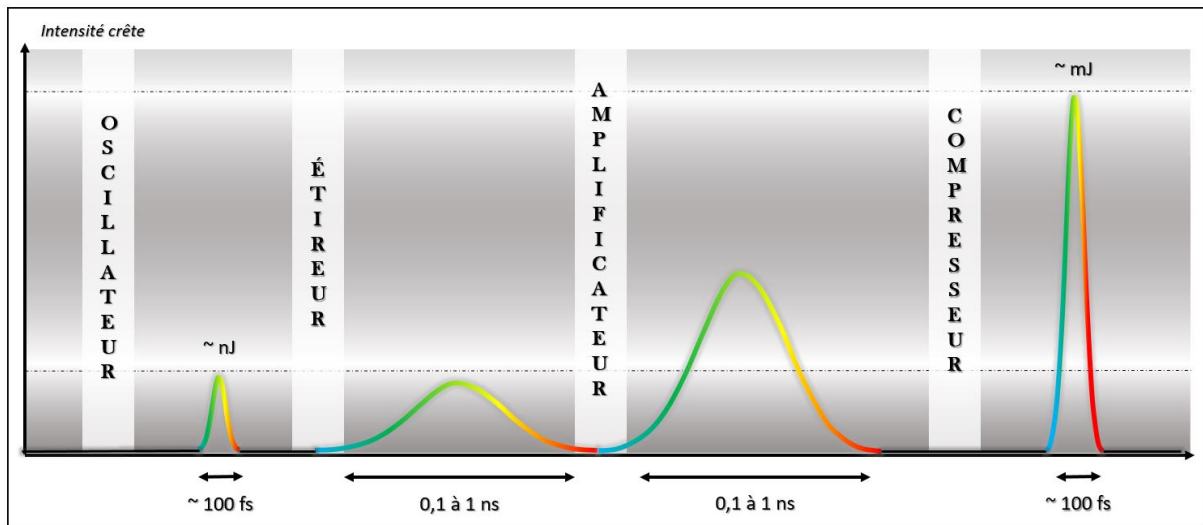


Figure 18 : Schéma simplifié du système laser femtoseconde complet, composé d'un oscillateur, d'un étireur, d'un amplificateur (type CPA) et d'un compresseur.

## B. INTERACTIONS SURFACIQUES ET CRÉATION DE STRUCTURES PÉRIODIQUES

Appréhender de façon aboutie les phénomènes d'interaction laser – matière ainsi que tous les mécanismes le plus souvent photothermiques et photomécaniques qui y sont liés (cavitation,



spallation, ablation, etc.) est nécessaire afin d'étudier et de comprendre les modifications topographique et structurales générées par irradiation par laser ultracourt [51].

Lors de l'irradiation par laser ultracourt d'un matériau, les mécanismes d'absorption de la lumière dépendent fortement de la nature de ce matériau et de la fluence déposée en surface. Un matériau solide peut être décrit comme étant un réseau d'atomes liés plus ou moins fortement aux électrons qui les entourent. Dans le cas d'un métal, les électrons quasi libres vont recevoir l'énergie déposée par absorption de photons très rapidement avec des durées de l'ordre de dizaine de femtosecondes. Leur relaxation peut, quant à elle, durer jusqu'à une dizaine de picosecondes. Après l'accumulation d'énergie, les électrons libres transmettent cette énergie au réseau d'ions par collisions (couplage électron / phonon) jusqu'à ce que le matériau atteigne un état d'équilibre thermodynamique. La durée d'impulsion est généralement plus courte que le temps de thermalisation, ce qui crée un déséquilibre entre les deux systèmes que sont les électrons libres et les ions constituant le réseau du matériau. L'évolution de ces deux systèmes est régie par le modèle TTM (Two Temperature Model en anglais) développé en 1974 [52, 53] et caractérisée par ces deux équations couplées de transfert énergétique :

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - \gamma(T_e - T_i) + S(z, t) \quad (2)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma(T_e - T_i) + \left[ \frac{\partial}{\partial z} \left( k_i \frac{\partial T_i}{\partial z} \right) \right] \quad (3)$$

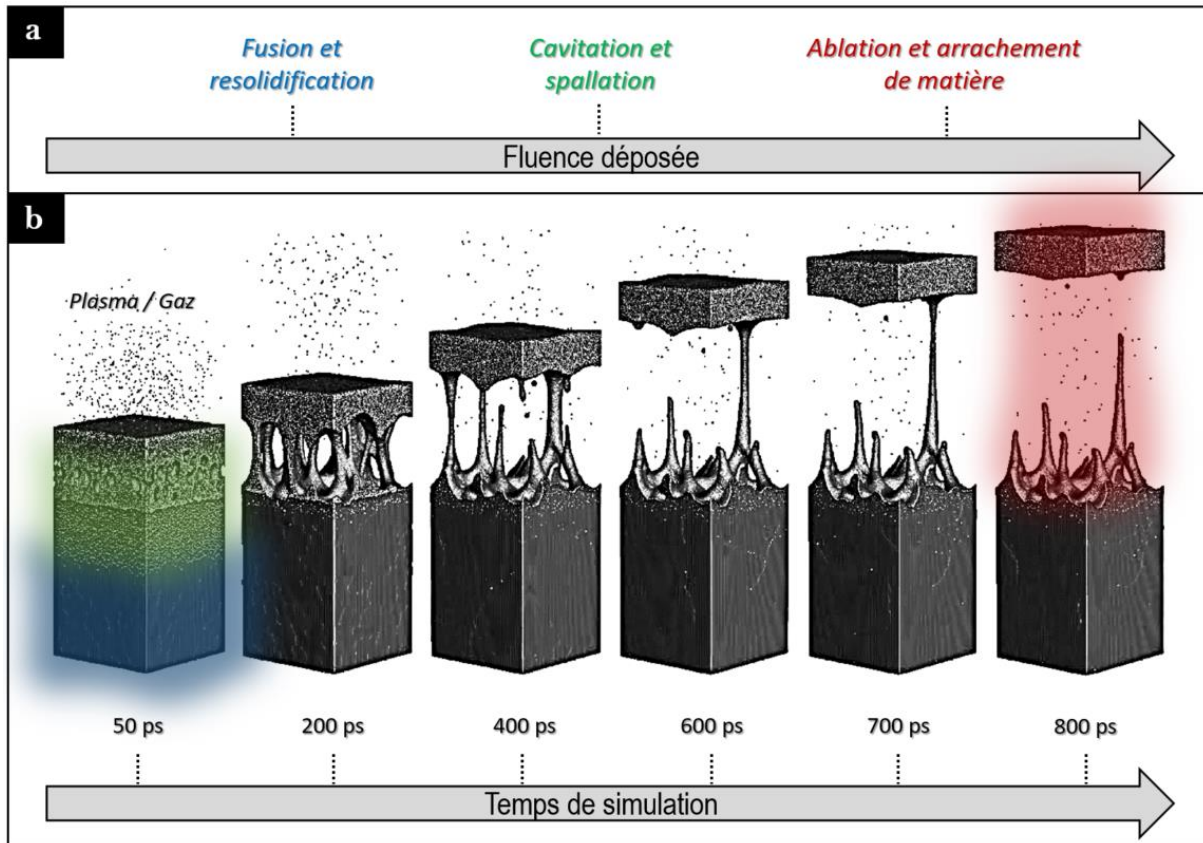
Les différents termes de ces équations représentent :

- $C_e$  et  $C_i$  : respectivement les capacités calorifiques volumiques des ions et des électrons
- $T_e$  et  $T_i$  : respectivement les températures électroniques et ioniques
- $k_e$  et  $k_i$  : respectivement les conductivités thermiques des électrons et des ions
- $S$  : le terme source de chaleur correspondant à l'énergie incidente du laser
- $\gamma$  : le coefficient de couplage électron – phonon

Les transferts d'énergie s'effectuent par collisions entre les électrons et le réseau générant une augmentation de chaleur du système conduisant ainsi, et ce en fonction de l'énergie laser déposée et des propriétés thermodynamiques du matériau, à différents phénomènes thermiques. Toutefois, des phénomènes « non-thermiques » peuvent se produire, mais il s'agit là principalement de cas qui ne seront pas développés.

En fonction de la température atteinte par le matériau (température de fusion, d'évaporation, etc.), des modifications structurales peuvent avoir lieu. L'énergie déposée à la surface par l'irradiation est transmise au réseau et convertie en énergie cinétique, pouvant ainsi conduire à de l'éjection de matières et de particules. C'est ce que l'on nomme des phénomènes d'ablation laser

[47, 51, 54, 55]. Différents mécanismes conduisant à de l'ablation sont présentés en **Figure 19a** en fonction de l'évolution de la fluence d'irradiation. Il s'agit principalement de fusion et de resolidification, de phénomènes de cavitation et de spallation ou encore d'arrachement de matière par décomposition. La **Figure 19b** schématise quant à elle une zone d'un matériau métallique irradié par laser ultracourt. Elle a été obtenue par une méthode type d'analyse par dynamique moléculaire. Certains des mécanismes conduisant à de l'ablation y sont ainsi illustrés en fonction du temps de simulation, tout comme les ordres de grandeurs des dimensions des couches affectées et des éléments ablatés.

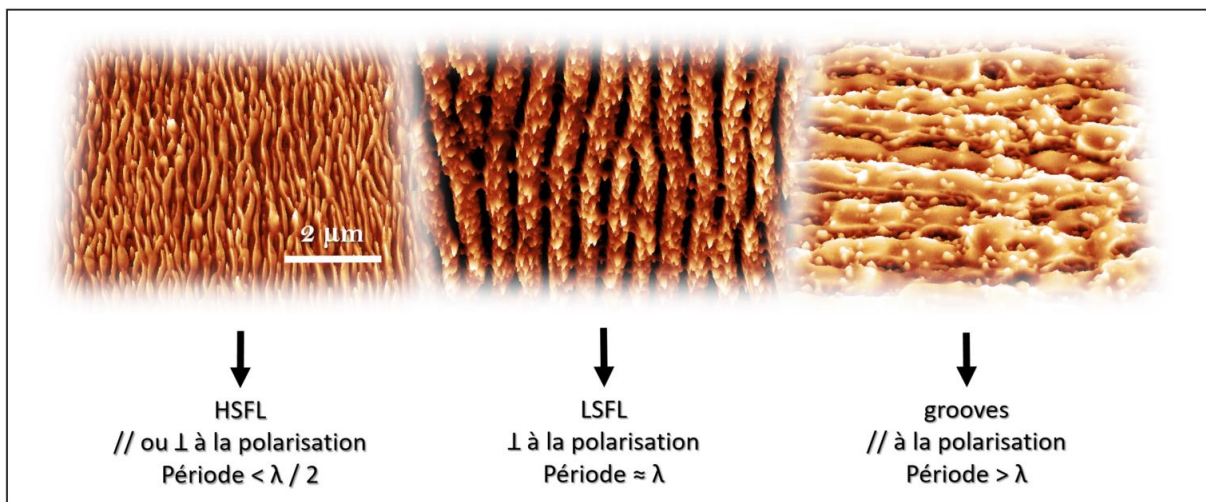


*Figure 19 : a) Évolution des mécanismes conduisant à de l'ablation laser en fonction de la fluence d'irradiation. b) Simulation de dynamique moléculaire illustrant l'évolution de la surface d'un matériau irradié par laser ultracourt (adapté de [47, 55]).*

Du fait de ces différents mécanismes conduisant à de l'ablation de matières, selon les différentes catégories de matériaux, de nombreux types de modifications topographiques peuvent se produire en surface du matériau irradié. Ces structurations périodiques de surfaces, nommées LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures) ou ripples, ont été observées pour la première fois en 1965 sur un substrat de germanium irradié [56]. Depuis, ces structures ont été observées sur nombre de matériaux conséquent, allant des métaux amorphes ou cristallins, jusqu'à des semi-conducteurs ou encore des polymères. Les LIPSS peuvent être obtenus par irradiations courtes ou ultracourtes, nanoseconde ou femtoseconde, avec un large panel de caractéristiques : forme,

taille, orientation etc... Ces caractéristiques propres permettent de les catégoriser en différents sous-groupes de LIPSS [18, 23, 57–59]. La **Figure 20** expose les trois principales catégories de ripples connues à ce jour. Ces micro- et nanostructures sont nommées : HSFL (High Spatial Frequency LIPSS), LSFL (Low Spatial Frequency LIPSS) et grooves. Il est possible de décrire ces trois catégories comme suit :

- Les HSFL, sont quant à eux d'orientation perpendiculaire ou parallèle à la polarisation du champ électrique, ils constituent donc deux types d'HSFL, tous deux formés dans un régime sub-ablatif. Ils ont une périodicité inférieure à  $(\lambda/2)$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du laser utilisé.
- Les LSFL sont perpendiculaires à la direction de la polarisation du champ électrique. Ils sont formés dans un régime proche ablatif et présentent une périodicité proche de la valeur de la longueur d'onde du laser utilisé, ou légèrement inférieure à cette valeur.
- Les grooves apparaissent avec des périodes supérieures à la longueur d'onde du laser utilisé. Ils sont générés à des doses plus élevées en régime ablatif et sont parallèles à la polarisation du champ électrique.



*Figure 20 : Principales catégories de LIPSS générés par irradiation laser ultracourt sur un métal.*

Depuis la découverte des LIPSS de nombreuses théories concernant les mécanismes conduisant à leur création ont été établis. Certaines d'entre elles sont plus ou moins contradictoires. Plusieurs groupes de recherche s'accordent en ce qui concerne les phénomènes générant les LSFL et les grooves dans des régimes relativement ablatifs. Comme l'indique la théorie de Sipe [60], les LSFL sont formés par des mécanismes d'interférence entre la lumière incidente du laser et des champs radiatifs plasmoniques ou non plasmoniques. Les rugosités déjà présentes avant irradiation en surface mais également celles créées par le laser dès la première impulsion, de type bosse, trous ou nanoparticules, constituent des précurseurs à la création de ces structures. Globalement, les interférences entre le faisceau incident et les ondes de surface (notamment cylindriques et plasmoniques) causent des oscillations périodiques du profil de

température des électrons. Ceux-ci transmettent leur énergie au réseau avec une forte diffusion, ce qui génère une modulation spatiale de la température qui s’accompagne de transformations de phase et de phénomènes tels que la fusion, l’évaporation ou encore l’ablation de matière [59, 61–66].

Les grooves sont formés en régime encore plus ablatif par d’autres mécanismes d’interférences et/ou des ondes hydrothermales, mais ont comme précurseurs des bosses ou des trous de LSFL déjà formés aux impulsions laser précédentes.

Pour les HSFL, les chercheurs s’accordent beaucoup moins, et la théorie de Sipe ne s’applique pas. Cependant, des travaux mettant en jeu des simulations assez récentes sur des métaux et semi-conducteurs, ont montré que ces types de structures se forment à des régimes en dessous de l’ablation sont générés par un ensemble de mécanismes hydrodynamiques. Des ondes hydrothermales sont induites en surface par des champs non radiatifs, conduisant des points chauds de flux de fusion. La périodicité de ces structures est liée à une instabilité de type Bénard-Rayleigh-Marangoni directement influencée par certaines caractéristiques du matériau irradié, comme sa viscosité, les tensions de surface générées ou encore sa diffusivité thermique. Ces caractéristiques agissent sur la durée de vie de la couche fondue et également sur son déplacement en surface [21, 67].

Le **Tableau 4** synthétise les mécanismes conduisant à la création des différents types de ripples, notamment les précurseurs et les phénomènes physiques à l’origine de l’orientation et de la périodicité de ces structures.

LIPSS	Précurseurs	Origine de l’orientation	Origine de la périodicité	Rétroaction
HSFL //	Cavités induites par laser ou trous de LSFL	Ondes hydrothermales induites par des champs non radiatifs	Instabilité convective de Marangoni	Fusion
HSFL ⊥	Bosses, ou protrusions induites par laser	Ondes hydrothermales induites par des champs non radiatifs	Instabilité convective de Marangoni	Fusion et possible ablation
LSFL ⊥	Trous, bosses, nanoparticules	Champs radiatifs plasmoniques ou non-plasmoniques	Interférences	Ablation
Grooves //	Trous de LSFL, bosses	Champs radiatifs	Interférences	Ablation
Structures hexagonales	Points chauds	?	Instabilité convective de Marangoni	Fusion, ablation / cavitation

*Tableau 4 : Tableau récapitulatif des différents LIPSS et de leurs mécanismes de formation (adapté de [21]).*

Des structures atypiques à l’échelle micrométrique ont également été rapportées récemment. Une mise en forme temporelle de faisceau, couplée à un contrôle de la polarisation et à un balayage de faisceau adapté ont conduit à l’apparition de structures différentes des LIPSS classiques (LSFL et HSFL) [18, 57]. La **Figure 21** présente des exemples de ce type de structurations micrométriques générées sur de l’acier inoxydable. Elles ont été obtenues par irradiation laser



ultracourt dynamique avec une mise en forme temporelle de faisceau et différentes configurations de modification de la polarisation. Deux types de configurations ont été utilisées dans ces travaux : des polarisations linéaires croisées et des polarisations circulaires, avec des impulsions séparées de différents délais. Il s'agit là de deux configurations, mais un panel d'autres combinaisons peut être utilisé en jouant sur tous ces paramètres. Ces « LIPSS-2D » sont formés lorsque la surface du matériau irradié proche de la fusion est soumise à des mouvements microfluidiques convectifs. Le délai influe sur les gradients de température et sur le temps durant lequel le matériau est soumis à ces forces convectives. Ces structurations contrôlées ouvrent la voie vers d'autres types d'applications, comme par exemple la création de surfaces biomimétiques [68].

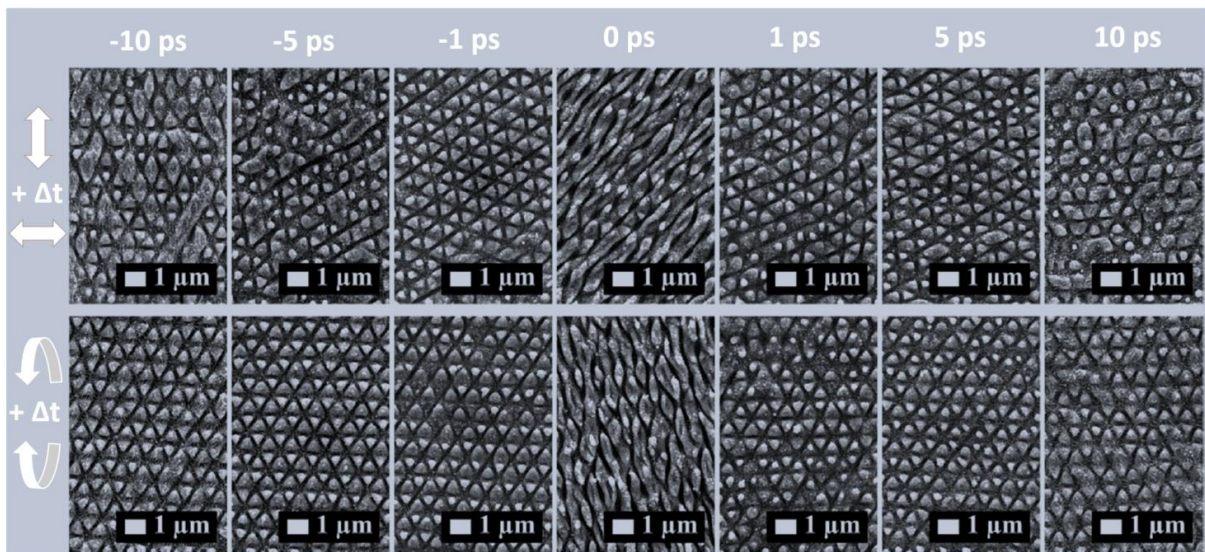


Figure 21 : Images SEM de LIPSS-2D générés par irradiation laser ultracourt d'acier inoxydable avec une fluence de  $0,1 \text{ J/cm}^2$  et avec deux configurations de mise en forme temporelle de faisceau mettant en jeu des polarisations linéaires croisées et circulaires (adapté de [18]).

Encore plus récemment, de nouveaux types de LIPSS, ne rentrant pas dans les trois principales catégories que sont les HSFL, les LSFL et les grooves, ont été découverts. Il s'agit de structures de type hexagonales (nanotrous, nanobosses, etc...) apparaissant à des échelles nanométriques. Ces structures (notamment leur périodicité) sont également dues à des phénomènes d'instabilités convectives de Marangoni. Ils ont été observés sur des matériaux métalliques cristallisés comme le Nickel irradiés à faibles fluences [19, 21, 69]. La Figure 22 expose quelques types de nanostructures hexagonales qu'il est possible d'obtenir sur du Nickel par irradiation laser à impulsions femtosecondes.

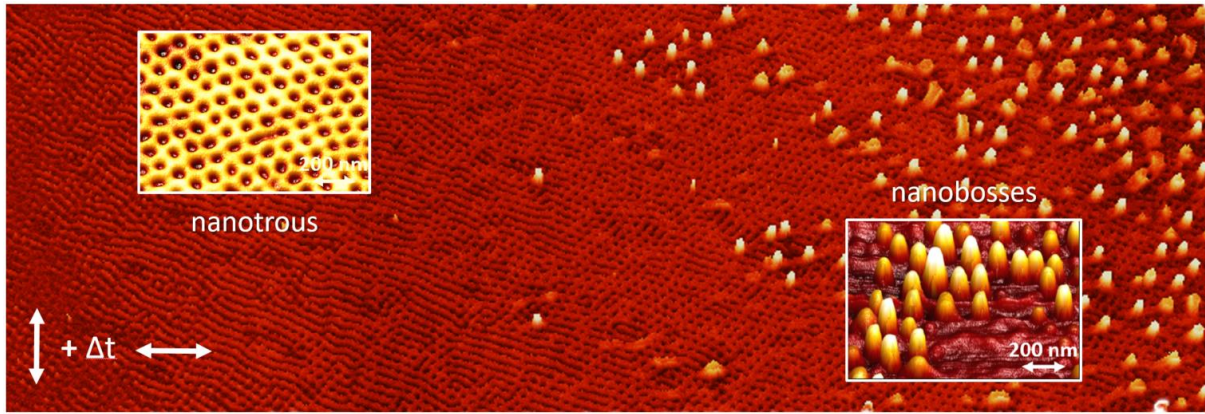


Figure 22 : Nanostructures hexagonales obtenues sur du Nickel par irradiation laser femtoseconde en doubles impulsions avec des polarisations croisées séparées d'un délai de 10 ps et une fluence totale moyenne de 0,09 J/cm<sup>2</sup>. Les flèches blanches représentent les directions des polarisations du champ électrique (adapté de [19]).

## II. 2. IRRADIATIONS ULTRABRÈVES DE VERRES MÉTALLIQUES

Dans le cas d'irradiations de verres métalliques, comme pour les métaux cristallisés classiques, des modifications topographiques et structurales peuvent être engendrées en surface par laser ultrabref. Ces deux aspects sont donc abordés succinctement dans cette section.

### A. TYPES DE STRUCTURES CRÉÉES

Les verres métalliques se comportent comme des métaux cristallins car ils sont identiques en termes de compositions. Ainsi, les quatre principaux types de structures périodiques devraient pouvoir être rencontrés, à savoir : les LSFL, les grooves les HSFL et les nanostructures hexagonales. Les irradiations ultracourtes ont été étudiées beaucoup plus récemment sur les verres métalliques que sur les métaux cristallins, ce qui fait que la bibliographie reste encore à étoffer sur ce sujet.

Plusieurs groupes ont exposé leurs travaux sur la création de structures de types LSFL, grooves ou anneaux sur des verres métalliques. Il s'agit là des structures les plus faciles d'obtention car elles se créent en régime ablatif [70– 74]. En revanche, une des principales différences avec leurs homologues cristallins est l'absence de larges défauts de types joints de grains ou dislocations. Cette absence de défaut leur confère un état de surface particulièrement lisse et présentant peu de rugosités. Plusieurs travaux de recherches ont ainsi montré que les verres métalliques sont des matériaux éminemment intéressants pour l'obtention de structures très régulières avec peu de bifurcations [22, 75, 76]. La Figure 23 montre un exemple de comparaison de l'aspect des structures de type LSFL obtenues après irradiation d'un métal cristallisé et d'un verre métallique massif préalablement poli.



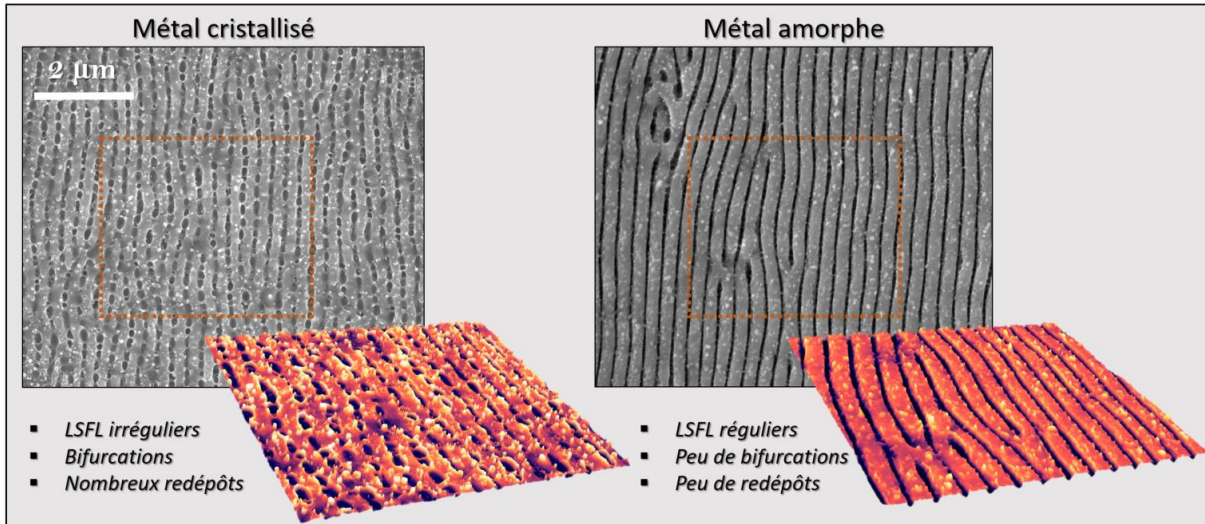


Figure 23 : Figures SEM montrant l'aspect de LSFL obtenus après irradiation par laser femtoseconde d'un métal cristallisé et d'un verre métallique massif.

Les études menées sur les irradiations par laser de verres métalliques massifs obtiennent ces LIPSS très réguliers à des nombres de tirs relativement élevés comme observables sur Figure 24 qui montre les principaux aspects rencontrés [16, 22, 75, 77, 78].

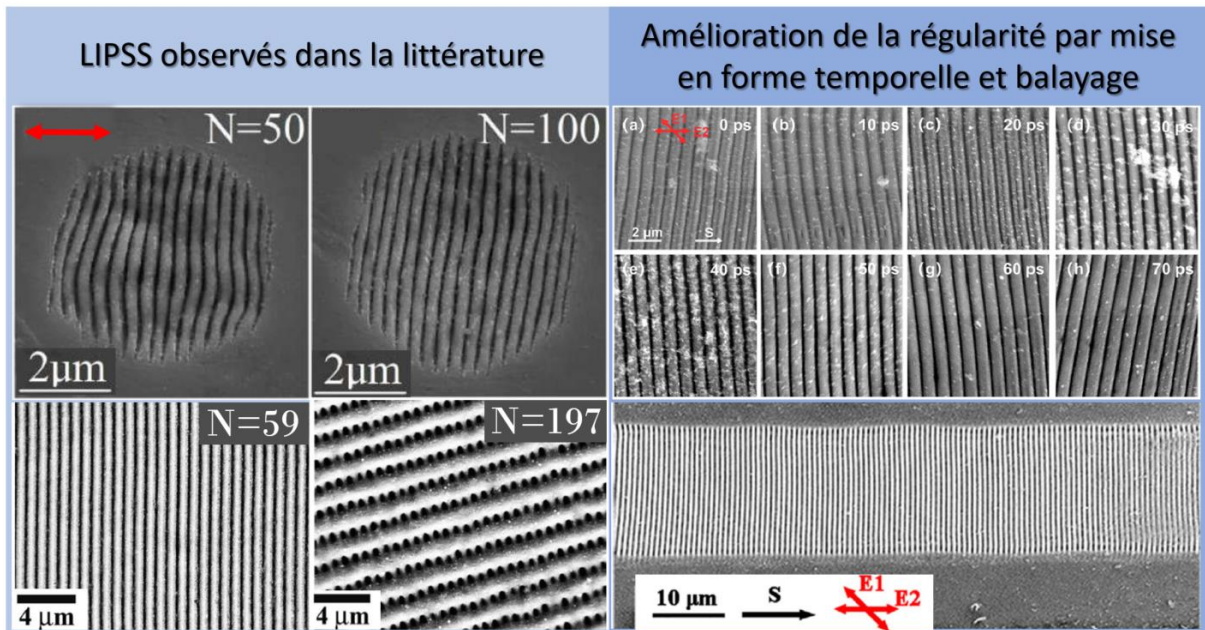


Figure 24 : Principaux LIPSS obtenus dans la littérature dans des études concernant l'irradiation par laser de verres métalliques massifs (adapté de [16, 22, 75, 77, 78]).

Ils justifient ces fortes régularités par l'excellent profil de rugosités induit par le caractère amorphe des verres métalliques et au polissage préalable à l'irradiation. Cependant, cette régularité peut encore être améliorée par l'utilisation d'une mise en forme temporelle ou d'un balayage dynamique adapté comme présenté sur la partie droite de la Figure 24.

Les structures de type HSFL obtenues en régime sub-ablatif ont été quant à elle très peu rencontrées après irradiations ultracourtes de verres métalliques [76] et aucuns travaux ne relatent l’obtention de structures nanométriques de types hexagonales sur ces matériaux amorphes.

Le Chapitre 3 abordera notamment l’influence de la morphologie surfacique et des caractéristiques des verres métalliques sur l’apparition des différentes structures par irradiation laser.

## B. MODIFICATIONS STRUCTURALES INDUITES

Les modifications structurales sont généralement peu rencontrées sur les matériaux irradiés par lasers ultracourts, et ce notamment à cause des forts taux de chauffe et de refroidissement générés par ces lasers. Cependant, des modifications structurales ont déjà été observées théoriquement et expérimentalement sur des matériaux cristallins irradiés par laser. Ces modifications dépendent bien évidemment des propriétés thermiques du matériau irradié et des paramètres laser utilisés, avec une influence non négligeable de la fluence utilisée et de la durée d’impulsion laser. En plus de l’amorphisation possible d’un matériau cristallin, différents types de défauts ponctuels ou linéaires peuvent être rencontrés comme le présente la **Figure 25**. Ces défauts peuvent donc être très localisés comme des lacunes, des atomes se plaçant en position interstitielle ou des dislocations occasionnelles, mais ils peuvent aussi apparaître à plus grande échelle comme pour des dislocations récurrentes ou des joints de grains [79].

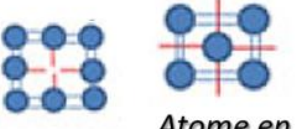
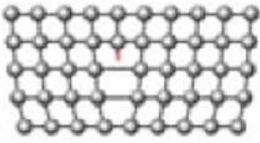
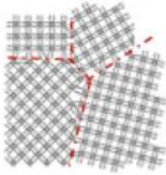
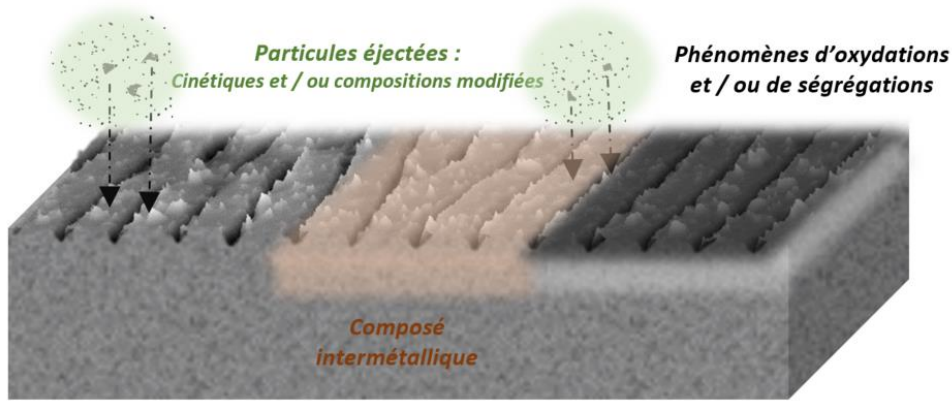
Défauts ponctuels	Dislocations	Joints de grains
 <p data-bbox="252 1473 359 1505">Lacune</p> <p data-bbox="402 1451 550 1527">Atome en interstitiel</p>		

Figure 25 : Types de défauts ponctuels et linéaires pouvant être générés dans un métal cristallin par irradiation laser

D’autres modifications structurales peuvent apparaître lors d’éjection de particules pendant l’irradiation laser et qui sont ensuite redéposées en surface. De plus, dans le cas des verres métalliques, les différences d’affinité à l’oxydation et de températures de fusion et d’évaporation des divers éléments rentrant dans leur composition peuvent induire la création d’oxydes ou de composés intermétalliques cristallisés après irradiation [16, 80]. La **Figure 26** illustre les différentes modifications structurales pouvant être générées en surface et sous surface des verres métalliques par irradiation laser femtoseconde.





*Figure 26 : Schéma illustrant les principales modifications structurales pouvant être générées à la surface d'un verre métallique irradié par laser femtoseconde.*

De façon générale, peu importe le procédé utilisé, les phénomènes de dévitrification s'opérant dans les verres métalliques conduisent à la formation de composés intermétalliques, souvent initiés par l'apparition de particules icosaédrales [40, 81]. Dans le cadre d'irradiation laser, les oxydes sont aussi fréquents. Lors d'irradiations de verres métalliques à base de zirconium, des cristaux de zircone monoclinique  $ZrO_2$  sont souvent rencontrés dû à l'affinité du zirconium à l'oxydation, s'accompagnant parfois de précipités d'autres éléments présents dans la composition initiale [16, 82].

### III. FONCTIONNALISATION DE SURFACE DES VERRES MÉTALLIQUES

Fonctionnaliser une surface est le fait de donner à cette surface de nouvelles fonctionnalités qu'elle ne possédait pas avant. Cette fonctionnalisation peut être générée par différents procédés et touche deux principaux aspects : des modifications topographiques et des modifications structurales. Cette troisième section du Chapitre 1 aborde les différents types de fonctionnalisations topographiques et structurales qui ont déjà été obtenues sur tout type de matériau en général puis sur les verres métalliques massifs. Les méthodes utilisées seront aussi abordées. Ce bilan bibliographique permet de faire le point sur les fonctionnalisations envisagées pour remplir l'objectif de fonctionnaliser des verres métalliques sous forme de couches minces en utilisant un laser ultrabref.

### III. 1. FONCTIONNALISATION TOPOGRAPHIQUE DES VERRES MÉTALLIQUES MASSIFS

La fonctionnalisation dite « topographique » est l'un des deux grands types de fonctionnalisation de surface de matériaux. Dans cette partie, les différentes méthodes permettant de générer des modifications topographiques surfaciques de matériaux et plus précisément de verres métalliques seront présentées brièvement ainsi que les types de morphologies rencontrées. Finalement, les applications visées grâce à cette fonctionnalisation seront exposées.

#### A. DIFFÉRENTS TYPES DE TEXTURATIONS

De nombreuses méthodes permettent d'obtenir des texturations topographiques de surface, et ce à différentes échelles (millimétrique à nanométrique) [15, 83–87]. Certaines de ces méthodes sont avantageuses, soit pour la texturation de gammes de matériaux spécifiques, ou encore car elles sont répétables et / ou contrôlables. Parmi les principales méthodes permettant de générer à la surface d'un large panel de matériaux des structures à petites échelles, on compte : les techniques d'attaques chimiques, la lithographie, le thermoformage et enfin les irradiations laser. Elles ont chacune leurs spécificités et permettent d'obtenir des structures périodiques ou non, à différentes échelles sur des matériaux cibles (matériaux métalliques, vitreux ou polymères). La **Figure 27** fait une synthèse des types de texturations qu'il est possible d'obtenir en utilisant ces quatre méthodes, ainsi que leurs spécificités.

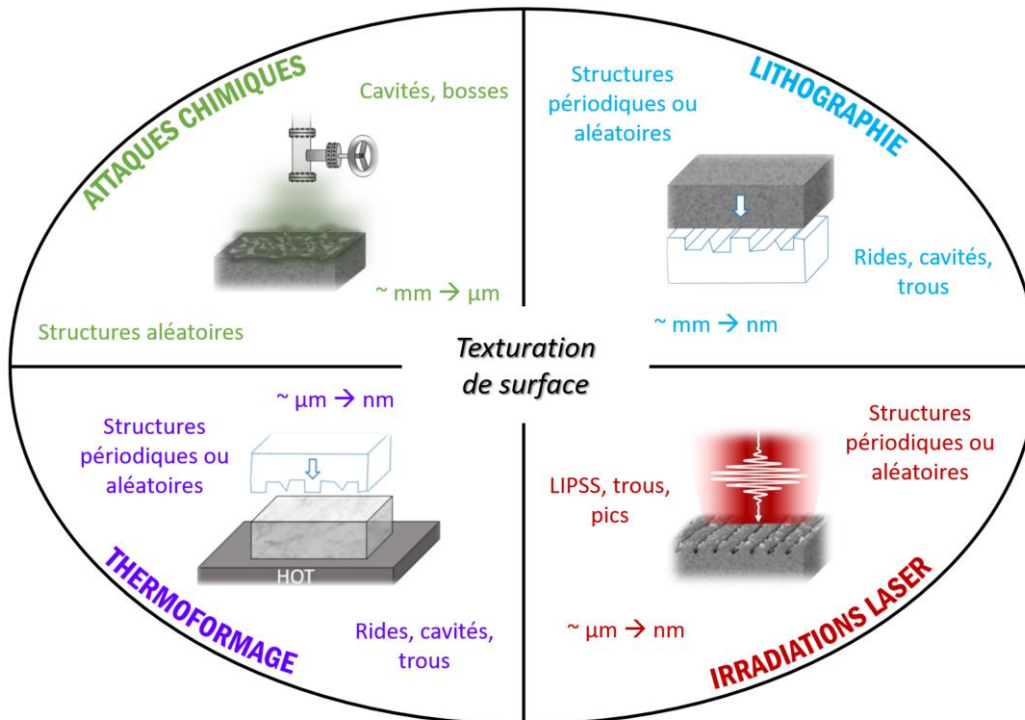


Figure 27 : Techniques permettant de texturer la surface de matériaux, accompagnées de leurs spécificités.

Pour les verres métalliques, les techniques relativement répandues sont le thermoformage et les irradiations laser, permettant d'obtenir des structures périodiques ou non avec une large gamme d'échelles.

Le thermoformage est tout de même lié aux propriétés thermodynamiques du matériau (températures caractéristiques, viscosité, propriétés de déformation, etc.). C'est notamment pour cela que ce procédé s'applique très bien aux verres métalliques. Cependant, la qualité des structures reste corrélée à l'état de surface et aux propriétés thermomécaniques du moule utilisé. De plus, des phénomènes d'oxydations peuvent être générés dans le matériau texturé.

Dans ces travaux de thèse, le procédé de texturation choisi est la texturation laser, procédé en une étape permettant d'obtenir une large gamme de types de texturations à diverses échelles de façon répétable.

## B. DOMAINES APPLICATIFS

Certains travaux traitent des types de structures qu'il est possible d'obtenir sur les verres métalliques massifs par laser et des modifications engendrées en termes de propriétés à l'échelle microscopique ou macroscopique. Notre objectif est de fonctionnaliser la surface de couches minces de verres métalliques par laser. Le but est donc de créer des modifications topographiques déjà rencontrées ou non et d'évaluer les fonctionnalités du matériau irradié. Pour cela, tout type de structure est envisagée dès qu'elles permettent de moduler les propriétés et caractéristiques de surface des TFMGs.

De façon générale, si le matériau utilisé est considéré adapté à l'application visée, nombres de structures permettent de modifier les propriétés de mouillabilité, de corrosion ou encore les propriétés mécaniques ou optiques du matériau. De plus des applications biologiques peuvent être visées. La **Figure 28** liste un panel de propriétés qu'il est possible de moduler grâce à des matériaux texturés et en fonction de la texturation de surface qui y a été générée. Cette figure s'appuie sur de nombreux travaux [9, 16, 23, 24, 48, 88–90].

Les structures nanométriques de type nanotrous, nanocavités et nanopuits ainsi que les nanobosses et spikes ouvrent de nombreuses perspectives applicatives, notamment dans le domaine biomédical. En effet, les nanopuits sont connus pour changer la mouillabilité du matériau en fonction de leurs caractéristiques (taille, densité, etc.), ils peuvent ainsi repousser certains liquides ou bactéries par exemple. Les matériaux « recouverts » de nanopuits en surface sont également utilisés comme détecteurs, soit par la modification des propriétés optiques ou grâce au stockage d'espèces chimiques. Utilisés comme contenant de liquides biologiques ils peuvent en outre conférer au matériau un comportement bioactif [86, 87, 91–98]. Les spikes, ou nanopics à forte densité et grand rapport hauteur / largeur, sont quant à eux connus pour permettre des répulsions mécano-bactéricides de cellules bactériennes par des mécanismes de distorsions et de coupures des membranes de ces cellules conduisant à leur mort [17, 88, 99].

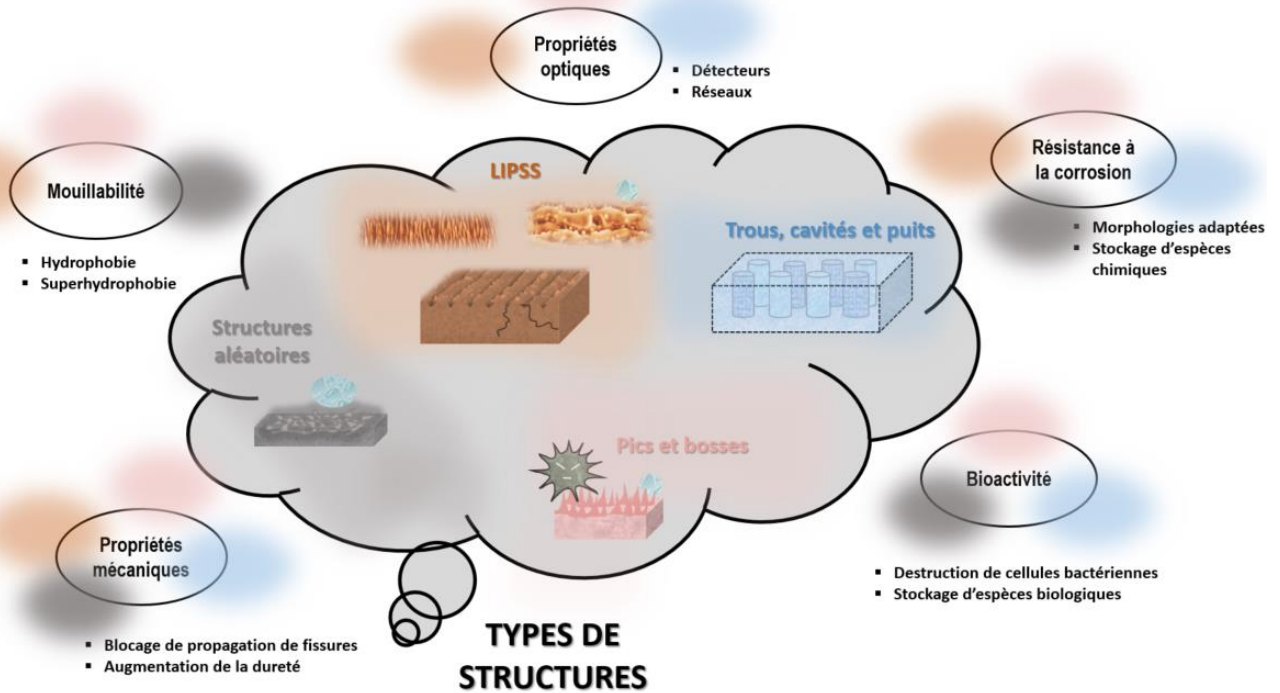


Figure 28 : Principales propriétés modulables grâce à la texturation de matériaux. Chaque catégorie de matériau est associée à une couleur renvoyant aux propriétés concernées.

### III. 2. FONCTIONNALISATION STRUCTURALE DES VERRES MÉTALLIQUES MASSIFS

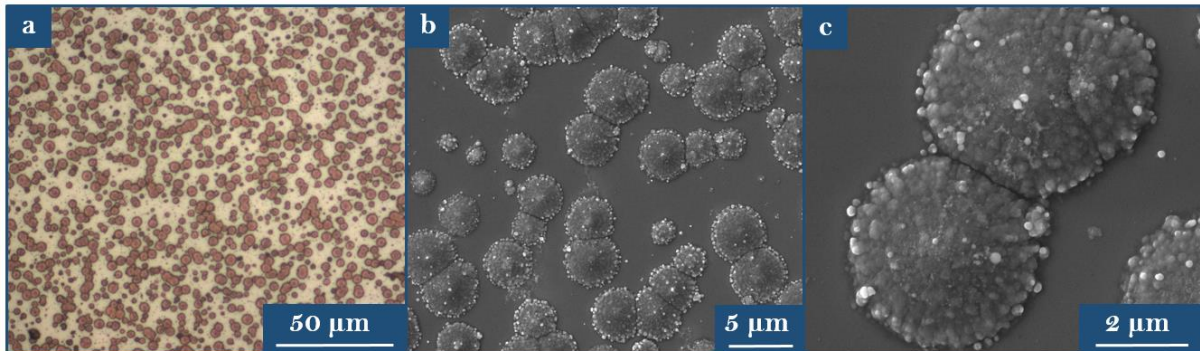
Tout comme les modifications topographiques, diverses modifications structurales générées en surface d'un matériau peuvent permettre de moduler ses propriétés. Dans cette section, plusieurs types de modifications structurales de verres métalliques ainsi que les méthodes les engendrant sont présentés. De même, les domaines applicatifs ciblés seront présentés.

#### A. MÉTHODES ET MODIFICATIONS STRUCTURALES

Les principales catégories de modifications structurales pouvant se produire en surface d'un verre métallique et tenant un rôle dans la modulation de ses propriétés sont l'oxydation, la création de défauts, de cristaux ou encore sa dévitrification.

En ce qui concerne l'oxydation (ou également la ségrégation d'espèces), ces phénomènes peuvent se produire spontanément dans le temps et lorsque le matériau est placé dans un environnement propice. Ainsi, les verres métalliques du système Zr-Cu contenant une forte teneur en cuivre (supérieure strictement à 50 %) s'oxydent dans le temps lorsqu'ils sont placés à

l'air libre. La **Figure 29** montre la formation d'îlots d'oxyde de cuivre (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  associée à un changement de coloration rose caractéristique de cet oxyde.



*Figure 29 : Images de a) microscopie optique b) c) microscopie électronique à balayage d'une couche mince de verre métallique de composition  $\text{Zr}_{35}\text{Cu}_{65}$  oxydée en surface.*

Toujours pour le système de métal amorphe Zr-Cu, lorsque la teneur en cuivre est inférieure à 50 %, la forte affinité du zirconium à s'oxyder peut conduire à la formation de dioxyde de zirconium en surface [12].

D'autres apports extérieurs de type thermiques ou chimiques peuvent également favoriser ces phénomènes de ségrégation et d'oxydation. Ainsi, des irradiations lasers peuvent engendrer ces phénomènes en surface (redépôts, etc.).

Dans le cas de création de cristaux, de composés intermétalliques ou de dévitrification complète, des méthodes thermiques ou des procédés générant des contraintes dans le matériau peuvent être utilisés. Tout comme les matériaux vitreux, les verres métalliques vont se dévitrifier en suivant des cinétiques de cristallisation particulières et en atteignant certaines températures caractéristiques. Prenons l'exemple des couches minces du système Zr-Cu encore une fois. En fonction de la stœchiométrie des films, les cinétiques de cristallisation diffèrent.

Un film de verre métallique de composition  $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{40}$  peut posséder des nucléi de zirconium réparti dans la matrice amorphe. En effet, en deçà d'une certaine teneur en cuivre, les échantillons ne sont plus amorphes et des précipités sont observables en diffraction des rayons X. Ces nucléi ayant une forte affinité à s'oxyder forment alors du dioxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  en surface et dans la matrice, ils constituent des sites privilégiés de germination et de croissance cristalline. À termes, des composés intermétalliques sont formés et le matériau est constitué de cristaux de  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  répartis dans une « matrice » de  $\text{Zr}_2\text{Cu}$ .

Pour des échantillons à forte teneur en cuivre  $\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{80}$ , des nucléi de cuivre sont répartis dans la matrice amorphe. Ils forment alors des cristaux de cuivre sous forme FCC et le composé intermétallique le plus susceptible de se former est la phase  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ . À termes, un mélange de ces deux phases cristallines apparaît.

Les compositions où la teneur en cuivre est comprise entre 48 et 70 % sont les plus stables en termes de structure amorphe. Leur stabilité est également liée à la morphologie du film (compacité, présence de porosités, etc.). Pour ces gammes de composition, des nucléi de  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$

sont les premiers à se former, conduisant en définitif à un mélange entre cette phase et des cristaux de  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$  [12].

## **B. DOMAINES APPLICATIFS**

Les modifications structurales ont un impact direct sur la chimie de surface des matériaux fonctionnalisés. Comme les texturations, ces modifications structurales peuvent moduler nombres de propriétés microscopiques et macroscopiques comme la mouillabilité, la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques ou encore le caractère bioactif.

La création d'oxydes ou d'agrégats cristallisés tout comme celle de cristaux peut permettre de bloquer la propagation de fissures et ainsi améliorer les propriétés mécaniques du matériau où ils sont présents en surface ou sous-surface. Concernant les applications liées à la mouillabilité, la bioactivité ou la résistance à la corrosion, ce sont les interactions électrostatiques qui jouent un rôle clef sur la modulation de ces propriétés [23, 88].

Les fonctionnalisations topographiques et structurales sont complémentaires en termes d'actions apportées sur l'ensemble des propriétés.

---

# **IV. CONCLUSION**

---

Ce Chapitre 1 synthétise l'état de l'art essentiel à la compréhension de cette thèse et la contextualisation du sujet. Trois principaux thèmes ont été abordés. En premier lieu, les verres métalliques ont été présentés en retraçant leur historique et en exposant les caractéristiques qui font d'eux des matériaux atypiques. Ensuite diverses méthodes de fonctionnalisation de surface ont été données, allant des méthodes les plus connues et utilisées sur tout type de matériaux, jusqu'à nous recentrer sur la voie de la fonctionnalisation par irradiation laser femtoseconde. Les interactions entre les lasers et les matériaux, et notamment, les études relatant de l'interaction entre les lasers ultracourts et les verres métalliques massifs ont été rapportées. Enfin, les différentes applications visées ainsi que les propriétés de surface pouvant être modulées ont été décrites.





---

---

# **CHAPITRE 2 :**

## **Irradiations et caractérisations de couches minces de verres métalliques Zr-Cu**

---

---

I. Contexte et objectifs .....	41
II. Élaboration des échantillons .....	41
II. 1. Dépôt en phase vapeur et polissage.....	41
II. 2. Contrôle des échantillons avant irradiation.....	43
III. Irradiation laser des verres métalliques .....	44
III. 1. L'irradiation en impulsions simples .....	45
III. 2. Paramétrage des irradiations en impulsions simples .....	47
III. 3. Irradiations spécifiques .....	51
IV. Caractérisations de surface .....	53
IV. 1. Caractérisations topographiques .....	53
IV. 2. Caractérisations chimiques.....	56
IV. 3. Caractérisations optiques.....	58
IV. 4. Analyses des résultats .....	58
V. évaluation des propriétés macroscopiques.....	62
V. 1. Échantillons irradiés par laser ultrabref.....	62
V. 2. Propriétés testées.....	64
VI. Conclusion.....	66



---

## I. CONTEXTE ET OBJECTIFS

---

Les verres métalliques sont déjà utilisés sous forme de massifs dans de nombreux domaines de niche. Cependant, leur utilisation est limitée principalement à cause de leur haut coût d'élaboration. L'apparition des verres métalliques sous forme de couches minces a permis d'élargir les applications possibles de cette gamme de matériaux à fort potentiel. Afin de viser des usages ciblés, une fonctionnalisation de surface a alors été envisagée sur des films minces de verres métalliques. Quoi de mieux qu'une fonctionnalisation par laser ultracourt pour fournir à ces verres métalliques de nouvelles fonctionnalités ? Les irradiations par lasers ultracourts sont des procédés en une seule étape, rapides et répétables ; et, du fait de leur durée d'impulsions très courte, endommagent peu le matériau. De plus, ils permettent, en modulant les paramètres d'irradiation, d'agir sur des aspects topographiques et chimiques du matériau irradié.

Le principal objectif de cette thèse est de fonctionnaliser par laser femtoseconde des verres métalliques de composition Zr-Cu en générant à leur surface des modifications topographiques et structurales. Ce chapitre présente et détaille l'ensemble de cette chaîne de fonctionnalisation, de l'élaboration des films minces, en passant par leur irradiation, jusqu'à leur caractérisation avec divers équipements. En premier lieu, les paramètres de fabrication des dépôts de Zr-Cu sont présentés avec les outils de caractérisations avant irradiation. Dans un second temps, les différents dispositifs d'irradiations ainsi que l'ensemble des paramètres sont présentés. Les instruments de caractérisations aux échelles microscopique et macroscopique ainsi que les outils de traitements de données et d'analyses sont ensuite décrits. Pour finir, sont exposés les moyens utilisés pour évaluer les performances d'une fonctionnalisation des verres métalliques irradiés.

---

## II. ÉLABORATION DES ÉCHANTILLONS

---

### II. 1. DÉPÔT EN PHASE VAPEUR ET POLISSAGE

Différents dispositifs de dépôts en phase vapeur peuvent être utilisées pour fabriquer des couches minces de verres métalliques. Pour cette étude, elles ont été réalisées à l'*Institut Jean Lamour* (IJL) de Nancy (France) par le biais d'un procédé de co-pulvérisation magnétron en configuration confocale de deux cibles (une de zirconium et une de cuivre). Les cibles utilisées sont d'une pureté supérieure à 99,9 %, et ont un diamètre de 50,8 mm pour une épaisseur de

3 mm. Les dépôts ont été réalisés dans une enceinte présentant un vide secondaire autour de  $10^{-6}$  mbar. Le dispositif de co-pulvérisation est similaire à celui présenté en **Figure 6**. Ainsi, afin de prévaloir une homogénéité du dépôt en termes de composition et d'épaisseur, une rotation du substrat utilisé est appliquée. Les substrats n'ont pas été chauffés intentionnellement pendant le dépôt du film et la température des échantillons était inférieure à 80 °C.

Les principaux paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour moduler les caractéristiques du dépôt (épaisseur, composition, morphologie du film, etc.) sont : la pression d'argon, la distance cible / substrat et les courants appliqués sur chaque cible. Pour cette thèse deux principales compositions de films minces de verre métallique ont été préparées, soit :  $Zr_{65}Cu_{35}$  et  $Zr_{50}Cu_{50}$ . Des films des systèmes Ti-Cu (amorphe) et Zr-Ag (cristallisé) ont également été préparés à l'IJL de Nancy avec la même approche.

Un système de verre métallique plus complexes à 5 éléments ( $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ ) a été utilisé, notamment pour effectuer des tests préliminaires d'irradiations lasers. Le massif de composition  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$  a été poli avant les irradiations par le biais d'un polissage mécanique sur un disque abrasif en rotation, aspergé préalablement de suspensions colloïdales. Ces dernières correspondaient successivement à des suspensions diamantées avec des tailles de grains de 15, 6, 3, 1 et  $\frac{1}{4}$   $\mu m$ . En dernière étape de polissage, une suspension de silice colloïdale a été utilisée (particule de  $SiO_2$  de 25 nm de diamètre en suspension dans une solution aqueuse). Des couches minces de composition  $Zr_{50}Au_{50}$  (cristallisées) ont quant à elles été déposées à l'*Institut de Recherche En Ingénierie des Surfaces* (IREIS) du groupe HEF. Ces couches ont été fabriquées par dépôt en phase vapeur avec une approche combinatoire et un substrat fixe.

L'ensemble des échantillons utilisés dans ces présents travaux ainsi que leurs nomenclatures, composition, format et les détails des procédés de fabrication sont exposés dans le **Tableau 5** ci-dessous :

Nomenclature	Composition de l'échantillon	Structure	Type	Procédé d'élaboration			Traitements avant irradiation
				Montage	Substrat	Pression d'argon	
<u>TFMG1</u>	$Zr_{65}Cu_{35}$	Amorphe	Couche mince	PVD confocal	En rotation	1 Pa	/
<u>TFMG2</u>	$Zr_{65}Cu_{35}$	Amorphe	Couche mince	PVD confocal	En rotation	0,5 Pa	/
<u>TFMG3</u>	$Zr_{50}Cu_{50}$	Amorphe	Couche mince	PVD confocal	En rotation	1 Pa	/
<u>TFMG4</u>	$Zr_{50}Cu_{50}$	Amorphe	Couche mince	PVD confocal	En rotation	0,5 Pa	/
<u>TFMG5</u>	$Ti_{50}Cu_{50}$	Amorphe	Couche mince	PVD confocal	En rotation	1 Pa	/
<u>TFMG6</u>	$Ti_{50}Cu_{50}$	Amorphe	Couche mince	PVD (confocal)	En rotation	1 Pa	/
<u>A1</u>	$Zr_{67}Ag_{33}$	Cristallisé	Couche mince	PVD (confocal)	En rotation	1 Pa	/
<u>A2</u>	$Zr_{50}Au_{50}$	Cristallisé	Couche mince	PVD (combinatoire)	Fixe	0,25 Pa	/
<u>BMG</u>	$Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$	Amorphe	Massif	Trempe thermique	/	/	Polissage

*Tableau 5 : Récapitulatif des échantillons utilisés et de leurs caractéristiques*

## II. 2. CONTRÔLE DES ÉCHANTILLONS AVANT IRRADIATION

### A. ÉTAT DE SURFACE

L'état de surface des échantillons avant irradiation est un paramètre ayant une influence non négligeable sur les résultats d'irradiation, notamment sur les types de structurations surfaciques obtenues ainsi que sur leur régularité. Ainsi, afin de contrôler le profil et la taille des rugosités présentes en surface des échantillons avant irradiation, des analyses surfaciques ont été réalisées.

L'échantillon massif, pouvant présenter des rugosités maximales en surface de l'ordre du micromètre, a été observé aux microscopes optique et électronique à balayage dans un premier temps. Ensuite, le profil de rugosités a été mesuré à l'aide d'un profilomètre de type « *DektakXT* » de la société Bruker sur une distance de 2 mm avec un échantillonnage de 10 mesures. Cette analyse a permis de calculer une valeur de rugosité arithmétique moyenne que l'on notera **Ra** par la suite, une moyenne quadratique moyenne **Rq** et une valeur de rugosité maximale du profil sur la zone étudiée que l'on notera **Rz** par la suite. Le profil de rugosités a uniquement été mesuré dans ce cas à l'aide d'un profilomètre et non d'un microscope à force atomique dont les seuils de tailles de rugosités sont plus faibles.

En ce qui concerne les couches minces déposées par PVD, elles possèdent une rugosité plus lisse que le massif. Ainsi, après observation de l'état de surface au SEM, leur profil de rugosités a directement été mesuré à l'AFM (microscope à force atomique). L'équipement AFM « *Dimension ICON* » de la société Bruker (Billerica, MA, USA) a été utilisé en mode « *ScanAsyst-Air* » avec une pointe en nitrure de silicium. En plus de la composition du film, la pression d'argon utilisé lors d'un dépôt en phase vapeur a une influence directe sur la morphologie des couches minces obtenues. De ce fait, le profil de rugosités a été mesuré pour au moins un échantillon de chaque lot de Zr-Cu ; à savoir : composition et pression d'argon données. Les analyses réalisées au microscope à force atomique ont été faites successivement sur 25  $\mu\text{m}^2$ , 1  $\mu\text{m}^2$ , 0,25  $\mu\text{m}^2$ . De même que pour les analyses effectuées au profilomètre, les rugosités **Ra**, **Rq** et **Rz** ont été calculées suite à l'analyse. Le **Tableau 6** résume les valeurs de rugosités moyennes surfaciques arithmétiques et quadratiques, et la rugosité maximale du profil, obtenues pour les principaux lots d'échantillons.

Nomenclature de l'échantillon	Composition de l'échantillon	Rugosité arithmétique moyenne $R_a$	Rugosité quadratique moyenne $R_q$	Rugosité maximale du profil $R_z$	Équipement de mesure	Observations
TFMG1	Zr <sub>65</sub> Cu <sub>35</sub>	1,19	1,50	12,8	AFM (sur 1 μm <sup>2</sup> )	Petites colonnes – quelques fissures
TFMG2	Zr <sub>65</sub> Cu <sub>35</sub>	1,61	1,98	13,3	AFM (sur 1 μm <sup>2</sup> )	Colonnes larges
BMG	Zr <sub>41,2</sub> Ti <sub>13,8</sub> Cu <sub>12,5</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>22,5</sub>	3,276	3,829	16,315	Profilomètre (sur 2 mm)	Quelques rayures visibles après polissage

Tableau 6 : Valeurs de rugosités des échantillons déterminées par AFM et par profilométrie

## B. DIFFRACTION DES RAYONS X

Afin de contrôler la structure amorphe des échantillons et notamment l'apparition d'éventuelles recristallisations, des mesures de diffractions des rayons X ont été opérées sur les échantillons en couches minces après fabrication des dépôts. Les analyses ont été réalisées sur une plage d'angle  $2\theta$  allant de 25 à 95 degrés à l'aide d'un diffractomètre *AXS Bruker D8 Advance*. Les mesures ont été faites avec un diffractomètre de montage Bragg Brentano avec une source de radiation standard  $\text{CuK}\alpha$  à la longueur d'onde située à  $\lambda = 0,1540598$  nm. Les films ont été testés après réalisation des dépôts de couches minces sur les substrats de silicium.

---

## III. IRRADIATION LASER DES VERRS MÉTALLIQUES

---

Suite à l'analyse des échantillons non irradiés, à savoir de leur état de surface et de leur structure, ces derniers ont pu être irradiés. Remarquons que malgré l'échelle de rugosité relativement faible en surface des échantillons, ces rugosités présentent une distribution bien distincte selon les échantillons ; et ce en particulier pour les couches minces de Zr-Cu. Les rugosités présentes, ainsi que leur distribution, affectent particulièrement la réponse du matériau soumis à l'irradiation laser, notamment les seuils de dommage et d'ablation de l'échantillon, et de ce fait, les types de structurations générées et leur régularité. Une méthode classique de mesures des fluences seuils des différents échantillons, proposée par Liu [100], a été utilisée préalablement à l'irradiation laser. Cette méthode va être exposée dans cette section après avoir présenté le dispositif de génération d'impulsions femtosecondes en configuration d'impulsions simples. Ensuite, d'autres configurations du dispositif d'irradiation seront exposées dans cette

section, à savoir des systèmes de mise en forme temporelle de faisceau et d'irradiations sous vide. En dernier lieu, la démarche mise en place sera énoncée.

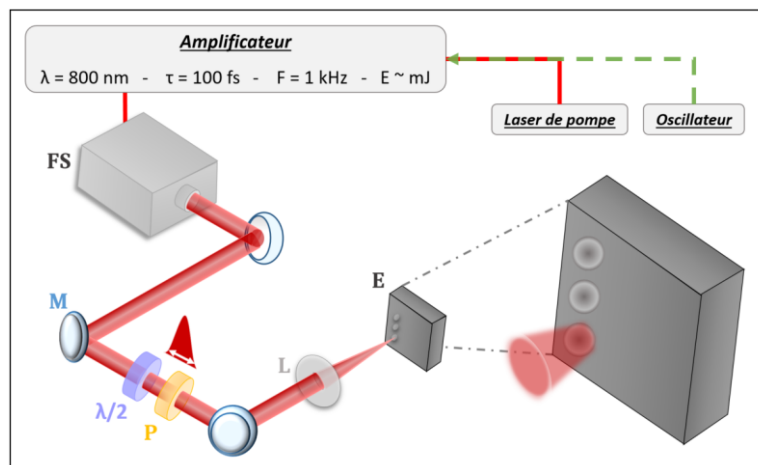
### III. 1. L'IRRADIATION EN IMPULSIONS SIMPLES

#### A. GÉNÉRATION D'IMPULSIONS FEMTOSECONDES

Le laser utilisé pour l'ensemble des irradiations réalisées est un laser femtoseconde « *Legend Elite* » de type Ti:Saphir de la société Coherent. Ce laser comprend trois principaux éléments nécessaires à la génération d'impulsions femtosecondes cadencées et polarisées linéairement à sa sortie.

Tout d'abord, un oscillateur (« *Mantis* ») produit des ondes d'une durée d'impulsions de l'ordre de la centaine de femtosecondes, centrées à 800 nm et cadencées à environ 100 MHz. L'énergie des ondes produites par l'oscillateur est de l'ordre de seulement de quelques nanojoules. Ces ondes produites sont pompées par le biais d'un laser de pompe (« *Evolution* ») qui va ainsi générer un train d'ondes nanosecondes à environ 1 kHz de fréquence et à une longueur d'onde de 532 nm. Enfin, un amplificateur sert à accentuer les ondes générées par l'*Evolution*.

En sortie du laser, des ondes Gaussiennes polarisées linéairement sont ainsi produites à une cadence de 1 kHz. Ces ondes sont centrées sur une longueur d'onde de 800 nm et possèdent une durée d'impulsion qu'il est possible de modifier en ajustant le module à l'aide d'une mesure synchrone à un autocorrélateur. La **Figure 30** schématise le dispositif d'irradiations en impulsions simples, partant du laser femtoseconde générant un train d'ondes qui passe par diverses optiques et qui est au final focalisé grâce à une lentille de 25 cm de distance focale sur l'échantillon à irradier. Le type de laser utilisé permet de fournir des ondes d'une puissance maximale de l'ordre de quelques watts ( $\sim 4$  W).



*Figure 30 : Schéma du montage expérimental en impulsions simples ; FS représente le laser femtoseconde, M un miroir,  $\lambda/2$  une lame demi-onde, P un polariseur, L une lentille de 25 cm de focale et E l'échantillon.*

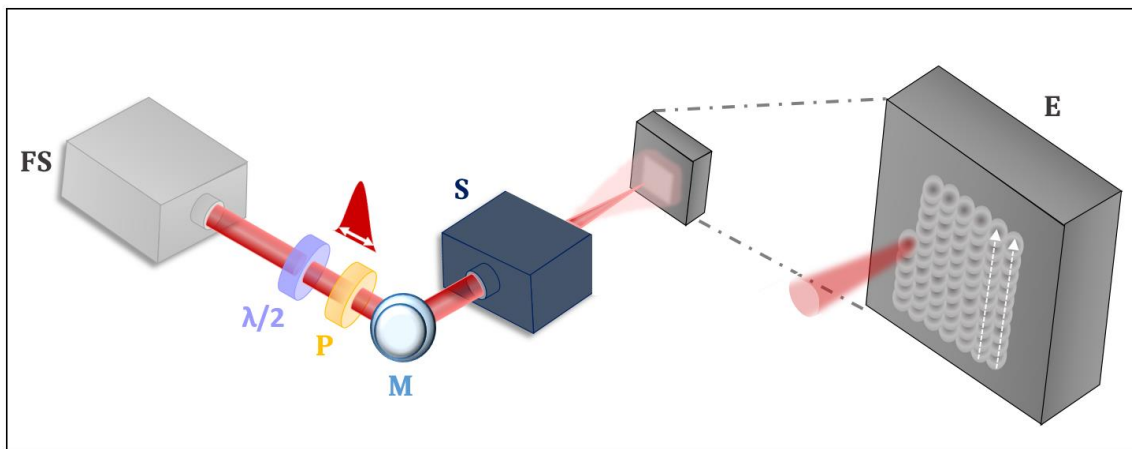
## B. DISPOSITIF D'IRRADIATIONS D'IMPACTS ET DE PETITES SURFACES

La gestion de l'énergie de l'onde avant focalisation sur l'échantillon s'effectue par le biais d'un couplage d'une lame demi-onde et d'un polariseur. Par le même temps, il est possible de fixer la polarisation du champ électrique. Les principaux paramètres d'irradiations dans le cadre des impulsions simples sur l'ensemble des échantillons sont résumés dans le **Tableau 7** ci-dessous. Les paramètres à avoir été fixés pour l'ensemble des irradiations sont notamment la longueur d'onde du laser, le taux de répétition et la durée d'impulsion réglée à environ 60 fs à l'aide d'un autocorrélateur. Les fluences d'irradiations ainsi que le nombre de tirs laser ont, eux, été adaptés en fonction des échantillons à irradier. Le choix de ces derniers paramètres sera explicité dans la suite de cette section lorsque la démarche d'expérimentation sera énoncée.

Longueur d'onde	Taux de répétition	Durée d'impulsion	Fluence d'irradiation	Nombre de tirs
800 nm	1 kHz	~ 60 fs	0,05 à 0,2 J/cm <sup>2</sup>	1 à 250

*Tableau 7 : Récapitulatif des principaux paramètres d'irradiation*

De petites surfaces irradiées ont également été réalisées dans cette étude afin d'évaluer certaines propriétés à plus larges échelles, comme les propriétés mécaniques, de mouillabilité ou le caractère antibactérien des surfaces après irradiation. Dans ce cas, les irradiations ont été faites à l'aide d'un scanner de la société SCANLAB. Le faisceau est envoyé dans le scanner qui traite, avec un balayage point par point, la surface de l'échantillon positionné dans un plan normal à son arrivée. Le scanner, schématisé en **Figure 31**, possède une lentille de balayage F-Thêta de 88,2 mm permettant de conserver un diamètre de spot le plus régulier et le plus petit possible sur l'ensemble de la zone d'irradiation.



*Figure 31 : Schéma du montage expérimental de petites surfaces irradiées en impulsions simples ; FS représente le laser femtoseconde, M un miroir,  $\lambda/2$  une lame demi-onde, P un polariseur, S le scanner et E l'échantillon*

Le balayage est réalisé verticalement (sans aller-retour) avec une non-synchronisation de la fréquence du faisceau à celle du scanner. Les paramètres modifiables dans cette configuration sont : le taux de recouvrement (grâce à la distance séparant les impacts verticalement et horizontalement), le nombre de tirs laser par point et le nombre de passage du laser sur la surface totale. La direction de balayage peut également être modifiée pour irradier la surface horizontalement ou en diagonale.

Des lignes seules d'irradiations ont également été réalisées, mais cela par le biais du montage classique présenté en **Figure 30**, et ce, avec un déplacement de l'échantillon par rapport au faisceau. Le déplacement de l'échantillon est, dans ce cas, perpendiculaire à la polarisation du champ électrique.

## III. 2. PARAMÉTRAGE DES IRRADIATIONS EN IMPULSIONS SIMPLES

### A. DÉTERMINATION DES SEUILS DE DOMMAGE

Afin de déterminer les paramètres d'irradiation propres à chaque échantillon, il est au préalable nécessaire de connaître la réponse de ces échantillons à l'irradiation laser. Pour cela, le diamètre théorique des impacts ainsi que les seuils de dommage d'un échantillon de chaque lot à irradier ont été déterminés par une méthode publiée par Liu [100]. Cette méthode que l'on appellera la méthode du  $D^2$  permet, par la réalisation d'impacts lasers à différentes énergies, d'obtenir la fluence seuil du matériau en mesurant le diamètre de ces impacts. Cette méthode permet d'obtenir les diamètres théoriques et fluences seuils à nombre de tirs donné.

On note tout d'abord  $F$  la fluence surfacique en  $J/cm^2$ ,  $E$  l'énergie déposée sur la surface irradiée en  $J$  et  $S$  cette surface traitée en  $cm^2$ . La fluence s'exprime alors de la façon suivante :

$$F = \frac{E}{S} \quad (4)$$

La fluence est une fonction Gaussienne du rayon de la zone irradiée. Elle est représentée sur la **Figure 32** avec des points remarquables comme la fluence pic  $F_c$  (fluence maximale ou fluence crête) et la fluence seuil  $F_{seuil}$  de la zone de dommage étudiée. On note ainsi :

$$F(r) = F_c e^{-\frac{2r^2}{\omega_0^2}} \quad (5)$$

avec  $\omega_0$  le rayon du spot laser

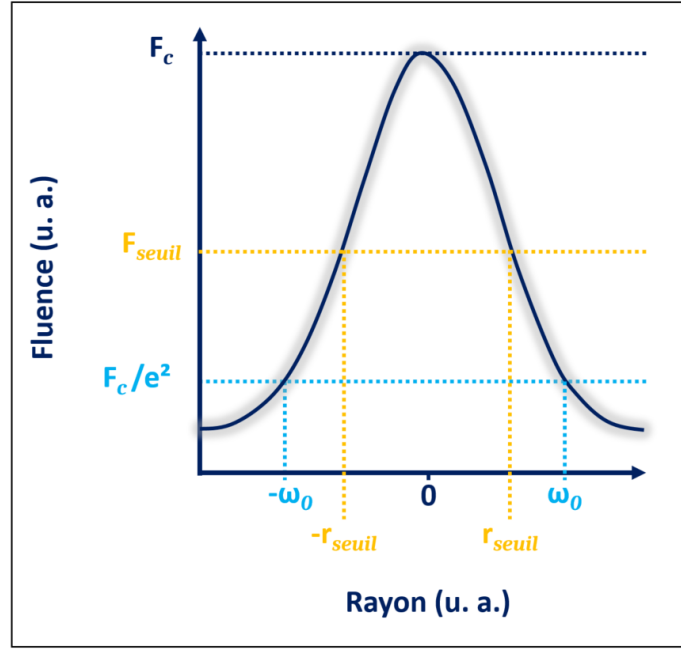


Figure 32 : Distribution radiale de la fluence.  $F_c$  représente la fluence pic (fluence crête ou fluence maximale),  $F_{seuil}$  représente la fluence seuil de dommage,  $\omega_0$  représente le rayon du spot laser et  $r_{seuil}$  représente le rayon de la zone de dommage,  $e$  représente la constante d'Euler. Le rayon  $\omega_0$  correspond à une fluence égale à  $F_c/e^2$ .

Ainsi,  $F_c$  la fluence maximale de la Gaussienne s'écrit de la façon suivante :

$$F_c = \frac{E}{\pi\omega_0^2} \quad (6)$$

Comme on a  $F_c = 2 \times F_{seuil}$ , on a :

$$F_{seuil} = \frac{2E}{\pi r_{seuil}^2} = \frac{2E}{\pi\omega_0^2} \quad (7)$$

On note alors au seuil de dommage :

$$F_{seuil} = F(r_{seuil}) = F_c e^{-\frac{2r_{seuil}^2}{\omega_0^2}} \quad (8)$$

Alors :

$$r_{seuil}^2 = \frac{1}{2}\omega_0^2 \ln\left(\frac{F_c}{F_{seuil}}\right) \quad (9)$$



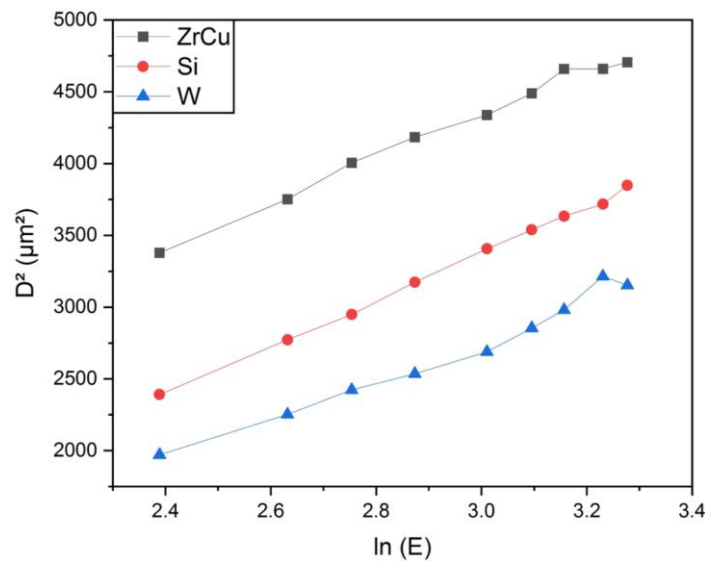
Et :

$$D_{seuil}^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{F_c}{F_{seuil}}\right) \quad (10)$$

Comme  $D^2$  est une fonction linéaire de  $\ln(E)$ , et par extension de  $\ln(F)$ , on peut ainsi alors exprimer  $\omega_0$  le rayon théorique du spot laser en fonction de la pente de la droite que l'on notera  $a$ . D'où :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{a}{2}} \quad (11)$$

Pour exemple, ci-dessous, la **Figure 33** présente pour trois matériaux distincts (Zr-Cu, Si et W), le tracé des diamètres au carré d'impacts obtenus à 25 tirs laser et avec différentes énergies. On observe que pour les trois matériaux irradiés avec le même laser, le rayon de spot théorique calculé sera le même pour les deux matériaux dont les droites présentent la même pente. En revanche, les ordonnées à l'origine des trois courbes étant différentes, elles feront remonter à trois fluences seuils bien distinctes.



*Figure 33 : Évolution du diamètre de la zone de dommage obtenue après irradiation à un tir laser de deux matériaux distincts à différentes énergies*

La fluence seuil de spallation, de dommage ou encore d'ablation, dépend de quel diamètre est relevé lors des caractérisations des impacts réalisés. Dans le cas de cette étude, la fluence seuil d'intérêt est la fluence seuil de dommage visible du matériau. Il est possible de remonter aux valeurs d'énergies seuils (et donc de fluences seuils) grâce à l'exploitation des courbes  $D^2 = f(\ln(E))$ . En effet, en notant  $a$  et  $b$  respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite tracée pour le matériau 1 (par exemple), on a au seuil :

$$a \times \ln(E_{seuil}) + b = 0 \quad (12)$$

Ainsi :

$$E_{seuil} = e^{-\frac{b}{a}} \quad (13)$$

## B. DÉMARCHE MISE EN PLACE

Pour l'ensemble des expérimentations, une méthode de réalisation a été mise en œuvre. Cette méthode comprend quatre principales étapes, à savoir : la caractérisation de la rugosité surfacique des échantillons avant irradiation, la mesure de la fluence seuil de dommage, la détermination des paramètres d'irradiation (fluence, nombre de tirs, etc.), les caractérisations post-irradiation à l'échelle microscopique ou macroscopique.

Les deux premières étapes, correspondant à la caractérisation de l'état de surface de l'échantillon et à la détermination du rayon de spot théorique et de l'énergie seuil de dommage, ont été décrites précédemment. À partir de l'énergie seuil  $E_{seuil}$  et du rayon théorique, il est possible de remonter à la fluence moyenne seuil  $F_{seuil}$  par :

$$F_{seuil} = \frac{E_{seuil}}{\pi \omega_0^2} \quad (14)$$

Pour l'ensemble des irradiations, les fluences sont alors définies puis les énergies correspondantes sont calculées. Les puissances équivalentes sont ainsi déduites, en divisant les énergies par le taux de répétition du laser que l'on note  $f$ .

$$P_{mesurée} = E \times f \quad (15)$$

Dans le cas de cette thèse, le taux étant fixé à 1 kHz, la puissance à mesurer (en mW) est obtenue en multipliant l'énergie (en  $\mu\text{J}$ ) par 1000 Hz. Les puissances sont ensuite mesurées à l'aide d'un puissance-mètre de type *Gentec* possédant une sensibilité de 200  $\mu\text{W}$ .

Après fixation des paramètres d'irradiation, les tirs laser en impulsions simples, doubles avec ou sans scanner et sous possibles atmosphères contrôlées peuvent être réalisés. Les spécificités des irradiations avec mise en forme temporelle ou sous atmosphères contrôlées sont explicitées dans la suite de cette section.

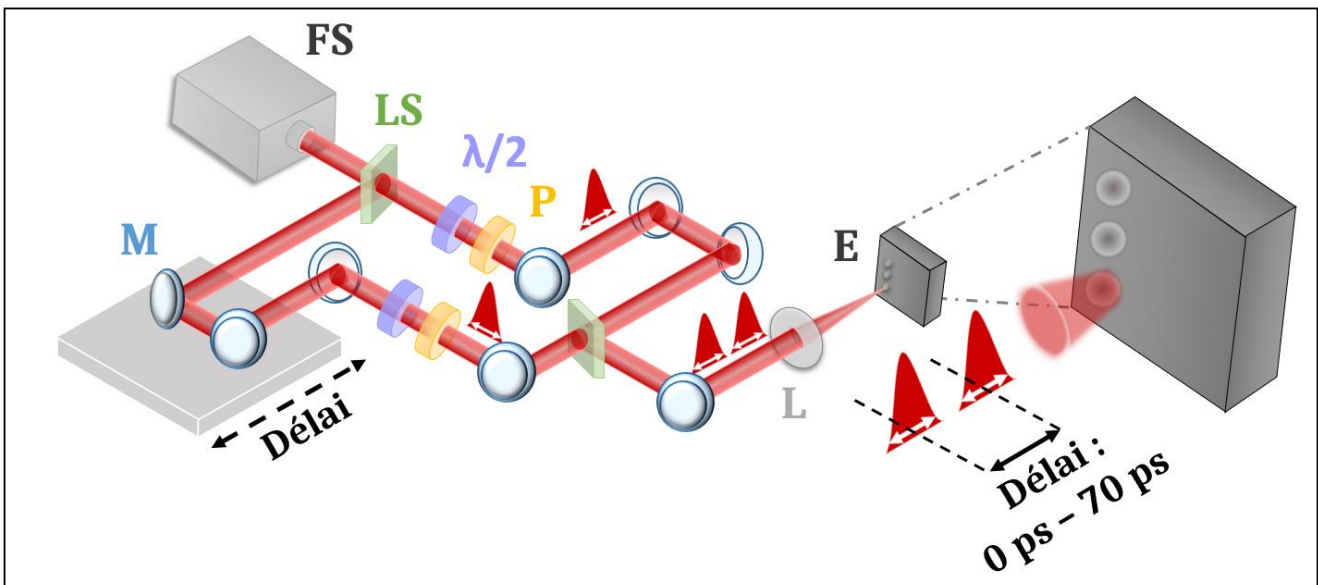
Après réalisation de ces irradiations, les caractérisations à différentes échelles des propriétés des échantillons irradiés peuvent être menées.

### III. 3. IRRADIATIONS SPÉCIFIQUES

Afin d'explorer toutes les possibilités de modifications topographiques et structurales des matériaux par irradiation, une mise en forme temporelle d'impulsion a été utilisée, et certaines irradiations ont également été menées sous diverses atmosphères de travail.

#### A. MISE EN FORME TEMPORELLE DE FAISCEAU

Les irradiations en doubles impulsions avec mise en forme temporelle de faisceau ont été réalisées par le biais d'un montage d'interférométrie de type Mach-Zehnder comme présenté en **Figure 34**.



*Figure 34 : Schéma du montage expérimental d'impacts réalisés en doubles impulsions avec mise en forme temporelle : FS représente le laser femtoseconde, M un miroir, LS une lame séparatrice,  $\lambda/2$  une lame demi-onde, P un polariseur, L une lentille de distance focale égale à 25 cm et E l'échantillon.*

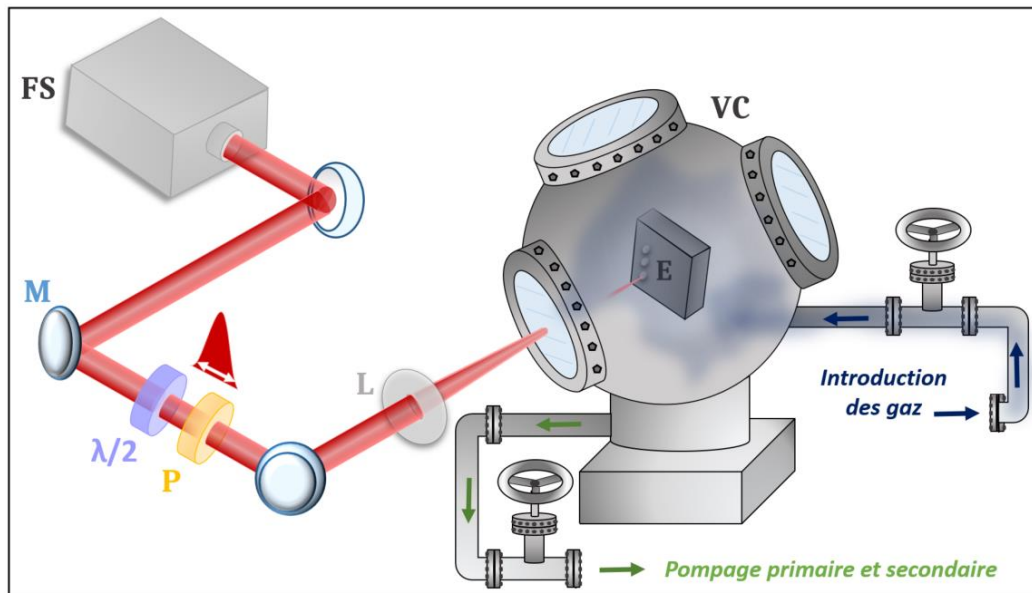
Une première lame séparatrice permet de séparer le faisceau en deux faisceaux distincts ayant chacun 40 % et 60 % de l'énergie d'origine. Dans chaque bras, un couplage d'optiques [lame demi-onde et polariseur] permet de réguler l'énergie avant que les deux faisceaux ne soient réassemblés avec le même ratio 40 / 60. L'objectif est d'obtenir après assemblage une énergie équivalente dans chacun des trajets optiques. La polarisation du champ électrique dans chaque bras est aussi régulée afin d'obtenir deux polarisations colinéaires horizontales. Dans un des trajets optiques, une platine modulable permet d'allonger le chemin du laser de quelques millimètres afin de générer un délai en picoseconde entre les deux faisceaux. Ce délai varie entre 0 et 70 ps en fonction des irradiations réalisées. Après recombinaison des deux faisceaux par la deuxième lame séparatrice, ces derniers sont focalisés par une lentille de 25 cm de distance focale sur

l'échantillon positionné dans un plan normal au laser. La puissance totale (permettant de remonter à l'énergie totale) est relevée dans chaque bras après le couplage [lame demi-onde et polariseur] et également après recombinaison des deux faisceaux.

Dans le cadre de ces irradiations, pour chaque délai appliqué entre les doubles impulsions, différents nombres de tirs et fluences ont été testés.

## B. IRRADIATIONS SOUS ATMOSPHÈRES CONTRÔLÉES

Des irradiations en impulsions simples ont été menées sous des atmosphères de travail spécifiques, notamment afin de se focaliser sur les effets de chimie de surface générés pendant l'irradiation laser. Pour ce faire, un dispositif utilisant une enceinte à vide de la société *Agilent Technologies* a été utilisé. Représentée en **Figure 35**, cette enceinte à vide permet de travailler sous différents gaz (azote, argon, oxygène pur, hélium, air sec ou air ambiant) et ce, à différentes pressions.



*Figure 35 : Schéma du montage expérimental d'impacts réalisés en impulsions simples sous atmosphères contrôlées : FS représente le laser femtoseconde, M un miroir, LS une lame séparatrice,  $\lambda/2$  une lame demi-onde, P un polariseur, L une lentille de distance focale égale à 30 cm, VC la chambre à vide et E l'échantillon.*

Un pompage primaire permet d'atteindre des valeurs de pression de vide de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar et, en complément, une Turbo pompe permet d'atteindre un ultravide situé aux alentours de  $10^{-8}$  mbar.

L'énergie mesurée a été relevée avant le hublot d'entrée de la chambre à vide. Les pertes énergétiques sont estimées à 10 % lors du passage du faisceau à travers le hublot. La focalisation a été effectuée sur l'échantillon par le biais d'une lentille de 30 cm de focale.

---

## IV. CARACTÉRISATIONS DE SURFACE

---

Les échantillons ont été caractérisés par un ensemble de méthodes analytiques, permettant soit d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon analysé, soit sur la chimie de surface, soit sur ces deux aspects à la fois. L'ensemble des techniques de caractérisations utilisées sont présentées dans la section ci-dessous, en commençant par les caractérisations dites « topographiques », puis les caractérisations « chimiques ». En dernier lieu, les méthodes d'analyse des données acquises lors de ces caractérisations sont présentées.

### IV. 1. CARACTÉRISATIONS TOPOGRAPHIQUES

Les caractérisations dites « topographiques » regroupent ici des techniques d'analyses microscopiques permettant d'acquérir des informations topographiques à des échelles allant de la dizaine de nanomètres pour les analyses en microscopie à balayage jusqu'à l'échelle atomique avec des analyses réalisées en microscopie à force atomique. La complémentarité de ces techniques de microscopie est ici essentielle, car couplées, ces méthodes peuvent retracer l'évolution des rugosités surfaciques, de leur profil avant et après irradiation laser et dépendre les structurations multi-échelles pouvant être obtenues par un traitement au laser ultrabref.

#### A. MICROSCOPIE OPTIQUE

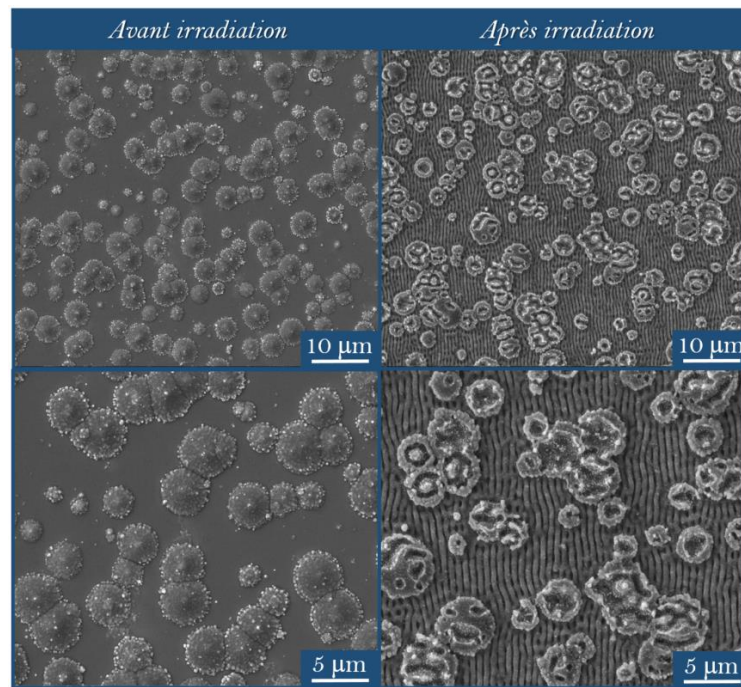
Pour la détermination du rayon théorique du faisceau irradiant la surface des échantillons ainsi que des fluences seuil de dommage de chaque échantillon, des irradiations faisant varier l'énergie d'irradiation ont été réalisées sur chaque lot d'échantillons. Différents cratères d'impacts ont été obtenus puis leur taille, nécessaire au calcul d'obtention de ces paramètres clés, a été déterminée à l'aide du microscope optique *ZEISS AX10*. Après acquisition des images des cratères, les extractions de données ont directement été réalisées sur le logiciel d'exploitation du microscope (logiciel *Axio-Vision Rel 4.7*).

#### B. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

Le SEM (microscope électronique à balayage en français) est un outil de caractérisation microscopique fournissant des images beaucoup plus résolues, et à des grossissements plus élevés qu'un simple microscope optique. Les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés émis lors du passage d'un faisceau d'électrons balayant la surface du matériau sont analysés par différents

détecteurs permettant ainsi de recréer en trois dimensions, et avec une grande profondeur de champ, une image hautement résolue de la surface et de la sous-surface de l'échantillon analysé. Dans le cadre de cette étude, deux microscopes ont été utilisés, le premier étant un SEM *FEI Nova nanoSEM 200* permettant d'obtenir des images résolues latéralement jusqu'à la dizaine d'angströms par le biais de deux modes de détection. Le deuxième SEM, *JSM-IT800*, de la société *Jeol* permet l'obtention d'images de très haute qualité légèrement plus résolues que celles fournies par le SEM *Nova nanoSEM 200*. Les tensions de travail utilisées variaient entre 10 et 15 kV pour des distances de travail proches de 5 mm. Les images ont toujours été réalisées perpendiculairement à la surface (tilt de 0 °) par analyse des électrons secondaires réémis.

La **Figure 36** présente le type d'images obtenues par analyse en microscopie électronique à balayage de la surface d'une couche mince de verre métallique oxydée de composition  $Zr_{35}Cu_{65}$  avant et après irradiation. Après irradiation laser, des structures périodiques sont créées en surface de l'échantillon et de nombreux contrastes sont remarquables entre ces structurations et les nodules d'oxyde sur cette figure. Ils correspondent à la fois à des contrastes d'ordre topographiques et chimiques.



*Figure 36 : Images SEM d'un échantillon oxydé de couche mince de verre métallique de composition  $Zr_{35}Cu_{65}$  avant et après irradiation dynamique par laser femtoseconde avec une fluence de  $0,05 \text{ J/cm}^2$  et un espacement de tir en X, Y de  $3 \mu\text{m}$ .*

### C. MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE

Le SEM ne fournissant pas d'informations chiffrées sur les échelles de rugosités topographiques en surface, des analyses ont également été menées avec un microscope à force atomique. Sondant la surface point par point à l'aide d'une pointe située au bout d'un cantilever



se déplaçant par le biais d'un module piézoélectrique, les interactions (adhésions et répulsions) entre la pointe et la surface sont enregistrées afin de recréer une image en trois dimensions de cette dernière. En plus de fournir une image résolue à l'échelle de l'ångström, des informations quantitatives sur le profil de rugosités et différentes propriétés de la surface peuvent être obtenues, comme des propriétés électriques ou mécaniques (conductivité, module d'Young, etc.). Bien qu'ayant l'avantage d'avoir de très hautes résolutions spatiales, l'AFM présente l'inconvénient du temps d'acquisition et de la taille des cartographies réalisées, directement corrélée. De plus, la résolution latérale est limitée aux caractéristiques et à la qualité de la pointe utilisée.

Afin de réaliser les cartographies exposées dans cette thèse, un AFM *Dimension ICON* de la société *Bruker* a été utilisé. Plusieurs cartographies ont été réalisées sur des échantillons principalement non irradiés afin d'obtenir le profil de rugosités ainsi que les distances crête à crête entre les rugosités minimales et maximales. Des cartographies de 5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 500 nm et 200 nm de côté ont donc ainsi été réalisées en utilisant le mode *Scan Assist in Air* en utilisant une pointe spécifique à ce mode en nitrure de silicium et avec une fréquence de scan de 1 Hz.

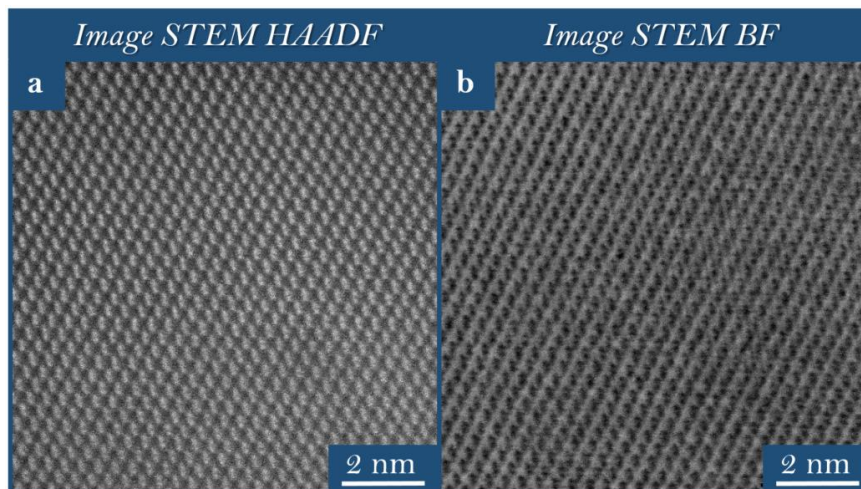
## D. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Combinés, les microscopes électroniques à balayage et à force atomique permettent l'obtention d'images fortement résolues en couplant des informations qualitatives de la surface et sous-surface de l'échantillon avec des informations quantitatives sur le relief de rugosités et topographies présentes en surface. En revanche, ils ne fournissent malheureusement aucune information sur l'intérieur de l'échantillon, sauf dans le cas d'études menées sur des coupes transversales. Ces coupes étant relativement difficiles à obtenir par clivage direct dans le cadre de cette étude, des coupes FIB (Focus Ion Beam) ont été préférentiellement réalisées par faisceau d'ions gallium focalisés afin d'extraire des lames minces à analyser par microscopie électronique en transmission.

Les modes TEM (Transmission Electron Microscope) et STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) sont des modes d'acquisition d'images similaires utilisés lors d'analyses avec un microscope électronique en transmission. Pour ce faire, un canon à électron fournit un faisceau d'électrons de hautes énergies projeté à travers un échantillon mince ne dépassant pas 100 nm d'épaisseur. Ainsi une image visualisée en deux dimensions d'une zone observée et analysée en trois dimensions est obtenue, et fournit parfois des informations clefs sur l'intérieur du matériau étudié. Dans notre étude, les images obtenues ont été caractérisées en utilisant le TEM *NEO-ARM* de la société *Geol* en mode STEM à 200 kV avec différents détecteurs. Les principaux détecteurs utilisés sont les BF (Bright Field ou champ clair) et HAADF (High-Angle Annular Dark-Field ou champ sombre annulaire à grand angle). Ils sont tous les deux très complémentaires, permettant ainsi d'avoir des informations sur les contrastes topographiques, chimiques, les changements structuraux ou encore sur la présence de défauts cristallins. Globalement, les images acquises possèdent une résolution latérale bien supérieure à celle du SEM, pouvant ainsi aller jusqu'à 1 à

2 angströms. En revanche, le principal inconvénient des analyses effectuées en microscopie en transmission reste l'étape de préparation des échantillons qui est relativement longue et complexe.

La **Figure 37** présente des images obtenues en microscopie électronique en transmission réalisée sur une lame FIB de verre métallique extraite d'une couche mince de verre métallique du lot TFMG1 déposée sur un substrat de silicium (100) non irradiée. La zone étudiée correspond ici au substrat de silicium. Les **Figure 37a** et **Figure 37b** exposent les images acquises respectivement par le biais des détecteurs HAADF et BF en mode STEM. Sur ces deux clichés des colonnes d'atomes de silicium sont visibles avec différents contrastes.



*Figure 37 : Images STEM a) HAADF et b) BF d'une lame FIB contenant une couche mince de verre métallique déposée sur un substrat de silicium (100). Les clichés montrent les colonnes d'atomes de silicium contenu dans le substrat.*

## IV. 2. CARACTÉRISATIONS CHIMIQUES

Les techniques de microscopies électroniques présentées précédemment sont généralement combinées à des techniques d'analyses chimiques qui exploitent les particules réémises après interaction du faisceau d'électrons en surface du matériau caractérisé. La **Figure 38** schématise ces principales particules constituant une paire d'interaction dans le cas d'analyses avec un microscope électronique en transmission, cette dernière étant beaucoup plus petite que dans le cas d'études avec un microscope électronique à balayage.



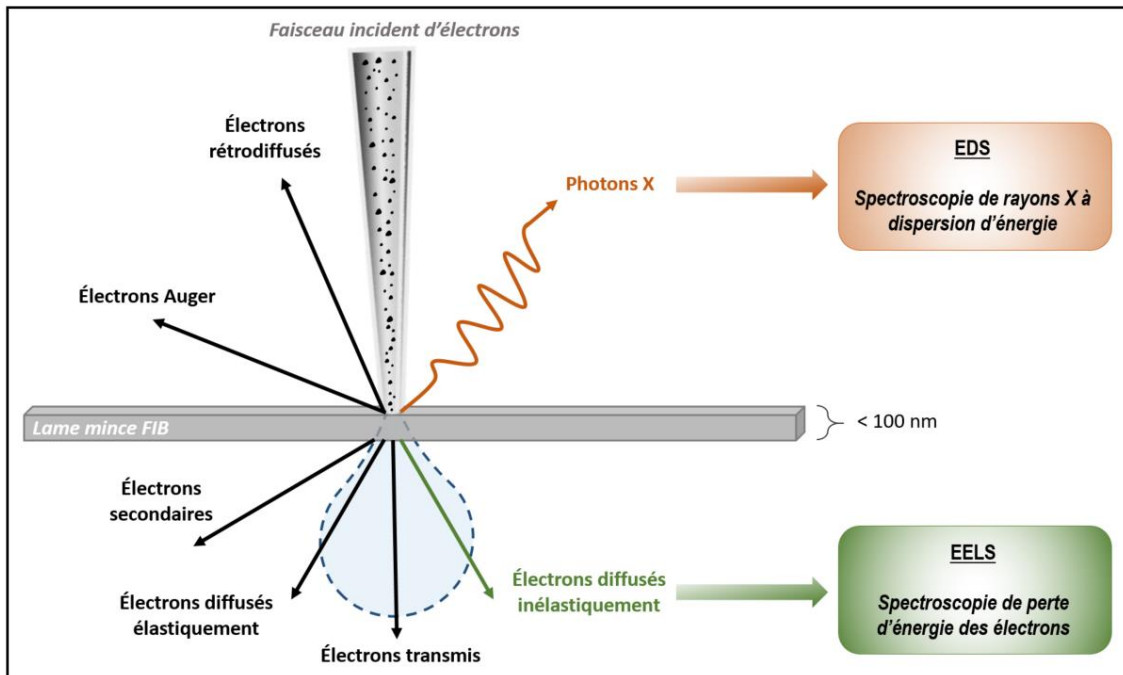


Figure 38 : Schéma de la poire d'interaction entre le faisceau incident d'électrons générés dans un TEM et la surface de l'échantillon.

Ces particules peuvent ainsi être analysées par différents détecteurs spécifiques permettant d'obtenir des informations sur la nature des matériaux testés, leur structure ou encore la nature des liaisons les constituant. Ces analyses chimiques ont été faites uniquement lors des caractérisations en microscopie en transmission par analyses des photons X et des interactions inélastiques que subissent les électrons incidents.

### A. SPECTROSCOPIE DE RAYONS X À DISPERSION D'ÉNERGIE

La technique de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS en anglais Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est une méthode d'analyse exploitant les photons X émis par le matériau qui sont caractéristiques de celui-ci lorsque qu'il est traversé par le faisceau d'électrons fournis par le microscope en transmission (cf. Figure 38). Un détecteur analyse alors ces photons X et permet la détermination de la composition en élément de l'échantillon analysé en un point ou alors de récréer une cartographie de composition avec des résolutions latérales de 1 à 2 nm. Cette méthode permet une analyse élémentaire relativement rapide et simple d'exploitation. Cependant, cette technique n'est pas la plus adaptée pour détecter des éléments légers, ayant un numéro atomique  $Z$  inférieur à 5. Cette limitation peut être compensée par l'utilisation d'une technique d'analyse complémentaire comme la spectroscopie de perte d'énergie des électrons présentée ci-dessous.

## B. SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS

La technique de caractérisation EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) est une méthode qui, couplée à une analyse en microscopie en transmission, permet d'analyser les interactions inélastiques auxquelles sont soumis les électrons incidents fournis par le canon du microscope (cf. **Figure 38**). Les électrons diffusés inélastiquement à travers l'échantillon sont analysés par un détecteur permettant d'obtenir des informations sur la composition élémentaire du matériau, mais également d'autres informations pouvant s'avérer utiles comme la nature des liaisons chimiques ou encore les degrés d'oxydation. Bien que les traitements d'exploitation des spectres (choix du background, de la zone d'analyse des pics etc.) soient relativement compliqués, les principales forces de cette méthode de caractérisation sont sa forte résolution en énergie et sa grande sensibilité aux éléments chimiques légers ( $Z \leq 4$ ). C'est pourquoi il a été choisi de la coupler à une analyse primaire EDS beaucoup plus rapide.

### IV. 3. CARACTÉRISATIONS OPTIQUES

Afin d'étudier les différences de propriétés optiques (indices de réfraction, d'absorption et de réflectivité) entre les couches minces de verres métalliques des différents lots, des analyses optiques ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre *UVISEL* de la société *Horiba Jobin Yvon*. Technique sans contact et non destructive, l'ellipsométrie est une méthode de caractérisation rapide qui permet de remonter aux propriétés optiques du matériau en mesurant un changement de polarisation d'une lumière réfléchi sur ce dernier. Elle permet également d'obtenir les épaisseurs des différentes couches présentes dans le matériau. La principale limitation de cette technique est qu'il est nécessaire de travailler avec des échantillons plats présentant peu d'aspérités en surface et qu'il faut fixer le modèle le plus adapté au matériau testé. Pour cette étude, un modèle de Drude a été utilisé afin de caractériser optiquement les couches minces de verres métalliques composées de zirconium et de cuivre, déposées sur un substrat de silicium.

### IV. 4. ANALYSES DES RÉSULTATS

L'ensemble des moyens de caractérisations, qu'ils soient topographiques, chimiques ou optiques, fournissent des données qui doivent par la suite être traitées et exploitées afin de conclure sur les différentes expériences menées. Ces traitements de résultats sont regroupés en deux catégories majeures, celle des analyses d'images et celle des traitements de données chiffrées principalement.

## A. ANALYSES D'IMAGES

### État de surface

L'état de surface des échantillons a été observé aux microscopes optiques, électronique à balayage et à l'AFM. En revanche, seul ce dernier fournit des informations quantitatives sur cet état de surface. Les données extraites des images ont été traitées par le biais du logiciel *NanoScope Analysis 1.9* permettant après remise à niveau de l'échelle en z (associée à la profondeur) d'obtenir des profils transversaux de rugosités ainsi que toutes les valeurs associées, particulièrement les rugosités moyennes arithmétiques, quadratiques et maximales sur la zone étudiée. Des images en 3 dimensions ou des projections en 2D peuvent être extraites avec des adaptations de l'échelle de coloration.

### Périodicité des structures

Après certaines irradiations, des structurations périodiques de type LIPSS sont générées en surface des échantillons irradiés. Les clichés SEM où apparaissent ces structures, dont la périodicité est l'un des critères principaux permettant de les catégoriser, ont été analysés avec le logiciel *Gwyddion*. Une transformée de Fourier 2D (2D-FT) a ainsi été réalisée pour chaque structure. Un exemple de structures obtenues après irradiations laser d'un verre métallique massif en doubles impulsions est présenté sur un cliché SEM en **Figure 39a**. Des structures de type HSFL orientées verticalement, accompagnées de nodules organisés horizontalement, ont été observées. La transformée de Fourier réalisée sur cette image SEM et présentée en **Figure 39b** confirme ces orientations préférentielles verticales et horizontales. L'espace entre les spots brillants horizontaux est déterminé par le tracé du profil en pointillés blancs représenté en **Figure 39c**. Ce vecteur d'onde noté  $x$ , et égal dans notre cas à  $9,98 \mu\text{m}^{-1}$  permet de remonter à la valeur de la période de ces structures de type HSFL. Ainsi, en notant  $\Lambda$  la périodicité des structures (en  $\mu\text{m}$ ), il vient :

$$\Lambda = \frac{2}{x} \quad (16)$$

Dans l'exemple présenté, on retrouve une périodicité de 200 nm pour ces structures, périodicité très petite devant la longueur d'onde de 800 nm du laser utilisé lors des irradiations, ce qui confirme ainsi qu'il s'agit d'HSFL.

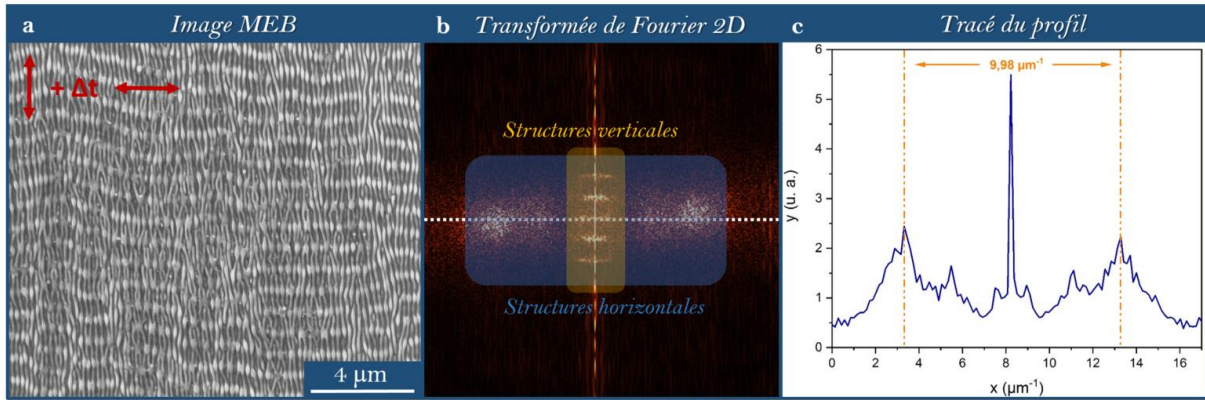


Figure 39 : a) Images SEM de structurations obtenues après irradiation par laser femtoseconde en doubles impulsions d'un verre métallique massif : les flèches rouges représentent les directions des polarisations du champ électrique. b) Transformée de Fourier 2D de l'image SEM présentée en a. c) Tracé du profil en pointillés blancs de la transformée de Fourier 2D en b.

### État structural

Les clichés acquis en microscopie électronique en transmission haute résolution fournissent des informations clés sur l'état structural du matériau (état amorphe ou cristallisé). Des transformées de Fourier ont tout d'abord été réalisées à l'aide du logiciel *ImageJ* afin de vérifier la présence d'ordre entre les éléments visibles. Dans le cas où des colonnes d'atomes apparaissent sur le cliché HR-STEM (High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy), les transformées de Fourier ont été, en complément, analysées avec le logiciel *Dif-View22* afin de retrouver les distances interatomiques et de remonter à la structure du matériau dans la zone étudiée. Un exemple réalisé sur une zone où des colonnes d'atomes de silicium sont visibles (cf. **Figure 40a**) est illustré ci-dessous avec la transformée de Fourier associée, présentée en **Figure 40b**.

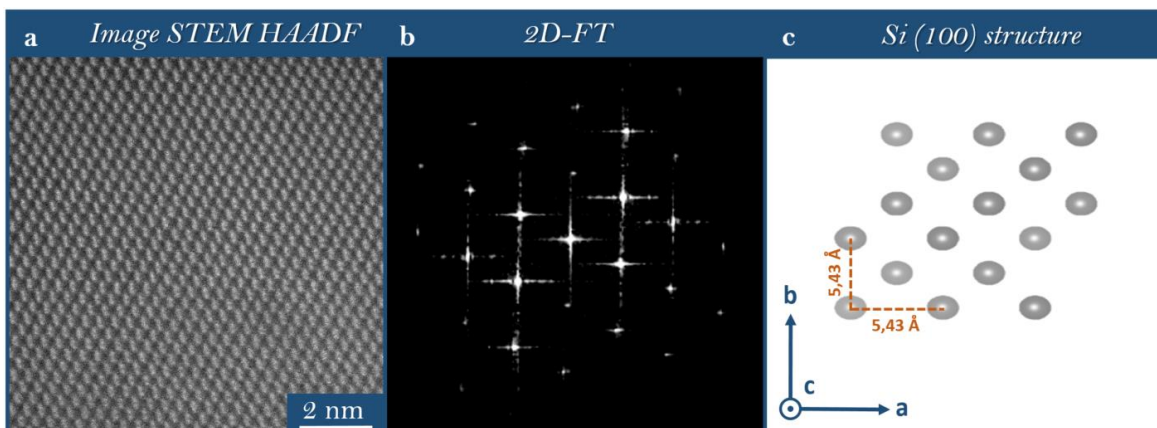


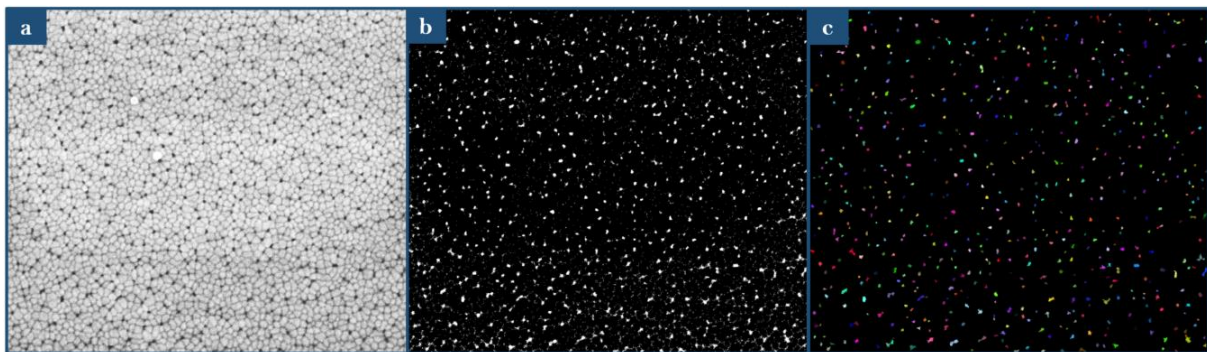
Figure 40 : a) Image STEM HAADF représentant des colonnes d'atomes de silicium du substrat de dépôt des verres métalliques. b) Transformée de Fourier 2D de l'image STEM présentée en a. c) Représentation en 2D de la structure Si (100) à l'aide du logiciel Vesta.

Une analyse a ensuite été faite à l'aide du logiciel *Dif-Work22* par comparaison des distances interatomiques connues et du fichier CIF (Crystallographic Information File) de la structure de silicium en orientation (100). La structure retrouvée correspond bien au Si (100). Elle est visualisable sur **Figure 40c** où seuls les atomes de silicium ont été représentés dans le plan contenant les axes a et b à l'aide du logiciel *Vesta*.

Dans le cas des analyses des images STEM des différents échantillons irradiés, l'ensemble des structures possibles contenant les éléments chimiques présents dans la composition de l'échantillon analysé ont été testées en tenant compte des fichiers CIF correspondants.

### Comptage d'éléments

Dans le cadre de certaines irradiations, des comptages d'éléments sur les photos SEM acquises ont dû être réalisés. Ces derniers ont été faits par traitement informatique avec la librairie *OpenCV* sur *Python*. Un seuillage a d'abord été fait afin d'obtenir une image binaire qui a ensuite été analysée par des algorithmes de détection et de différenciation d'objets (union-find algorithms) [101]. Un exemple d'une image SEM traitée avec cette méthode est présenté en **Figure 41a**. Le seuillage de ce cliché est exposé en **Figure 41b** et pour finir, la **Figure 41c** est le résultat d'une sélection de groupes de pixels blancs dont la taille minimale a été fixée.



*Figure 41 : a) Image SEM d'une zone irradiée d'une couche mince de verre métallique Zr-Cu. b) Seuillage binaire de la photo présentée en a. c) Sélection d'une taille minimale de groupes de pixels blancs.*

## B. TRAITEMENT DES DONNÉES

### Analyses chimiques

Les caractérisations chimiques fournissent pour l'EDS et l'EELS des spectres de l'intensité des différents éléments en fonction de leur énergie caractéristique. Aucun filtre n'a été utilisé lors du traitement de données de ces analyses chimiques. Dans le cas de l'EDS, le logiciel de traitement *AnalysisStation* permet de traiter les cartographies d'images, d'obtenir des profils d'intensités et également des spectres en un point ou une zone définie des cartographies acquises. Des

quantifications peuvent être également calculées par le biais de différents modèles à adapter en fonction du système analysé.

Les données acquises lors des caractérisations EELS ont quant à elles été exploitées avec le logiciel *GMS 3* de la société *Gatan*. Ce logiciel permet d'extraire les spectres en un point ou une zone définie en ayant au préalable choisi un modèle de background et un signal corrects. Des quantifications peuvent également être calculées, même si cela reste relativement complexe.

### Tracés de courbes

L'ensemble des données chiffrées, ont été exploitées avec le logiciel de traitement et d'analyses de données *OriginLab*, permettant l'application de filtres, le tracé de courbes de tendance, des tracés en doubles colonnes et bien d'autres fonctionnalités.

---

## V. ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES

---

Les techniques de caractérisations des propriétés à l'échelle microscopique ont été présentées précédemment. Dans cette section, des caractéristiques, propriétés et fonctionnalités à plus larges échelles sont décrites. Les principales applications visées dans cette étude regroupent celles directement concernées par les verres métalliques sous formes de couches minces. Comme explicités dans le Chapitre 1, les domaines d'amélioration des performances des films minces de verre métallique sont vastes, cependant cinq propriétés – combinant l'amélioration du dépôt par la couche mince ainsi que les fonctionnalisations de surface générées par laser – sont principalement concernées. Il s'agit de la mouillabilité des échantillons, de leurs comportements biocompatible et bioactif, de leurs propriétés mécaniques, ainsi que de la tenue de ces échantillons à la corrosion et l'érosion.

### V. 1. ÉCHANTILLONS IRRADIÉS PAR LASER ULTRABREF

En fonction des différentes propriétés macroscopiques testées, les compositions des couches minces de verres métalliques variaient, tout comme les conditions d'irradiations laser utilisées afin d'obtenir les types de fonctionnalisations souhaitées. Les irradiations laser en monoimpact ayant servi à déterminer les conditions laser optimales pour chaque typologie de structuration, il a fallu étendre la taille de la zone irradiée afin de tester les propriétés des échantillons irradiés à plus large



échelle. Les zones texturées réalisées par le biais d'un scanner ont des tailles allant de quelques millimètres carrés à un peu plus d'un centimètre de côté.

## A. COMPOSITIONS

Les différentes compositions des couches minces utilisées dans les irradiations de petites surfaces sont répertoriées dans le **Tableau 8** ci-dessous, accompagnées des propriétés à tester et des tailles caractéristiques nécessaires pour évaluer ces propriétés. Il est important que les substrats de déposition utilisés soient également adaptés à l'application visée.

Composition de l'échantillon	Type	Propriétés à tester	Taille caractéristique de la surface irradiée
$Zr_{65}Cu_{35}$ (TFMG1 et TFMG2)	Couche mince	Mouillabilité	1 cm x 1 cm
		Comportement biologique	1 cm x 1 cm
		Propriétés mécaniques	2 mm x 2 mm
		Tenue à la corrosion	1 cm x 1 cm
$Zr_{50}Cu_{50}$ (TFMG3)	Couche mince	Mouillabilité	1 cm x 1 cm
		Comportement biologique	1 cm x 1 cm
		Propriétés mécaniques	2 mm x 2 mm
		Tenue à la corrosion	1 cm x 1 cm
Système Zr-Cu-Ag	Couche mince	Mouillabilité	1 cm x 1 cm
		Comportement biologique	1 cm x 1 cm
		Propriétés mécaniques	2 mm x 2 mm
		Tenue à la corrosion	1 cm x 1 cm
$Zr_{52,5}Al_{10}Cu_{27}Ni_8Ti_{2,5}$	Couche mince	Propriétés mécaniques	2 mm x 2 mm
		Tenue à l'érosion	2 cm x 2 cm

*Tableau 8 : Bilan des échantillons irradiés, et de leurs caractéristiques, utilisés pour l'évaluation des différentes propriétés macroscopiques.*

## B. CONDITIONS D'IRRADIATION

Globalement, pour chaque propriété à tester, les conditions d'irradiation laser utilisées permettaient d'obtenir les quatre principaux grands groupes de structures : LSFL, HSFL, grooves et des structurations submicroniques. La durée d'impulsion ainsi que la longueur d'onde du laser sont deux paramètres fixés pour l'ensemble des irradiations, respectivement à 60 fs et 800 nm. En revanche, les conditions de fluence et de taux de recouvrement sont des paramètres qui ont dû être adaptés en fonction de chaque composition d'échantillon, ayant leurs spécificités en termes

de fluence seuil de dommage et d'état de surface. Dans certains cas, des échantillons contenant des structurations intermédiaires et des structurations multi-échelles combinant au moins deux des quatre grands types de topographies seront testés.

## V. 2. PROPRIÉTÉS TESTÉES

Cette section explicite les tests à réaliser ainsi que leurs conditions de mise en œuvre afin de tester les différentes propriétés macroscopiques des échantillons. La **Figure 42** schématise le principe de réalisation des tests de propriétés à l'échelle macroscopique.

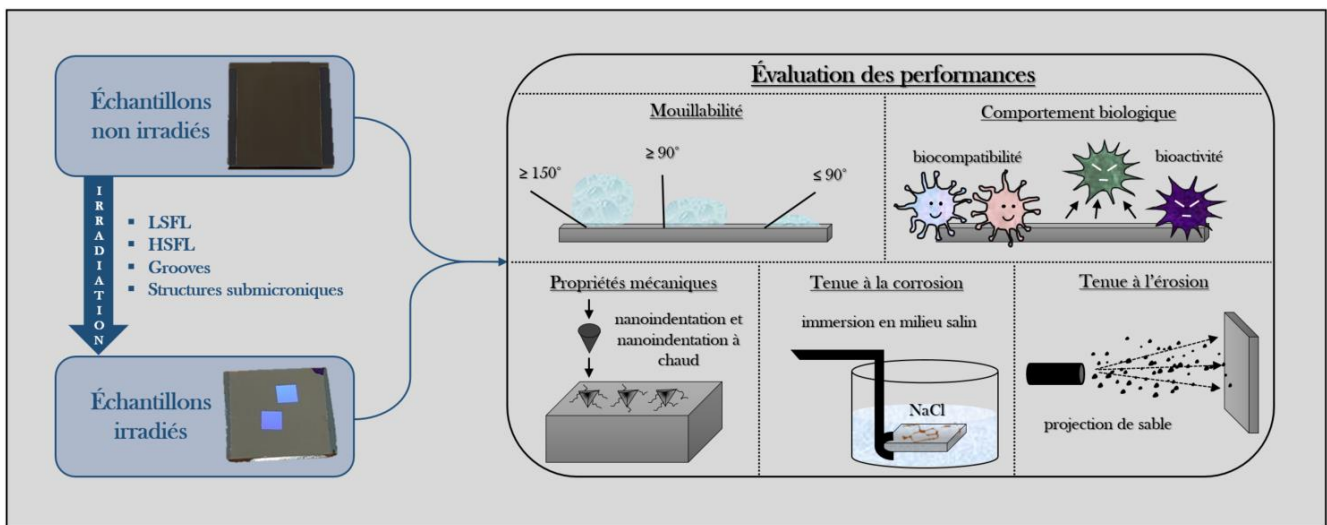


Figure 42 : Schéma de principe de réalisation des différents tests de propriétés

### A. MOUILLABILITÉ

La mouillabilité des échantillons sans et avec des topographies obtenues par irradiations laser a été testée principalement par observation de l'étalement de gouttelettes d'eau déposée à la surface des échantillons. Ainsi la mouillabilité peut être déterminée à un instant donné ou pour une certaine durée car celle-ci est susceptible de changer dans le temps. L'énergie de surface de l'échantillon peut ainsi être déterminée. L'eau permet de déterminer l'hydrophobie ou l'hydrophilie de la surface mais d'autres liquides peuvent également être utilisés.

Des mesures complémentaires visant à comprendre les modes de nucléations de gouttelettes d'eau en surface des échantillons ainsi que le comportement apparaissant à l'interface surface texturée / surface non texturée ont également été faites. Elles permettent ainsi d'avoir une compréhension plus complète de l'influence des topographies sur la mouillabilité. Ces dernières mesures ont été faites dans un microscope électronique à balayage environnemental en mode



hydraté où la surface des échantillons a été mise en contact avec de la vapeur d'eau pendant l'analyse.

Dans le cas de tests de mouillabilités les échantillons doivent posséder une surface texturée suffisante pour accueillir la microgouttelette d'eau déposée pour les mesures d'angles de contact. Il a donc été choisi de travailler avec des surfaces d'environ 1 cm<sup>2</sup>.

## **B. COMPORTEMENT BIOLOGIQUE**

Les comportements biologiques des échantillons sont catégorisés en deux principales sous-sections : la biocompatibilité et la bioactivité des échantillons. Ces deux comportements seront analysés sur des échantillons avec et sans texturations laser.

La biocompatibilité des échantillons est définie par une réponse positive du corps à l'action générée par ces échantillons implantés. Ainsi, par exemple dans le cas de la pose d'un implant orthopédique, sa biocompatibilité est son aptitude à ne pas détruire ou inhiber le bon comportement des cellules (cytotoxicité), mais également à favoriser une bonne ostéointégration. Bien évidemment, évaluer la biocompatibilité d'un échantillon est relativement complexe, et de fait plusieurs normes existent. Dans notre étude, il a été choisi de travailler avec une taille minimale d'échantillon de 1 cm<sup>2</sup>.

Dans le cas de l'étude du comportement des échantillons de verres métalliques, des tests de screening ont été réalisés à l'aide de marqueurs fluorescents permettant de détecter les bactéries mortes et vivantes après les avoir déposées sur la surface de l'échantillon après une certaine durée. D'autres tests bactériologiques vont être menés par la suite afin d'évaluer le potentiel bactéricide des échantillons sur deux bactéries : *Escherichia coli* (*E. coli*) et *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) responsables de nombreuses infections chez l'homme.

## **C. PROPRIÉTÉS NON CONTRÔLÉES**

Outre les propriétés de mouillabilité et le comportement biologique, d'autres propriétés n'ont pas pu encore être contrôlées. Ces propriétés (comportement mécanique, résistance à la corrosion et tenue à l'érosion) seront testées par la suite par nos collaborateurs.

Les propriétés mécaniques générales des échantillons (zone d'apparition des fissures, module d'élasticité, etc.) vont être déterminées à l'aide de mesures de nanoindentation à température ambiante pour les films irradiés notamment, mais également par le biais de mesures de nanoindentation à chaud dans un SEM environnemental. Ces derniers tests permettent également de remonter aux propriétés thermiques du matériau et d'obtenir des informations sur les cinétiques de cristallisation par exemple. Les mesures peuvent être faites dans un SEM environnemental (*Tescan*) à l'aide d'un système de nanoindentation (*KLA Nanomechanics*) avec une

pointe en saphir *Berkovich*. Pour les mesures à haute température la pointe et l'échantillon sont tous deux chauffés par conduction indépendamment du système.

L'avantage de la nanoindentation par rapport à des techniques classiques de mesures de microdureté est de permettre un contrôle de la profondeur d'indentation jusqu'à une dizaine de nanomètres et d'obtenir l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de cette profondeur.

Les essais de résistance à la corrosion des échantillons vont être réalisés par immersions de ces derniers en milieu salin (NaCl). Le potentiel à l'abandon, soit le potentiel que prend le verre métallique en comparaison de celui d'un électrolyte fixé est ainsi mesuré. Pour ce faire des électrodes Ag/AgCl contre une électrode de graphite vont être utilisées. Des mesures d'impédance et des courbes de densité de courant et de potentiel en fonction du temps pourront ainsi être obtenues. En complément de ces mesures, des observations au microscope électronique à balayage pourront être réalisées avant et après immersion afin d'observer l'état de surface.

Des mesures de tenue en corrosion en milieu acide et RCI (Rapid Corrosion Inspector) pourront également être faites.

Enfin, dans le cadre des mesures de résistance à l'érosion des échantillons, ces derniers seront exposés à des jets de sable de différentes granulométries suivant divers cycles de durées. L'état de surface après exposition pourra ainsi être observé et la perte de masse générée pourra être déterminée afin d'évaluer la résistance à l'érosion du matériau.

---

## VI. CONCLUSION

---

Ce Chapitre 2 a décrit l'ensemble de la démarche expérimentale mise en place dans cette thèse. Pour cela les échantillons utilisés ont d'abord été présentés, ainsi que leurs caractéristiques. Une nomenclature a été donnée pour chaque catégorie d'échantillons. Ensuite, les dispositifs et paramètres d'irradiations laser ont été décrits, notamment pour les irradiations spécifiques permettant de mettre en place une mise en forme temporelle de faisceau ou des balayages par scanner. Enfin, les différentes méthodes de caractérisation, qu'elles soient topographiques ou chimiques ont été présentées de façon détaillée, ainsi que les méthodes d'analyse de données et les moyens d'évaluation des performances.



---

---

# **CHAPITRE 3 :**

## **Influence de la morphologie initiale des couches minces de verre métallique Zr-Cu sur la typologie des LIPSS**

---

---

I.	État de surface des échantillons.....	67
I. 1.	État de surface du verre métallique massif .....	67
I. 2.	État de surface des verres métalliques en couche mince .....	68
A.	Morphologies des films minces .....	69
B.	Propriétés des films minces .....	71
II.	Irradiations d'un verre métallique massif .....	72
II. 1.	Types de texturations générées .....	72
II. 2.	Mécanismes de formation de structures mis en jeu .....	75
II. 3.	Formation de structures de type HSFL .....	76
III.	Irradiations de couches minces de verre métallique.....	78
III. 1.	Paramétrage .....	78
III. 2.	Évolution des texturations générées en fonction du nombre de tirs .....	79
III. 3.	Formation des structures de type HSFL .....	83
III. 4.	Mécanismes de formation de structures mis en jeu .....	86
IV.	Conclusion.....	88

L'objectif de cette thèse, rappelons-le, est de fonctionnaliser des verres métalliques en couches minces en utilisant un laser femtoseconde par deux aspects, ceux des modifications structurales et topographiques. Afin de fonctionnaliser ces matériaux très spécifiques et encore peu étudiés en termes d'irradiations par laser ultracourt, une démarche a été définie.

Plusieurs verres métalliques massifs ont déjà été étudiés et irradiés par lasers ultracourts par divers groupes. Ces derniers ne présentent pas de larges défauts cristallins en surface comme les joints de grains ou les dislocations. Cet état structural amorphe en plus d'une préparation surfacique idéale de l'échantillon avant irradiation laser permet d'obtenir des structures périodiques, de type LSFL, très régulières avec peu de bifurcations, ce qui est relativement difficilement obtenu sur des métaux cristallins classiques. En revanche, peu de travaux relatent de la génération de HSFL sur ces matériaux. La première étape de notre réflexion a été de vérifier ce lien entre une morphologie de surface ne présentant pas de larges défauts et la création de LSFL très réguliers. Le questionnement de la génération par irradiation laser ultracourt de HSFL en surface a également été abordé.

Après l'étude des résultats d'irradiations d'un verre métallique massif, nos travaux se sont donc focalisés sur l'irradiation de couches minces de verres métalliques. Les types de structures obtenus et les mécanismes mis en jeu ont été dénotés ainsi que l'influence de la morphologie surfacique de ces films, très dépendante des conditions de dépôt utilisées pour les former.

Ce Chapitre 3 aborde donc l'influence de la morphologie de verres métalliques (massif et sous forme de couches minces) sur l'obtention de structures périodiques typiques de type LSFL et HSFL.

---

## I. ÉTAT DE SURFACE DES ÉCHANTILLONS

---

### I. 1. ÉTAT DE SURFACE DU VERRE MÉTALLIQUE MASSIF

Un échantillon de verre métallique massif de composition  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ , nommé BMG a été préalablement poli avant irradiation en suivant la procédure de polissage mécanique décrite au Chapitre 2. L'état de surface après polissage a révélé quelques rayures et rugosités superficielles de type « queues de comètes » [102]. La **Figure 43** présente une photo de l'échantillon et des images de son état de surface prises aux microscopes optique et électronique à balayage.

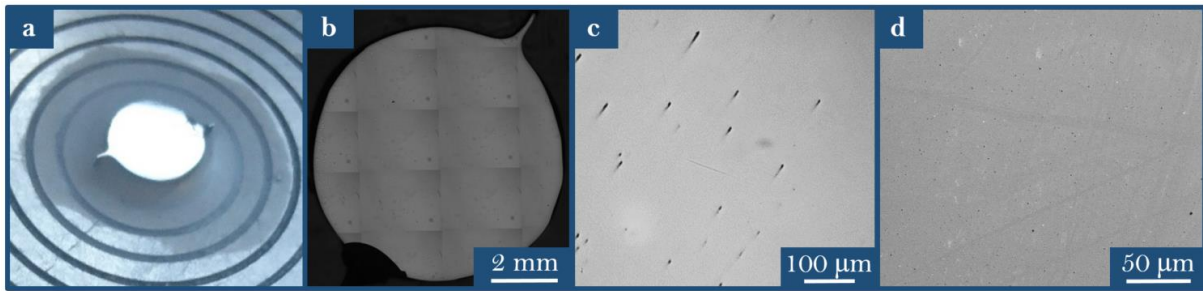


Figure 43 : a) Photo de l'échantillon de verre métallique massif BMG. b) Cartographie d'images et c) Image de la surface acquise au microscope optique. d) Image SEM de la surface.

Les variations du profil de rugosités surfaciques observées sont majoritairement situées en bordure de l'échantillon, et sont relativement de petites dimensions avec des tailles caractéristiques de grains correspondant à ceux les plus fins utilisés lors du processus de polissage.

Les valeurs de rugosités moyennes arithmétique  $R_a$ , quadratique  $R_q$  et maximale sur la zone analysée  $R_z$  ont été obtenues pour cet échantillon par la réalisation de 10 mesures sur une longueur d'analyse de 2 mm à l'aide d'un profilomètre. Ces valeurs sont répertoriées dans le **Tableau 9**.

Mesure n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne
$R_a$ (nm)	2,02	2,47	4,72	1,74	2,60	3,35	2,70	8,35	2,48	2,33	3,28
$R_q$ (nm)	2,25	3,00	5,29	2,01	3,10	3,81	3,15	9,69	2,99	3,00	3,83
$R_z$ (nm)	8,67	13,71	23,65	10,45	13,33	16,10	12,19	39,62	12,45	12,98	16,32

Tableau 9 : Mesures de rugosités au profilomètre de l'échantillon de verre métallique BMG après polissage.

Les valeurs de rugosités moyennes sont inférieures à 5 nm ce qui est caractéristique d'un état de surface polimiroir beaucoup plus lisse que l'état de surface de la plupart des métaux cristallins classiques polis. Les rugosités  $R_z$  montrent que sur une courte distance, seules des variations surfaciques de petites échelles sont observées. Ce profil de rugosités est donc très adapté à une irradiation par laser ultracourt et à la formation de structures à petites échelles submicroniques. Cependant, le polissage préalable à l'irradiation doit être mené avec soin, permettant d'avoir initialement un profil de rugosités le plus homogène possible.

## I. 2. ÉTAT DE SURFACE DES VERRES MÉTALLIQUES EN COUCHE MINCE

Les paramètres de dépôts influençant la morphologie des films minces obtenus sont très diversifiés. Dans cette étude, il a été choisi de faire varier uniquement la composition des films et la pression de travail d'argon. Ces deux paramètres impactent à eux seuls très fortement la

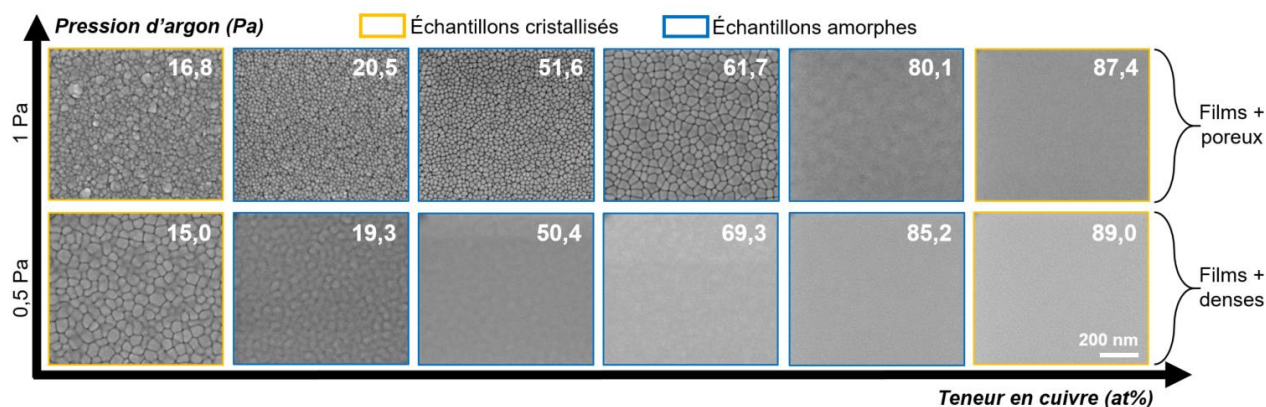
morphologie surfacique des films, leur compacité et leurs propriétés électriques et optiques. Ainsi, pour cette étude, différents dépôts de couches minces de verres métalliques à base de zirconium et de cuivre ont été réalisés par pulvérisation magnétron en faisant varier le pourcentage atomique des éléments et la pression d'argon.

### A. MORPHOLOGIES DES FILMS MINCES

Les morphologies des films ainsi que leur compacité sont considérablement modifiées comme le montre la **Figure 44** présentant l'aspect de surface des couches minces en fonction de la teneur en cuivre et de la pression de dépôt.

Les films obtenus à 0,5 Pa sont globalement plus denses que ceux obtenus à 1 Pa. De ce fait, les couches minces déposées à une plus haute pression d'argon présentent une morphologie de type colonnaire sur une grande plage de compositions. La taille de ces colonnes et leur distribution peuvent ainsi être modulées afin d'offrir des propriétés surfaciques particulières, comme la mouillabilité, au matériau.

La teneur en cuivre des films joue également un rôle clef dans la morphologie des couches minces déposées. En se basant sur les dépôts réalisés à pression fixe d'argon égale à 1 Pa, l'augmentation du pourcentage de cuivre présent dans le film de verre métallique induit une morphologie plus lisse et plus compacte. Les couches minces de verre métallique ayant des quantités de cuivre plus faible présentent une morphologie colonnaire plus poreuse.



*Figure 44 : Évolution de la morphologie des couches minces de Zr-Cu déposées en fonction de la composition et de la pression d'argon.*

Pour la réalisation des irradiations laser en impulsions simples, une seule composition de film mince a été utilisée, celle pour des dépôts réalisés à ces deux pressions de travail : 1 et 0,5 Pa. Les morphologies de ces deux échantillons de composition  $Zr_{65}Cu_{35}$  ont été observées à l'aide de microscopes électroniques à balayage et à force atomique afin d'en tirer des données à la fois qualitatives et quantitatives. Ces morphologies ainsi que deux profils de distribution des rugosités sont exposés en **Figure 45**. Ces deux échantillons sont nommés TFMG1 et TFMG2 pour les films déposés à 1 Pa et 0,5 Pa respectivement (comme explicité dans le **Tableau 5**).



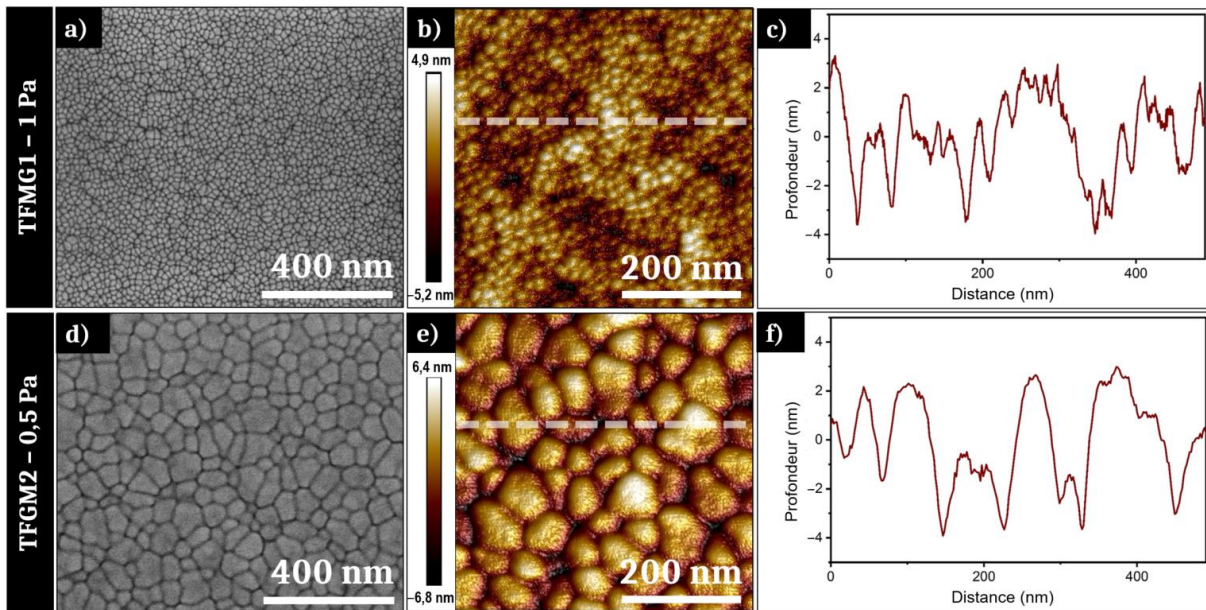


Figure 45 : a) Images SEM et b) AFM de la surface de l'échantillon TFMG1. c) profil de distribution de rugosités de la ligne blanche visible sur l'image b. d) Images SEM et e) AFM de la surface de l'échantillon TFMG2. f) profil de distribution de rugosités de la ligne blanche visible sur l'image e.

Les Figure 45a et Figure 45d montrent des images SEM de la surface des échantillons TFMG1 et TFMG2 respectivement. La morphologie de la surface des deux échantillons montre une forte densité d'interstices entre les colonnes. Très clairement, la taille des colonnes observée sur le plan de la surface varie en fonction des conditions de pression utilisées. L'échantillon TFMG1 présente une morphologie colonnaire avec une distribution de taille plus dense et plus régulière que l'échantillon TFMG2. Une analyse d'image révèle que la taille transversale des colonnes de TFMG1 varie entre environ 10 et 50 nm de diamètre. L'échantillon TFMG2 présente quant à lui des colonnes plus larges à la surface, avec une largeur typique comprise entre environ 30 et 140 nm de diamètre.

Pour compléter les informations visibles sur les images SEM, des mesures AFM ont été effectuées pour les deux échantillons. Les Figure 45b et Figure 45c présentent, respectivement, les clichés de cette analyse AFM de la surface de l'échantillon TFMG1 et un profil de hauteur extrait au niveau de la ligne blanche visible sur la Figure 45b. La rugosité "crête à crête" de l'échantillon TFMG1 est mesurée à 10,1 nm, pour une rugosité moyenne quadratique de 1,44 nm. Ce profil montre une distribution peu régulière et confirme la taille moyenne d'une colonne trouvée par l'analyse de l'image SEM. Les Figure 45e et Figure 45f montrent une image acquise de l'analyse AFM de la surface de l'échantillon TFMG2 ainsi que le profil de hauteur extrait au niveau de la ligne blanche affichée sur l'image AFM. La gamme de rugosité est marginalement plus élevée que pour l'échantillon TFMG1, car la mesure donne une rugosité "crête à crête" de 13,2 nm et une rugosité  $R_q$  de 1,98 nm. Le profil de hauteur révèle une taille moyenne de colonne conforme aux observations faites sur l'image SEM. La Figure 45f montre



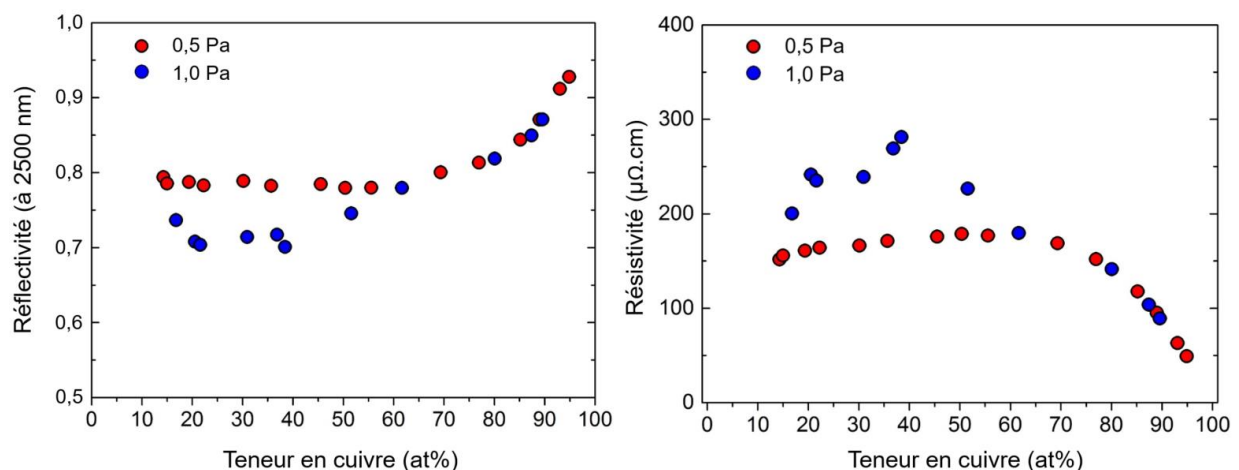
également de petites bosses au sommet de certaines larges colonnes, confirmant une plus grande hétérogénéité de la distribution de la rugosité pour cet échantillon.

Les deux échantillons analysés présentent, quoi qu'il en soit, une rugosité surfacique relativement faible, avec des surfaces optiques de hautes qualités et des irrégularités surfaciques de dimensions inférieures à  $\lambda/100$ . Cependant, la différence notable de distribution des rugosités peut grandement influencer sur les résultats d'irradiation, ce que nous verrons dans la suite de ce Chapitre 3.

## B. PROPRIÉTÉS DES FILMS MINCES

La morphologie colonnaire ainsi que la composition des couches minces de verre métallique (teneur en cuivre) ont également un impact sur les propriétés optiques (réflectivité) et électriques (résistivité). Des différences sont notamment observées pour une même composition de films déposés à deux pressions différentes d'argon. La **Figure 46** expose ces évolutions de réflectivité et de résistivité en fonction de la composition et de la pression de dépôt.

Les couches minces de verres métalliques déposées à 1,0 Pa présentent une réflectivité moins élevée que les films déposés à 0,5 Pa et ce pour des compositions contenant entre 10 at% et 60 at% de cuivre. Ceci est certainement dû à la présence d'un profil de rugosités surfaciques moins régulier des films manufacturés à haute pression d'argon (morphologie colonnaire). À partir de 60 at% de cuivre, la réflectivité des couches minces déposées est sensiblement la même indépendamment de la pression de dépôt utilisée. Cela est concordant avec les images SEM observables en **Figure 44** où les morphologies des films à haute teneur en cuivre apparaissent beaucoup plus lisses et similaires peu importe la pression d'argon utilisée.



*Figure 46 : Évolution de la réflectivité et de la résistivité des couches minces de Zr-Cu déposées sous deux pressions d'argon en fonction de leur composition.*

Autrement, la résistivité des films de verre métallique déposés à 1,0 Pa est plus élevée pour des films possédant également un pourcentage atomique de cuivre compris entre 10 % et 60 %.

Au-delà de cette teneur, la résistivité des couches minces est sensiblement la même en comparant les valeurs obtenues aux deux pressions d'argon. Cette tendance d'évolution de la résistivité des films est cohérente avec les aspects morphologiques observables sur les clichés SEM. En effet, l'accroissement du caractère poreux des films possédant une morphologie colonnaire très dense a pour incidence d'augmenter directement la résistivité du verre métallique, qui est son aptitude à entraver la circulation du courant électrique.

Des mesures d'ellipsométrie ont également été réalisées sur différents films minces de verre métallique réalisés à 0,5 Pa et à 1 Pa et ce pour deux compositions différentes  $Zr_{65}Cu_{35}$  et  $Zr_{50}Cu_{50}$ . La nomenclature de ces échantillons est répertoriée dans le **Tableau 5** du Chapitre 2. Les indices optiques  $n$  et  $k$  correspondant respectivement à l'indice de réfraction et l'indice d'absorption des couches minces ont été relevés et sont exposés dans le **Tableau 10** ci-dessous. En complément, les valeurs de réflectivité en incidence normale et d'épaisseur de peau sont également indiquées. L'ensemble des valeurs correspondent aux valeurs associées à la longueur d'onde du laser utilisé, à savoir 800 nm.

Échantillon	Nomenclature	$n$	$k$	$R$	$\lambda/4\pi k$ (nm)
$Zr_{65}Cu_{35}$ - 1 Pa	TFMG1	2,59	3,00	0,53	21
$Zr_{65}Cu_{35}$ - 0,5 Pa	TFMG2	2,98	3,93	0,62	16
$Zr_{50}Cu_{50}$ - 1 Pa	TFMG3	2,60	3,24	0,56	20
$Zr_{50}Cu_{50}$ - 0,5 Pa	TFMG4	2,96	3,97	0,62	16

*Tableau 10 : Indices optiques des couches minces de verres métalliques Zr-Cu mesurés à 800 nm par ellipsométrie.*

Comme attendu, des différences d'indices et d'épaisseur de peau sont surtout visibles entre les échantillons d'une même composition manufacturés à deux pressions d'argon différentes. Pour la même pression de dépôt, les indices varient très peu entre les deux compositions de verres métalliques concernées.

---

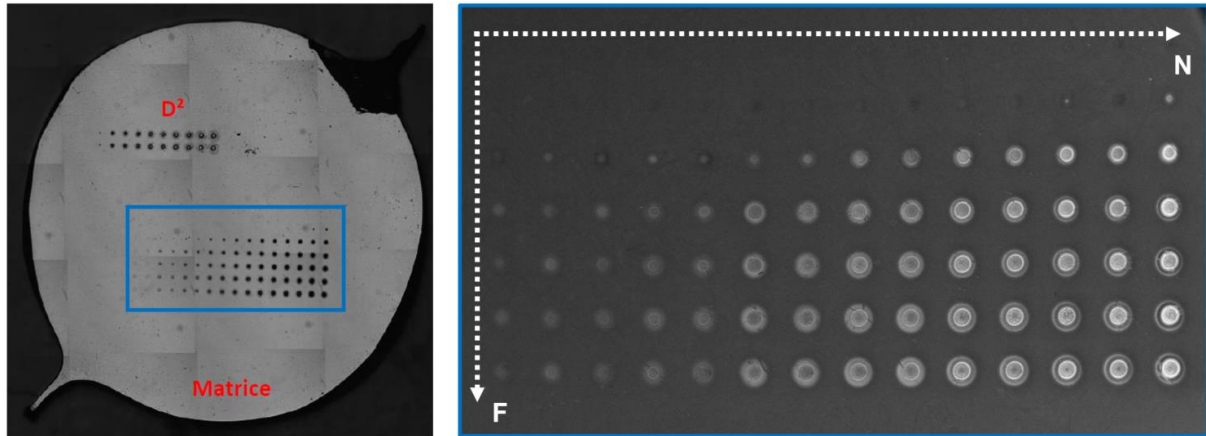
## II. IRRADIATIONS D'UN VERRE MÉTALLIQUE MASSIF

---

### II. 1. TYPES DE TEXTURATIONS GÉNÉRÉES

Après polissage et caractérisations de son état de surface, le verre métallique BMG a été irradié par laser à impulsions femtosecondes en utilisant le dispositif d'impulsions simples présenté en **Figure 30**.

Dans un premier lieu, la fluence seuil de dommage du verre métallique ainsi que le rayon théorique du spot ont été déterminés pour un nombre de tirs égal à 25. En utilisant la méthode développée par Liu et al. [100], une fluence seuil de dommage égale à  $0,05 \text{ J/cm}^2$  et un rayon théorique de  $36 \mu\text{m}$  ont été calculés. Une matrice d'impact, comme présentée en **Figure 47**, avec différentes conditions de fluences et nombres de tirs a été réalisée afin d'explorer le maximum de structururations topographiques possibles.



*Figure 47 : Matrice d'impacts réalisée par irradiations du verre métallique BMG en faisant varier la fluence d'irradiation laser et le nombre d'impulsions.*

Les deux principaux types de structures périodiques observées pour l'ensemble des conditions testées sont les LSFL et les grooves avec parfois un mélange de structures. La **Figure 48** montre l'évolution des structures obtenues par irradiation laser avec 250 impulsions de l'échantillon BMG pour trois fluences distinctes :  $0,05$  ;  $0,08$  et  $0,16 \text{ J/cm}^2$ . Les impacts sont présentés pour chaque fluence en **Figures 48a, c et e** avec des zooms de ces derniers en **Figures 48b, d et f**.

En observant les résultats des irradiations réalisées sous la plus faible fluence de  $0,05 \text{ J/cm}^2$  (**Figures 48a et b**), il est observable que même pour un nombre de tirs conséquent, aucune structuration périodique n'est générée. L'impact des tirs laser est observable par une nette démarcation, et au centre de l'impact sont visibles des bulles de cavitation éclatées en surface. La fluence intermédiaire de  $0,08 \text{ J/cm}^2$  révèle quant à elle l'apparition de structures de type LSFL ayant une période d'environ  $630 \text{ nm}$  et une orientation perpendiculaire à la polarisation du champ électrique. L'impact obtenu à la suite de l'irradiation du verre métallique massif à la plus forte fluence ( $0,16 \text{ J/cm}^2$ ) est présenté en **Figures 48e et f**. Les structures de type grooves obtenues parallèlement à la polarisation confirment des conditions d'irradiation très ablatives. Ces grooves ont une périodicité de  $1800 \text{ nm}$ .

Tout comme les études bibliographiques traitant de l'irradiation par laser ultracourt de verres métalliques massifs, les LSFL obtenus sont très réguliers et présentent peu de bifurcations. Ils apparaissent néanmoins moins réguliers que ceux observés dans la littérature. L'état de surface des verres métalliques avant irradiation est un paramètre crucial pour l'obtention de ces structures hautement régulières. L'absence de larges défauts cristallins en surface de ces matériaux permet une irradiation sur un profil de rugosités particulièrement adapté. Cependant, l'observation de

l'impact global ainsi que du zoom réalisé en **Figure 48d**, révèle des bifurcations, des ondulations et quelques irrégularités remarquables ; possiblement liées aux quelques rayures et inclusions persistantes après polissage.

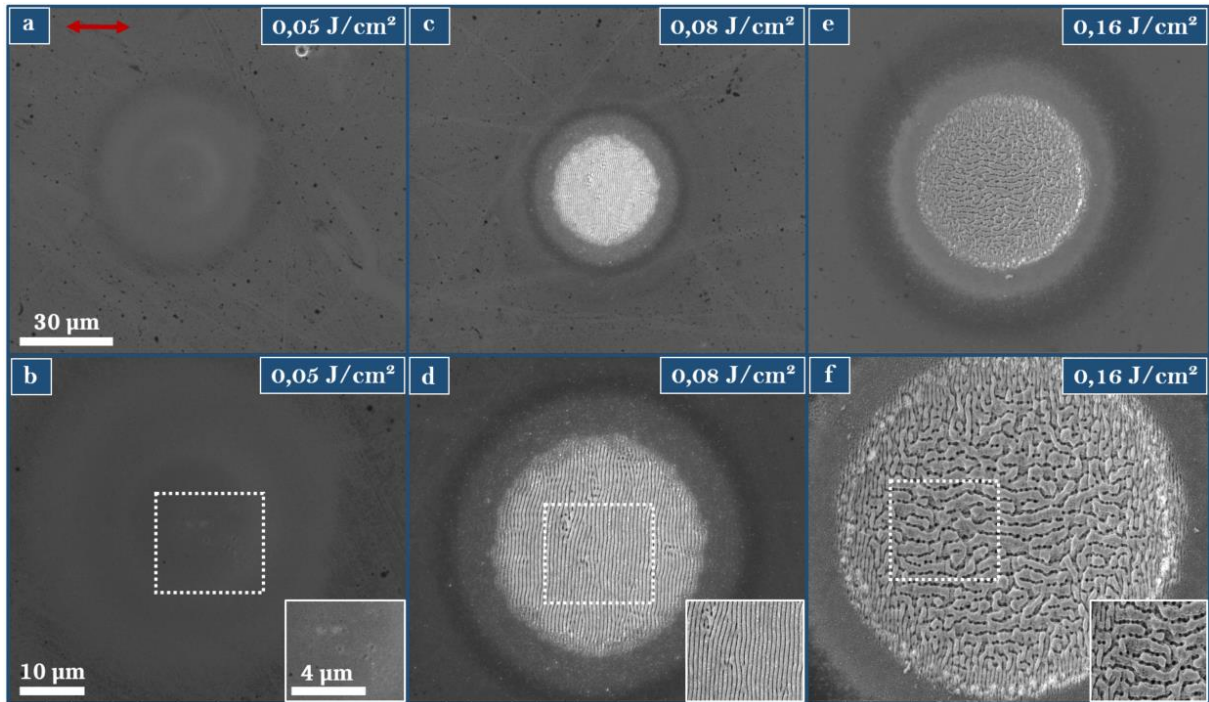


Figure 48 : Images SEM des impacts obtenus par irradiation du verre métallique BMG en monoimpact à différentes fluences : a)  $0,05 \text{ J/cm}^2$  ; b)  $0,08 \text{ J/cm}^2$  et c)  $0,16 \text{ J/cm}^2$ . Les images b, d et f présentent des zooms respectifs des impacts des figures a, c et e. La polarisation du champ électrique est représentée par une flèche rouge.

La **Figure 49** expose une comparaison des LSFL obtenus dans la littérature à ceux les plus réguliers que nous avons obtenus sur le verre métallique massif.

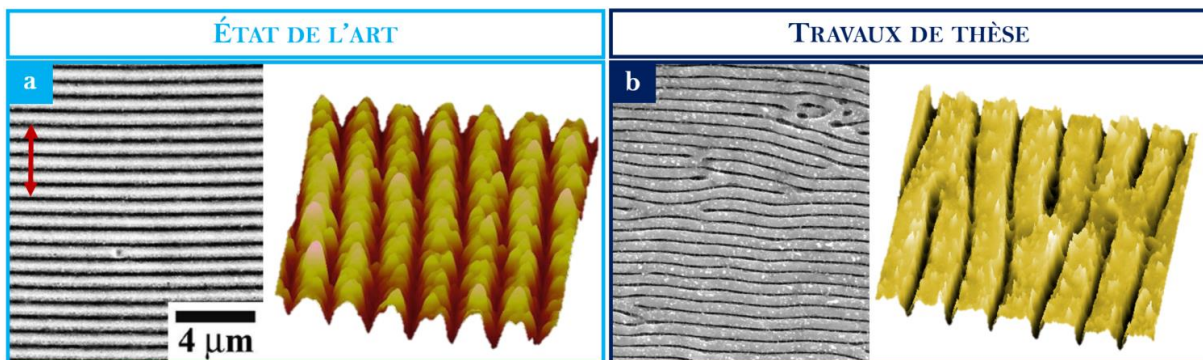


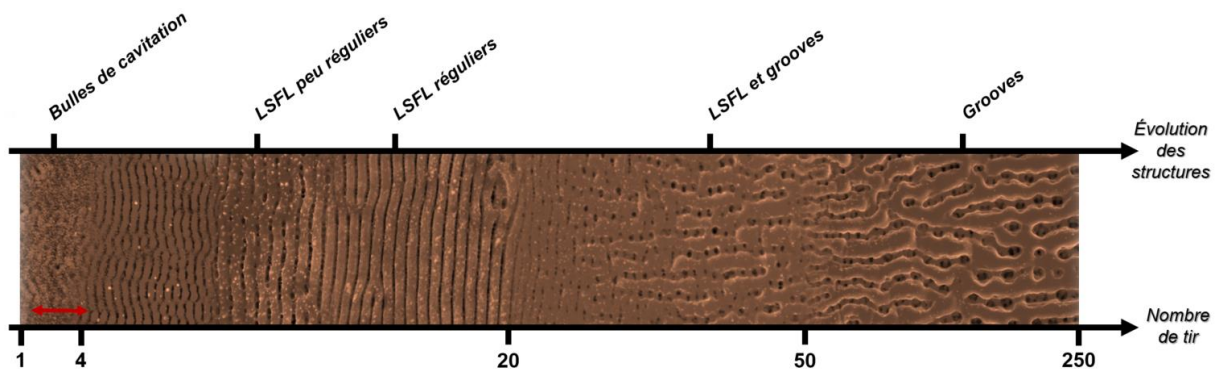
Figure 49 : a) Images SEM et AFM de LSFL obtenus après irradiation dynamique par laser femtoseconde à  $1,2 \text{ J/cm}^2$  et 59 impulsions effectives d'un verre métallique massif de composition  $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{25}$ . b) Image SEM et sa projection 3D des LSFL obtenus dans notre étude après irradiation statique du verre métallique BMG à une fluence de  $0,08 \text{ J/cm}^2$  et à 250 impulsions. La flèche rouge représente la direction de la polarisation du champ électrique (adapté de [22]).



Les LSFL visibles en **Figure 49a** ont été obtenus après irradiation par laser femtoseconde d'un verre métallique ayant les mêmes constituants que celui utilisé dans notre étude. La composition est similaire ( $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ ) hormis une légère différence de proportions des éléments. La **Figure 49a** présente donc des images SEM et AFM de ces LSFL. Ceux-ci apparaissent particulièrement réguliers contrairement à ceux obtenus lors de nos travaux, exposés en **Figure 49b** avec une image SEM et sa projection 3D. Dans le cas de l'étude conduisant aux LSFL de la **Figure 49a**, un balayage a été utilisé contrairement à notre irradiation en monoimpact où il y a eu accumulation des tirs sur une zone concentrée. Ce balayage permet d'accroître l'homogénéité de la distribution d'énergie déposée et ainsi d'améliorer la régularité des LSFL.

## II. 2. MÉCANISMES DE FORMATION DE STRUCTURES MIS EN JEU

Le verre métallique massif irradié a été soumis à des régimes ablatifs dans le cas des irradiations réalisées avec des fluences les plus élevées, comprises entre 0,16 et 0,48 J/cm<sup>2</sup>. Pour l'ensemble de ces fluences, les structures générées en fonction du nombre de tirs laser utilisés apparaissent avec la même succession. Dans le cas des fluences inférieures à 0,16 J/cm<sup>2</sup>, de nombreux impacts présentes des bulles de cavitation en surface et des LSFL obtenus pour les nombres d'impulsions les plus élevés. La **Figure 50** illustre les types de structures générées à la surface du verre métallique BMG soumis à une irradiation à 0,16 J/cm<sup>2</sup> en fonction du nombre d'impulsions.



*Figure 50 : Évolution des types de structurations générées en fonction du nombre de tir laser émis sur le verre métallique massif BMG irradié à la fluence 0,16 J/cm<sup>2</sup>. La flèche rouge représente la direction de la polarisation du champ électrique*

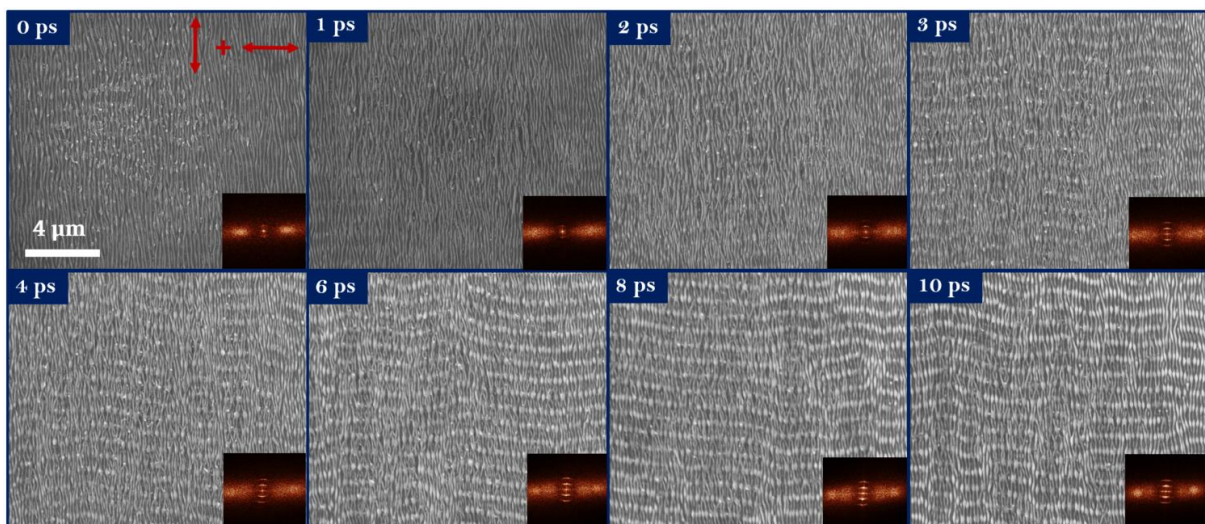
À la fluence de 0,16 J/cm<sup>2</sup>, le verre métallique massif est soumis progressivement à un régime ablatif photomécanique avec l'évolution des nombres de tirs laser. Pour de faibles nombres d'impulsions laser (entre 1 et 4 tirs), des bulles de cavitation explosées en surface sont observables. Ces bulles explosées en surface apparaissent des suites de la formation et de la coalescence des vides en sous-surface du matériau, remontant à la surface et explosant en étant figées du fait des forts taux de chauffe et de refroidissement associés à ce type de lasers

ultrarapides. Avec l'accumulation des impulsions sur la même zone d'impact, ces bulles constituent des précurseurs de structures périodiques perpendiculaires à la polarisation du champ électrique. Ces structures périodiques apparaissent petit à petit autour des centres de rugosités que forment les bulles explosées en surface. Ces bulles laissent place à des LSFL initialement peu marqués et peu réguliers qui, au fur et à mesure des tirs, s'imposent comme structuration principale et gagne en régularité. Après 20 tirs laser, l'accumulation d'énergie déposée génère l'apparition de grooves de périodicité largement supérieure à la longueur d'onde du laser.

## II. 3. FORMATION DE STRUCTURES DE TYPE HSFL

Les nombreuses conditions d'irradiations testées n'ont pas révélé l'apparition de structures submicroniques hexagonales ou de type HSFL. Il est vrai que peu d'études ont exposé des conditions d'irradiation favorables à l'apparition de ces structures sur des verres métalliques, limitant les topographies à des LSFL, des grooves, des anneaux et des structures combinées contenant parfois des HSFL [70–72, 77].

Dans notre étude, une approche visant à utiliser une mise en forme temporelle de faisceau a été expérimentée. Ainsi, afin de favoriser l'apparition de structures submicroniques de type HSFL dans des régimes sub-ablatifs, des irradiations ont été faites à faibles fluences avec le dispositif de doubles impulsions décrit en [Figure 34](#). Plusieurs délais entre les deux impulsions ayant des polarisations croisées ont été testés. La [Figure 51](#) expose des photos SEM des zones soumises à une irradiation par laser femtoseconde à  $0,05 \text{ J/cm}^2$  avec 50 tirs en doubles impulsions. Les résultats présentent les structures obtenues pour les irradiations effectuées avec des délais entre les deux impulsions compris entre 0 et 10 ps.



*Figure 51 : Images SEM présentant l'évolution des structurations générées par irradiations en doubles impulsions avec des polarisations croisées séparées par un délai temporel. Les transformées de Fourier des clichés SEM sont exposées en encadré en bas à droite de chaque photo. Les flèches rouges caractérisent les directions de polarisation des impulsions.*

Lorsque les deux impulsions sont « superposées » temporellement, des structurations sont visibles dans la zone d'irradiation avec une orientation parallèle à la première impulsion. Ces structurations apparaissent avec une fréquence très élevée, leur périodicité est proche de 250 nm. En surface de ces structures, des nodules contrastés sont remarquables (notamment au centre de l'impact laser), mais ne respectent pas de périodicité définie. À une picoseconde d'écart entre les doubles impulsions, l'impact a le même aspect visuel que l'impact obtenu à 0 ps de délai, avec des structures de type HSFL très fines et ondulées ayant une périodicité du même ordre. Passé ce délai, deux orientations préférentielles de structurations sont visibles sur la zone irradiée. En effet, les nodules présents à la surface des HSFL s'orientent suivant la polarisation de la deuxième impulsion. Cela est confirmé par les tâches visibles sur les transformées de Fourier 2D exposées en encadrés en bas à droite de chaque cliché SEM. Ces nodules apparaissent avec une périodicité supérieure à celle des HSFL ( $\sim 870$  nm), et leur orientation préférentielle s'accroît avec l'augmentation du délai de 2 à 10 ps.

Cette structuration multi-échelle caractérisée par la présence de HSFL et de nodules en surface du verre métallique massif est ainsi contrôlable avec le délai choisi entre les deux impulsions. Cela permettrait de viser encore plus d'applications impactées par le type de topographie surfacique obtenue.

Les irradiations du verre BMG ont révélé la possibilité de créer de nombreuses structurations de surfaces avec différentes formes, tailles et orientations suivant les paramètres de fluences et de nombres de tirs. La mise en forme temporelle d'impulsions avec polarisations croisées et variations du délai à favoriser l'apparition de petites structures de type HSFL. L'ensemble des structurations générées sur le verre métallique massif sont exposées sur la **Figure 52**.

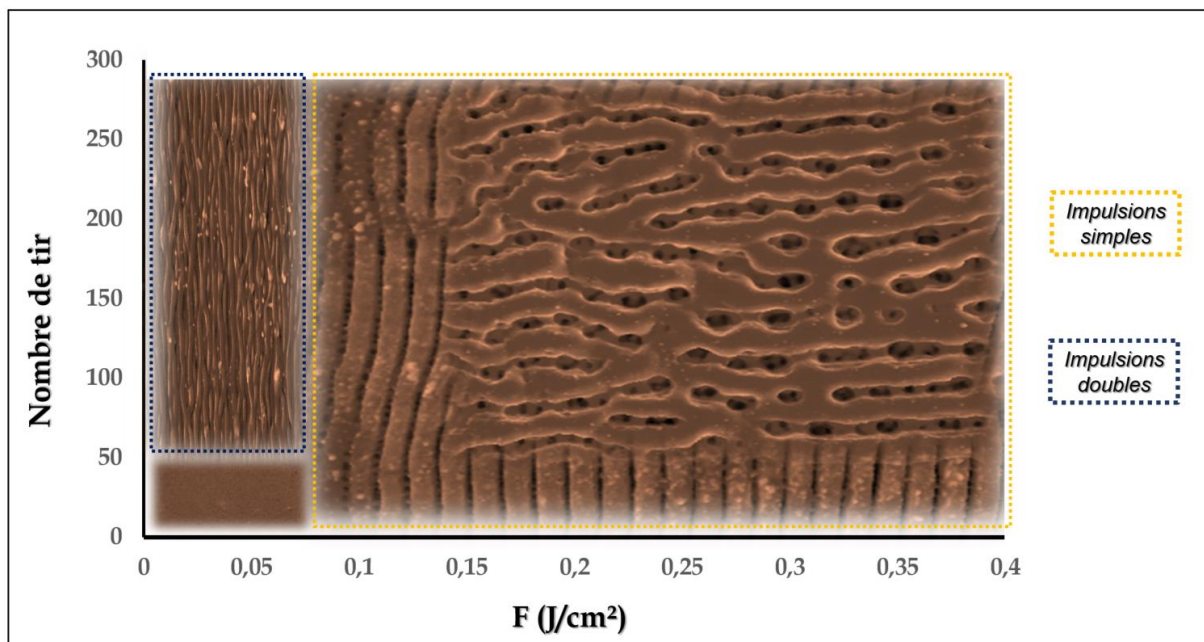


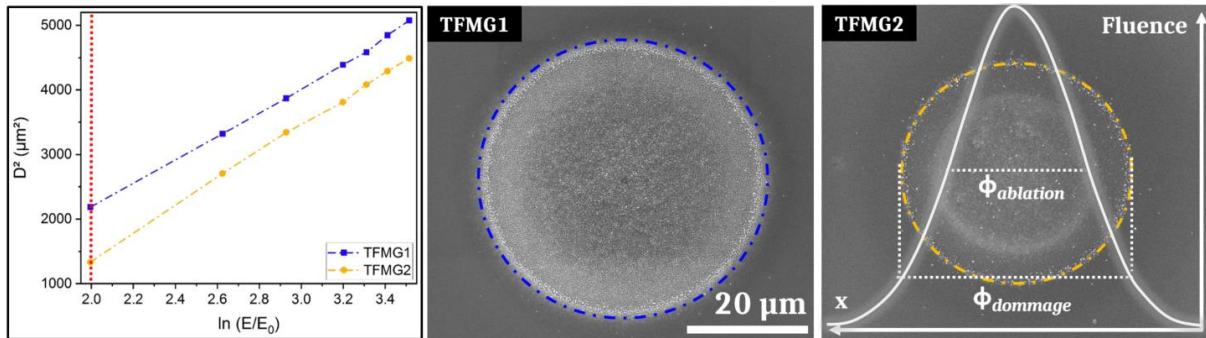
Figure 52 : Bilan des types de structures créées après irradiation par laser femtoseconde du verre métallique massif BMG.

### III. IRRADIATIONS DE COUCHES MINCES DE VERRE MÉTALLIQUE

#### III. 1. PARAMÉTRAGE

Dans le cadre de ces irradiations visant à établir l'influence de l'aspect morphologique des couches minces de verres métalliques sur les résultats d'irradiation, deux films minces (TFMG1 et TFMG2) ont été utilisés. Leur aspect morphologique (de type structure colonnaire), directement affecté par la pression de dépôt utilisée, est présenté en **Figure 45**.

En utilisant la technique du  $D^2$  [100] exposée au Chapitre 2, la taille théorique du spot et la fluence seuil de dommage pour une impulsion laser ont été déterminées pour les deux échantillons. La **Figure 53** montre l'évolution du diamètre au carré de l'impact formé par un tir laser en fonction des énergies d'irradiation pour les deux échantillons. Cette figure montre également deux images SEM des impacts obtenus après irradiation des deux films avec un seul tir laser pour une fluence de  $0,25 \text{ J/cm}^2$ . Les diamètres des impacts ont été déterminés par une mesure précise de la zone endommagée observée. L'échantillon TFMG1 présente une fluence de seuil d'endommagement que l'on notera  $F_{th-TFMG1}$  égale à  $0,08 \text{ J/cm}^2$ . En comparaison, l'échantillon TFMG2 présente quant à lui une fluence seuil de dommage supérieure à celle de l'échantillon précédent. Elle est calculée à  $F_{th-TFMG2} = 0,12 \text{ J/cm}^2$ .



*Figure 53 : Évolution du diamètre au carré de l'impact formé par irradiation avec un tir laser en fonction de l'énergie utilisée. Les images SEM montrent l'aspect de l'impact créé pour les deux échantillons après une irradiation avec une fluence de  $0,25 \text{ J/cm}^2$  correspondant à  $\ln(E/E_0) = 2$  (avec  $E_0 = 1 \mu\text{J}$ ).*

Une première série d'irradiations a été réalisée avec le dispositif d'impulsions simples présenté en **Figure 30**. Pour ces expériences d'impulsions simples, différentes conditions de fluence d'irradiation ont été testées sur les deux échantillons ; deux d'entre elles sont rapportées et analysées dans cette section ( $0,12$  et  $0,08 \text{ J/cm}^2$ ) et une dernière condition est présentée dans les sections suivantes ( $0,06 \text{ J/cm}^2$ ). Différents nombres d'impulsions laser ont été étudiés, de 1 à 50 impulsions.



Ensuite, d'autres expériences ont été menées avec des doubles impulsions (dispositif présenté en **Figure 34**). Les polarisations des deux impulsions étaient dans ce cas d'irradiation toutes deux horizontales et la condition de fluence la plus faible utilisée ( $0,06 \text{ J/cm}^2$ ) est présentée dans la section III.3. Le nombre de tirs a été fixé à 50 doubles impulsions avec des délais temporels entre chaque double impulsion variant de 0 ps à 70 ps. Toutes les irradiations ont été réalisées à pression atmosphérique dans l'air ambiant.

### III. 2. ÉVOLUTION DES TEXTURATIONS GÉNÉRÉES EN FONCTION DU NOMBRE DE TIRS

Concernant les irradiations en impulsions simples, les premières expériences lasers ont été réalisées avec une fluence de  $0,12 \text{ J/cm}^2$  correspondant au seuil d'endommagement à une impulsion de l'échantillon TFMG2 (plus élevé que celui de l'échantillon TFMG1). Après les irradiations à cette fluence moyenne, des LSFL sont obtenus pour un grand nombre d'impulsions laser pour les deux échantillons. La **Figure 54** présente les images SEM correspondant à l'évolution des structures obtenues sur les deux échantillons pour différents nombres d'impulsions N. La flèche rouge montre la polarisation du champ électrique. Des projections 3D colorées des images SEM ont également été réalisées pour les zones encadrées en blanc, visibles sur chaque cliché SEM.

En ce qui concerne l'évolution des structures pour l'échantillon TFMG1, il est remarquable que dès la première impulsion, des filaments liquides figés sont visibles sur l'impact. Ils sont caractéristiques du mécanisme de spallation. Après deux impulsions, ces filaments s'orientent préférentiellement en parallèle avec la direction de polarisation du laser. Ils sont observables jusqu'à 4 impulsions et, par rétroaction, les HSFL naissants sont orientés selon cette direction préférentielle. Cependant, les HSFL sont superposés aux LSFL sous-jacents, révélant une structure croisée qui mélange les deux types de topographie au centre de l'impact. Les LSFL sont clairement présents entre 15 et 50 impulsions avec des HSFL perpendiculaires à ces derniers et surtout visibles dans les creux. La fluence d'irradiation utilisée dans ce cas ( $0,12 \text{ J/cm}^2$ ) est 50 % plus élevée que le seuil de dommage de l'échantillon TFMG1. Le film mince a subi un régime d'ablation photomécanique avec des spécificités identifiables comme les structures de surface révélées sur la **Figure 54**. Après chauffage, le matériau amorphe passe à un état liquide qui affecte et efface partiellement la morphologie colonnaire initiale. Pendant cet état liquide, la spallation induite par la génération et la coalescence des cavités dans la couche liquide génère des filaments qui restent à la surface après le processus de solidification [55]. Le champ proche localisé dans les cavités entre les filaments conduit à l'apparition de HSFL parallèles à la direction du champ électrique. Résultant de la diffusion du champ lointain sur la surface rugueuse, les LSFL commencent à apparaître en même temps perpendiculairement aux HSFL et leur définition augmente pour un nombre élevé d'impulsions [21, 58, 103].

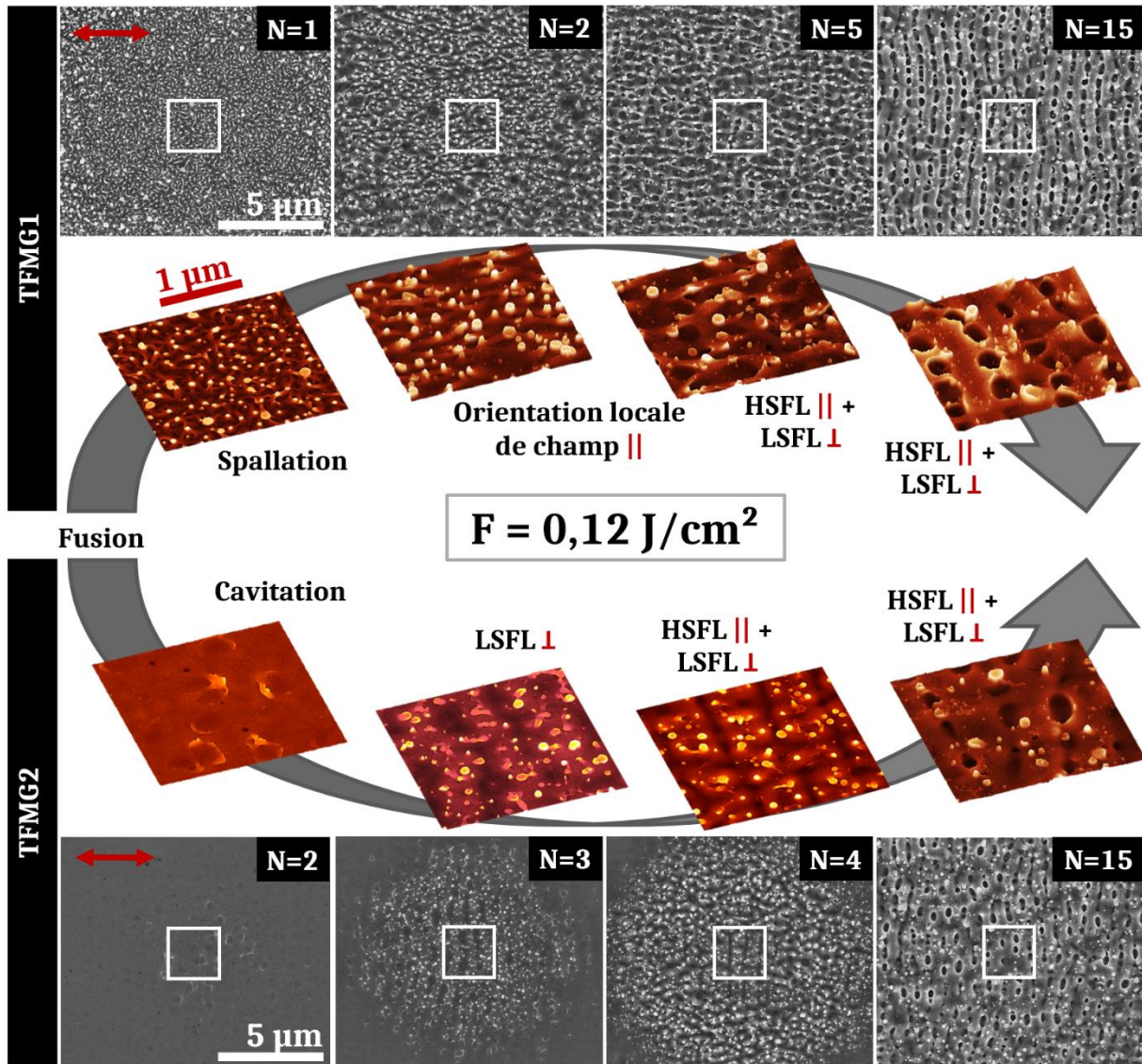


Figure 54 : Images SEM et projections 3D des structures de surface obtenues après irradiation des échantillons TFMG1 et TFMG2 avec une fluence moyenne de  $0,12 \text{ J/cm}^2$  et différents nombres d'impulsions. Pour l'échantillon TFMG1, apparaissent successivement des filaments désorganisés induits par spallation ( $N = 1$ ), des filaments orientés ( $N = 2$ ), des HSFL parallèles à la polarisation, entrelacés entre des LSFL perpendiculaires à la polarisation ( $N = 5$  et  $N = 15$ ). Pour l'échantillon TFMG2, apparaissent successivement des bulles de cavitation ( $N = 2$ ), des LSFL ( $N = 3$ ), des HSFL horizontaux et des LSFL verticaux ( $N = 4$  et  $N = 15$ ). La flèche rouge représente la polarisation du champ électrique.

Pour l'échantillon TFMG2 irradié par un seul tir à  $0,12 \text{ J/cm}^2$  (non présenté sur la Figure 54), l'impact laser est à peine visible sur la surface et aucune structure ne peut être mise en évidence. Cependant, la morphologie colonnaire initiale de la surface disparaît. Pour  $N = 2$ , des structures résultant de l'explosion de bulles de cavitation sont visibles à la surface. Pour  $N = 3$ , des structures périodiques perpendiculaires à la polarisation sont déjà discernables au centre de l'impact. Elles présentent une période marginalement inférieure à la longueur d'onde du laser, et constituent les précurseurs des LIPSS à basse fréquence spatiale. De 4 à 10 impulsions, des HSFL, parallèles à la polarisation du champ électrique, émergent entre les structures LSFL. En augmentant le nombre d'impulsions, les LSFL sont de plus en plus définis. La structure croisée définitive mélangeant

HSFL et LSFL est observable sur la **Figure 54** pour 15 impulsions pour l'échantillon TFMG2. Cette structure croisée est présente jusqu'à 50 impulsions.

Bien que les structures croisées finales mélangeant HSFL et LSFL soient similaires pour les deux échantillons, l'évolution des structures diffère entre l'échantillon TFMG1 et l'échantillon TFMG2. La rugosité quadratique moyenne des deux échantillons est très faible (moins de 2 nm), mais la différence de morphologie surfacique affecte considérablement la fluence seuil d'endommagement, ce qui entraîne des désynchronisations dans l'apparition et l'évolution des structures en termes de rétroaction. Pour l'échantillon TFMG2, après l'étape de fusion de la surface, un mécanisme de cavitation se produit conduisant à l'apparition de bulles explosées en surface mais les filaments de spallation sont moins prononcés que pour l'échantillon TFMG1. De grandes bulles de cavitation apparaissent avec une faible densité et constituent des précurseurs plus grands que les filaments pour la diffusion de la lumière par rapport à l'échantillon TFMG1. Ces bulles de cavitation figées déclenchent l'apparition de LIPSS à basse fréquence spatiale perpendiculairement à la polarisation du champ électrique. Pour un nombre d'impulsions plus élevé, les creux des LSFL subissent un écoulement local de la matière fondue, ce qui initie des LIPSS à haute fréquence spatiale parallèles à la polarisation [21]. Bien qu'ils soient moins réguliers que pour l'échantillon TFMG1, le contraste des LSFL augmente également avec le nombre d'impulsions. Pour  $N = 15$ , la période des LSFL de l'échantillon TFMG1 est d'environ 630 nm contre  $\sim 650$  nm pour celle des LSFL de l'échantillon TFMG2. En comparant les LIPSS obtenus sur les couches minces de verre métallique avec ceux générés sur le verre métallique massif, les LSFL obtenus ici présentent de nombreuses hétérogénéités, bifurcations et particules redéposées [22, 75]. Comme ils sont déclenchés par des nanoreliefs très fins en régime ablatif photomécanique, les HSFL présentent également des bifurcations et des irrégularités pour les deux échantillons [72, 77]. De plus, dans les deux cas, les HSFL sont superposés aux structures LSFL. Pour favoriser l'apparition de HSFL seuls et non de cette double structuration, la fluence a été réduite à  $0,08 \text{ J/cm}^2$ .

Les résultats de ces deuxièmes irradiations effectuées à une fluence plus faible de  $0,08 \text{ J/cm}^2$  sont présentés sur la **Figure 55**, montrant les structures surfaciques obtenues sur les deux échantillons après irradiation avec différents nombres d'impulsions. Des structures périodiques similaires à celles obtenues à  $0,12 \text{ J/cm}^2$  sont visibles sur l'échantillon TFMG1. Par ordre d'apparition sont visibles : des filaments orientés, des HSFL et enfin des LSFL. Cependant, à cette fluence réduite, les effets de spallation ne sont pas visibles pour  $N = 1$  et la surface du matériau semble avoir subi un processus de cavitation localisé avec une forte concentration de bulles explosées. Ces cavités ne conduisent pas à l'apparition de LSFL mais constituent des centres de diffusion plus petits qui stimulent l'augmentation de champ localisé et orientent les filaments le long de la direction du champ électrique.

Pour le film mince TFMG2, aucune structure de surface n'est visible pour  $N < 10$  car la fluence est inférieure au seuil de dommage de l'échantillon. A 10 impulsions, des structures parallèles à la polarisation, avec une période similaire à celle des LSFL, sont présentes avec un très faible contraste. Au sommet de ces structures, des fissures semblent être les précurseurs d'effets de



spallation, visibles pour  $N > 20$ . Ces fissures peuvent apparaître en réponse aux modes de déformation particuliers des verres métalliques qui génèrent des contraintes élevées [13, 14]. Après les mécanismes de spallation ( $N = 20$ ), des HSFL combinés à des LSFL apparaissent pour  $N = 30$ . Enfin, pour un nombre d'impulsions plus élevé, des LSFL sont observables sur l'échantillon TFMG2 avec un meilleur contraste et une plus grande régularité que pour la fluence la plus élevée.

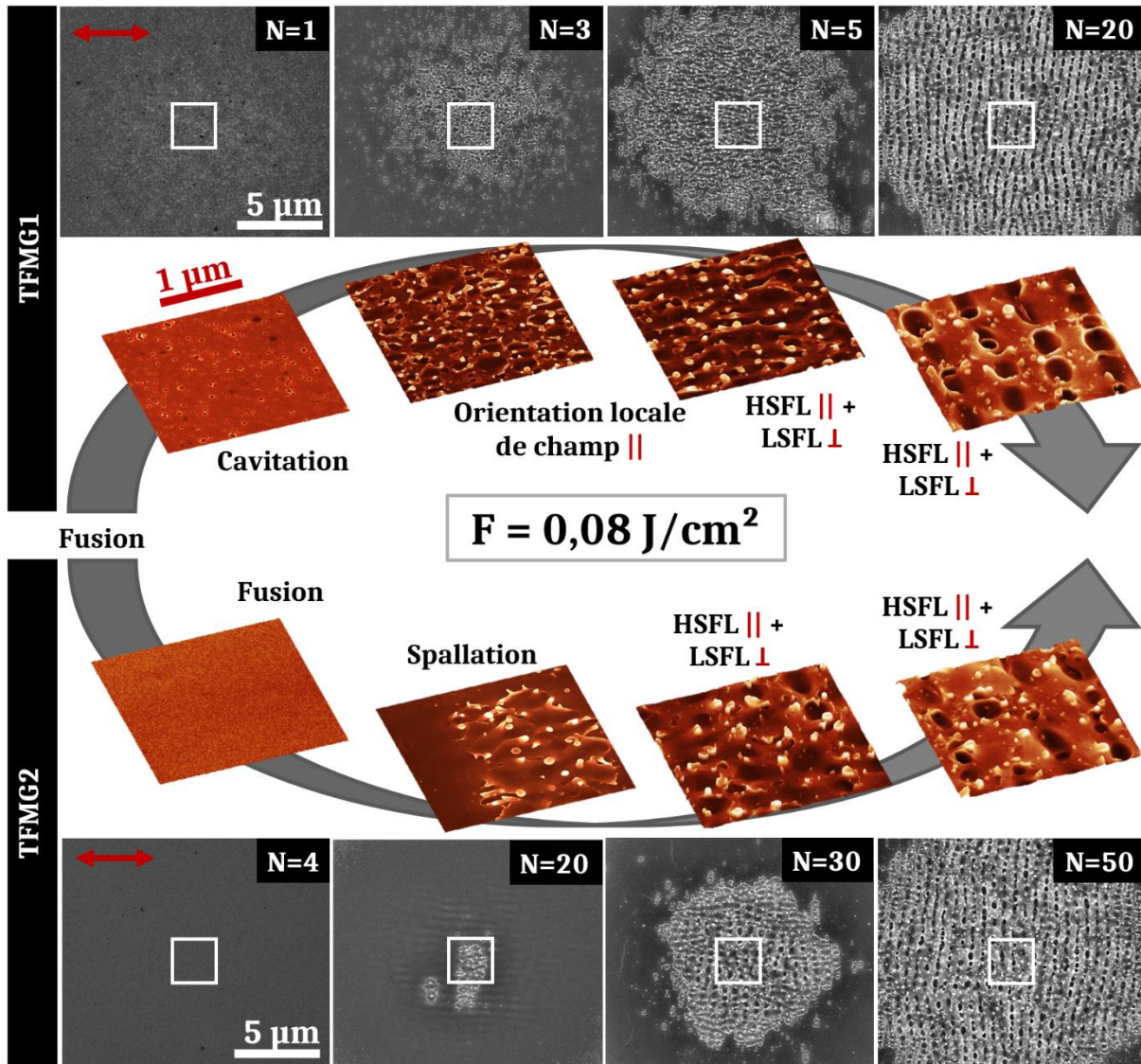


Figure 55 : Images SEM et projections 3D des structures de surface obtenues après irradiation des échantillons TFMG1 et TFMG2 avec une fluence moyenne de  $0,08 \text{ J/cm}^2$  et différents nombres d'impulsions. Pour l'échantillon TFMG1, apparaissent successivement des bulles de cavitation ( $N = 1$ ), des filaments désorganisés ( $N = 3$ ), des HSFL parallèles à la polarisation, entrelacés entre des LSFL perpendiculaires à la polarisation ( $N = 5$  et  $N = 20$ ). Pour l'échantillon TFMG2, apparaissent successivement une surface non texturée ( $N = 4$ ), des effets de spallation ( $N = 20$ ), des HSFL horizontaux et des LSFL verticaux ( $N = 30$  et  $N = 50$ ). La flèche rouge représente la polarisation du champ électrique.

Pour les deux fluences ( $0,12 \text{ J/cm}^2$  et  $0,08 \text{ J/cm}^2$ ), des HSFL sont obtenus combinés à des LSFL. Ces deux types de structures sont toujours superposés avec une meilleure définition de

l'une ou l'autre en fonction du nombre d'impulsions. Les HSFL formés sont toujours moins réguliers que ceux rapportés sur les métaux cristallins [104, 105]. Afin de créer des LIPSS homogènes et réguliers à haute fréquence spatiale, des irradiations dans un régime de sous-ablation ont été réalisées avec une fluence plus faible de  $0,06 \text{ J/cm}^2$  et avec un grand nombre de tirs laser.

### III. 3. FORMATION DES STRUCTURES DE TYPE HSFL

En utilisant une fluence relativement faible de  $0,06 \text{ J/cm}^2$  lors d'irradiations en impulsions simples, les échantillons sont soumis à un régime sub-ablatif favorisant les transitions de phase solide-liquide, ce qui peut impliquer des instabilités hydrodynamiques dues au processus de capillarité [21]. Ces instabilités sont corrélées à des propriétés de la couche liquide dépendant du temps et peuvent être étendues en utilisant une approche de mise en forme temporelle avec des irradiations par doubles impulsions colinéaires [21].

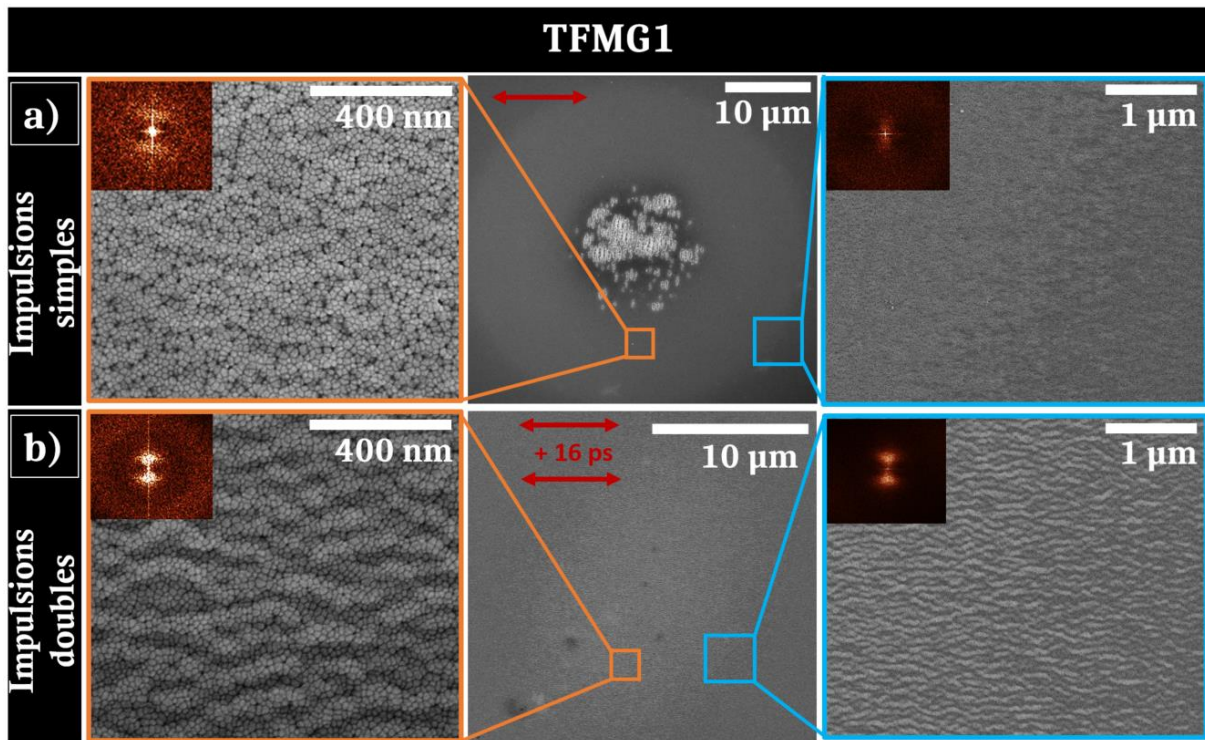
Par conséquent, une deuxième série d'irradiations a été effectuée à cette fluence dans une configuration de doubles impulsions, avec une fluence distribuée de manière égale dans chaque bras et avec un nombre élevé d'impulsions afin d'améliorer la rétroaction. La Figure 56 montre les résultats obtenus pour des irradiations avec 50 impulsions simples et avec 50 impulsions doubles.

Pour les impulsions simples (Figure 56a), l'échantillon TFMG1 présente une zone réduite où des LIPSS à basse fréquence spatiale sont formés au centre de la zone d'irradiation. Deux zooms à des endroits stratégiques entourant les LSFL sont présentés en Figure 56a (à gauche et à droite) avec leurs transformées de Fourier 2D respectives en encart. En bordure de la zone d'impact du laser, des nanostructures faiblement contrastées sont présentes. Elles apparaissent avec une période approximativement égale à  $100 \text{ nm}$  parallèlement à la polarisation du champ électrique. Ces structures périodiques ne sont observées qu'en bordure d'impact (zone extérieure de la distribution d'énergie gaussienne) et leur contraste est similaire à celui des structures associées à des mécanismes de recuit [106, 107]. De plus, dans la région intermédiaire entre ces structures et le centre de l'impact, des points sombres fortement concentrés et contrastés sont visibles aux interstices de la morphologie colonnaire initiale. Ces points sombres indiquent la présence de vides induits par la cavitation entre les colonnes. De légères ondulations très faiblement contrastées révèlent le début de la génération des HSFL en préservant la morphologie colonnaire initiale. Cela est confirmé par les points lumineux verticaux observables sur la transformée de Fourier 2D en encart.

La Figure 56b présente les résultats obtenus pour des irradiations avec la même énergie mais correspondant à l'énergie globale de deux impulsions consécutives, retardées temporellement de  $\Delta t = 16 \text{ ps}$ . Cela correspond à la séparation temporelle optimale entre les deux impulsions polarisées horizontalement pour former des HSFL. Ces nanostructures sont cependant observées dans la gamme de délais allant de  $2$  à  $30 \text{ ps}$ , mais avec un contraste maximal à  $\Delta t = 16 \text{ ps}$ . Ces

résultats de doubles impulsions seront tous détaillés dans le Chapitre 4, l'objectif étant ici de directement comparer l'influence de l'aspect morphologique initial sur les mécanismes de formation des différentes structures.

Pour cette condition de délai, l'impact est couvert de manière homogène par des HSFL et deux zooms de magnitude différente sont présentés à la frontière de l'impact sur la **Figure 56b** avec les transformées de Fourier 2D associées en encarts. Les HSFL présentent également une période avoisinant les 100 nm au centre et également à la frontière de l'impact laser. Ils présentent une amplitude comprise entre 15 et 20 nm. Une fois encore, la persistance de la morphologie colonnaire initiale est remarquable et interroge sur les conditions thermodynamiques qui sous-tendent ce phénomène.



*Figure 56 : a) Images SEM de la zone de l'échantillon TFMG1 irradiée avec 50 impulsions simples à  $0,06 \text{ J/cm}^2$  avec les transformées de Fourier 2D associées. b) Images SEM de la zone de l'échantillon TFMG1 irradiée avec 50 impulsions doubles séparées par 16 ps de délai et avec une fluence totale de  $0,06 \text{ J/cm}^2$  ; les transformées de Fourier 2D associées sont également présentées. Les flèches rouges représentent les polarisations du champ électrique.*

Les mêmes expériences d'irradiations menées avec 50 impulsions simples et 50 impulsions doubles ont été réalisées sur l'échantillon TFMG2 à  $0,06 \text{ J/cm}^2$ . Ces résultats sont présentés sur la **Figure 57**. Comme pour l'échantillon TFMG1, l'irradiation avec le dispositif d'impulsions simples montre en bordure de l'impact généré sur l'échantillon TFMG2, des structures de surface horizontales périodiques qui peuvent être créées par un processus de recuit (**Figure 57a**). Cependant, ces structures formées sont plus larges que celles observées sur l'échantillon TFMG1, ce qui peut être dû à la plus grande taille des colonnes avant irradiation ou à une épaisseur différente de la couche chauffée/liquide. Au centre de l'impact, aucun LSFL n'est observable



comme pour l'échantillon TFMG1, ce qui indique que la dose énergétique utilisée ici n'est pas suffisante pour les initier. Au contraire, de grandes fissures sont présentes au centre de la zone irradiée, résultant probablement de contraintes de traction intenses à la surface du film mince de verre métallique. Autour de ces fissures, une image zoomée au SEM révèle que la morphologie colonnaire initiale du TFMG2 a disparu. Les interstices sont moins contrastés qu'avant irradiation et la rugosité est probablement plus faible. L'analyse de la transformée de Fourier 2D réalisée dans cette région irradiée confirme l'absence d'ordre.

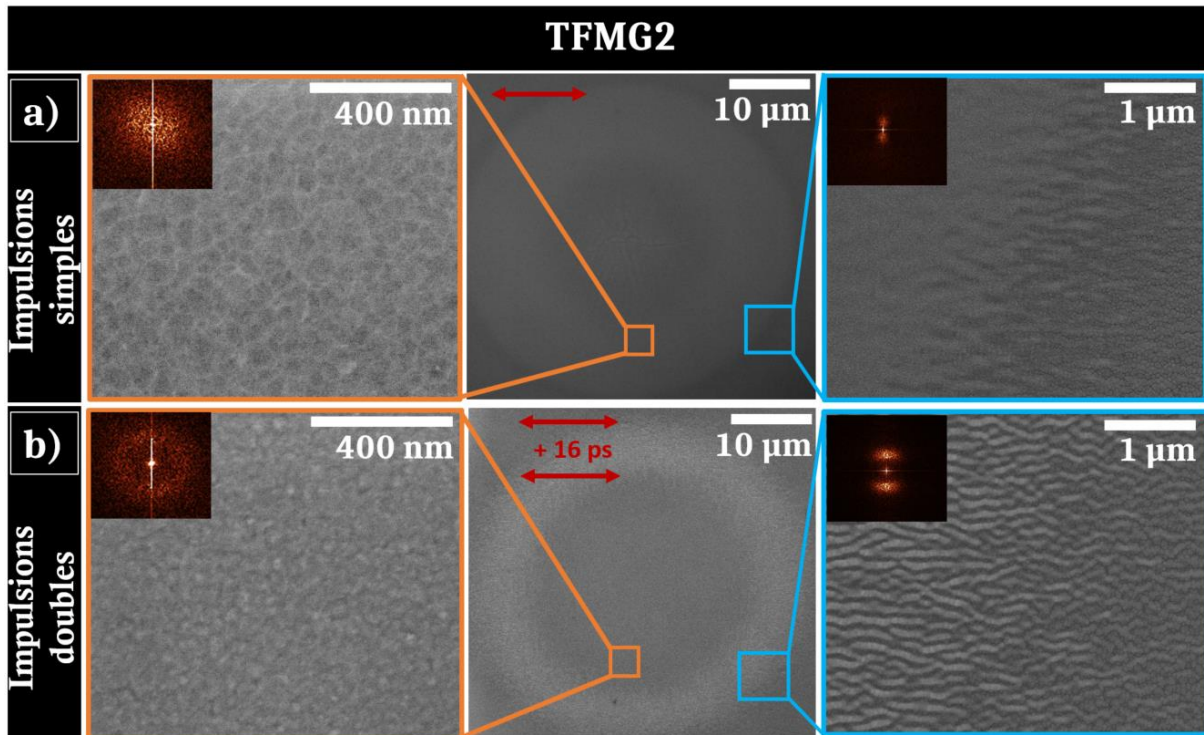


Figure 57 : a) Images SEM de la zone de l'échantillon TFMG2 irradiée avec 50 impulsions simples à  $0,06 \text{ J/cm}^2$  avec les transformées de Fourier 2D associées. b) Images SEM de la zone de l'échantillon TFMG2 irradiée avec 50 impulsions doubles séparées par 16 ps de délai et avec une fluence totale de  $0,06 \text{ J/cm}^2$  ; les transformées de Fourier 2D associées sont également présentées. Les flèches rouges représentent les polarisations du champ électrique.

Pour les expériences de doubles impulsions présentées en **Figure 57b** (milieu), la réponse du matériau n'est pas aussi homogène que celle observée pour l'échantillon TFMG1 et une couronne brillante de  $10 \mu\text{m}$  de rayon est visible en bordure interne de l'impact laser. Une image zoomée de cette zone (**Figure 57b** droite) révèle la présence de LIPSS à haute fréquence spatiale, parallèles aux polarisations. Les impacts sont similaires pour des délais compris entre 2 et 30 ps avec des HSFL plus contrastés à  $\Delta t = 16 \text{ ps}$ , comme observé pour l'échantillon TFMG1. Les HSFL ont une période d'environ 150 nm, période légèrement plus petite que celle des structures périodiques créées en bordure de l'impact à une seule impulsion (visible sur la **Figure 57a**). De plus, elles sont plus contrastées, comme le montre l'image SEM, ce qui est également confirmé par la transformée de Fourier 2D. La zone centrale ne présente pas de HSFL et la morphologie colonnaire du film a disparu, tout comme pour les expériences menées en impulsions simples.

L'analyse de la transformée de Fourier en encart de la figure valide l'absence de structures périodiques au centre de l'impact.

En résumé, les expériences de doubles impulsions montrent une amélioration de la régularité et du contraste des HSFL formés. Ceux-ci ont été optimisés par le choix d'un délai spécifique entre les deux impulsions colinéaires, qui pourrait correspondre au temps thermomécanique caractéristique de la surface irradiée par laser ultracourt. Les HSFL apparaissent lorsque le matériau est chauffé au voisinage du seuil de fusion, permettant la préservation de la morphologie colonnaire initiale pour l'échantillon TFMG1, mais contre-intuitivement, la disparition des colonnes de l'échantillon TFMG2. Même si le seuil d'endommagement à une impulsion est plus bas pour l'échantillon TFMG1, ce n'est peut-être pas le cas pour un nombre plus élevé de tirs pour lesquels le seuil d'endommagement de l'échantillon TFMG2 pourrait être plus bas. Ceci confirme donc que la dynamique de rétroaction est fortement dépendante de la morphologie.

### III. 4. MÉCANISMES DE FORMATION DE STRUCTURES MIS EN JEU

L'irradiation par faisceau laser ultrabref des couches minces de verre métallique de composition  $Zr_{65}Cu_{35}$  révèle que des LIPSS classiques peuvent être obtenus par l'utilisation d'une fluence ajustée à la morphologie initiale des films. En particulier, les HSFL et LSFL avec des orientations guidées par la polarisation apparaissent avec des caractéristiques similaires à ceux habituellement observés pour les métaux cristallins [108–110]. Il est important de souligner que derrière le terme générique « HSFL », les nanostructures concernées présentent deux types de morphologies bien distinctes. En effet, les HSFL induits d'un processus de spallation se produisant en surface (Figure 54 et Figure 55) ne sont pas du tout comparables à ceux visibles lorsque la surface semble conserver son intégrité générale (morphologie colonnaire initiale) comme le montrent la Figure 56 et la Figure 57.

Les deux types de films minces déposés par pulvérisation magnétron, avec leur profil de rugosité spécifique à chacun (Figure 45), permettent progressivement l'établissement de LSFL lorsque le nombre de tirs laser augmente, car la rétroaction induite par la topographie offre toutes les conditions pour la diffusion des ondes de surface [21]. C'est ce qui est attendu dans le scénario classique stipulant un processus d'interférence entre l'impulsion incidente et les ondes de surface diffusées [60]. Les images SEM des impacts après des dizaines de tirs consécutifs, présentées en Figure 54 et en Figure 55 pour deux fluences différentes, confirment que les conditions requises pour former les LSFL sont peu corrélées à la rugosité initiale, même si nous devons ajuster les conditions d'énergie utilisées. Cette observation était prévue car la diffusion cohérente en champ lointain dépend faiblement de la morphologie de la topographie, ce qui confirme que la diffusion de l'onde en surface est un modèle robuste qui ne dépend pas beaucoup des conditions initiales [60, 111]. Plus intéressant encore, l'évolution transitoire des deux surfaces est légèrement



différente et l'échantillon TFMG2 présente une dynamique retardée en termes de rétroaction ou nécessite une fluence plus élevée pour observer l'arrivée des LSFL, en accord avec le seuil de réponse du matériau. Nous pouvons noter que cette réponse différente entre les deux morphologies initiales s'estompe au fur et à mesure que le nombre d'impulsions augmente, c'est-à-dire que les dynamiques cumulatives diffèrent.

Aux fluences de 0,12 et 0,08 J/cm<sup>2</sup>, le régime d'ablation photomécanique est progressivement mis en place. Cela induit un processus de spallation avec coalescence de vides en sous-surface associés à l'éjection et à la congélation rapide de couches liquides transitoires restant à la surface [55]. La dynamique de rétraction des gouttelettes liquides, entraînée par les forces capillaires et de viscosité, joue un rôle clef dans la formation de nouveaux reliefs à l'échelle nanométrique. Impulsion après impulsion, les centres de rugosité progressivement formés subissent un couplage lumineux non radiatif qui déclenche l'orientation du dépôt d'énergie et des gradients thermiques transversaux. Les structures s'orientent dans la direction de polarisation autour des aspérités, ce qui est clairement visible sur la Figure 54. Une concentration de rugosités élevée peut favoriser une diffusion multiple tandis que leurs taille et forme déterminent l'intensité de l'accroissement du champ local. La complexité et la diversité des nanoreliefs présents limitent le contrôle efficace de ce type de HSFL. De plus, en s'initiant et en s'associant à un régime d'ablation, ces structures sont superposées à des LSFL plus résilients, qui diminuent les propriétés potentielles de ce type de HSFL.

Dans notre stratégie d'irradiation, un accent particulier a donc été mis sur l'apparition de nanostructures uniformes à une échelle située bien en dessous de la longueur d'onde, parallèles à la polarisation du laser, et non superposées à des LSFL. Ceci a nécessité de diminuer la fluence d'irradiation de 0,12 J/cm<sup>2</sup> à 0,06 J/cm<sup>2</sup> alors que le nombre de tirs laser a lui été augmenté (Figure 56 et Figure 57). Comme précédemment rapporté sur d'autres matériaux, le régime de rétroaction élevée pour des conditions de fluence proches du seuil de fusion favorise l'émergence de structures ondulées combinant modifications structurales et topographie périodique tout en limitant l'altération de la planéité du film mince [106, 112]. Ce point est crucial pour des applications mécaniques et tribologiques ciblées.

Enfin, en régime sub-ablatif, les ondes hydrothermales conduisant le flux de fusion plus chaud au-dessus du niveau initial de la surface ont été montrées comme étant à l'origine de la formation des HSFL pour les métaux et les semi-conducteurs [21, 106]. Ces nanostructures régulières héritent de la réponse de polarisation de la lumière sur les rugosités locales et leur formation résulte de la compétition entre les différents gradients que sont la tension de surface, les ondes de raréfaction et la dissipation thermique sur la surface. Dans cette instabilité hydrodynamique de type Bénard-Rayleigh-Marangoni, la durée de vie de la couche fondue est associée à un déplacement efficace de l'interface liquide [21]. Cela suggère que l'écoulement visqueux est facilité par les propriétés hors d'équilibre du système. En particulier, le temps caractéristique associé à l'écoulement de Marangoni contre les forces de viscosité est estimé à :

$$\tau_M = \frac{\mu L^2}{4h\gamma\Delta T} \quad (17)$$

$\mu$  est la viscosité du matériau,  $L$  la distance attendue,  $h$  l'épaisseur du liquide et  $\gamma\Delta T$  la dépendance à la tension de surface. A la température de fusion estimée à  $T_m = 1300\text{K}$ , la viscosité est d'environ  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ce qui est un ordre de grandeur plus élevé que les valeurs rapportées pour la plupart des métaux cristallins [113]. Cependant, à des températures de liquide plus élevées (entre  $2000$  et  $2500 \text{ K}$ ), la viscosité  $\mu$  diminue à des valeurs similaires à celles des métaux cristallins et atteint entre  $2$  et  $6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , permettant un écoulement fondu capillaire fortement plus prononcé [113]. En réduisant l'échelle de temps de Marangoni, le déplacement du liquide des régions chaudes vers les régions froides peut moduler la topographie de la surface avant que la dissipation thermique et la solidification n'aient lieu. Pour exploiter cette dépendance de la viscosité à haute température des verres métalliques, une stratégie d'irradiation à double impulsion colinéaire a été suivie en faisant varier le délai d'impulsion. De cette façon, le matériau est porté à une température plus élevée aussi longtemps que possible avec la possibilité de contrôler la formation de cavitation par la séparation temporelle entre deux impulsions. La Figure 56 et la Figure 57 montrent clairement que l'irradiation en doubles impulsions favorise la formation de HSFL et empêche l'apparition de LSFL dans le régime de faible fluence. Cette mise en forme temporelle fournit ainsi un degré supplémentaire de contrôle des propriétés souhaitées du matériau, hors de son équilibre. Cette ingénierie de faisceau facile à mettre en œuvre ouvre la voie à la fonctionnalisation des matériaux, comme les couches minces de verre métallique, qui ne sont pas disposés à former des HSFL uniformes.

---

## IV. CONCLUSION

---

Ce Chapitre 3 a confirmé l'influence non négligeable de la morphologie initiale des échantillons ainsi que du profil de rugosités sur les résultats d'irradiation par laser ultracourt. Pour ce faire, deux catégories de verre métallique, massif et sous forme de couches minces ont été soumis à des irradiations laser puis caractérisés.

Le verre métallique massif irradié a mis en évidence l'apparition de LSFL réguliers avec peu de bifurcations à sa surface et de grooves à plus fort nombre de tirs. Des HSFL ont pu être formés par une stratégie de mise en forme temporelle d'impulsion.

Les films minces déposés par co-pulvérisation magnétron possèdent des morphologies très dépendantes des paramètres de dépôt. Bien que les rugosités moyennes de ces films soient particulièrement peu élevées, la différence de distribution affecte la réponse du matériau à l'irradiation et les différents mécanismes s'opérant. Bien que ces mécanismes restent les mêmes

(fusion, cavitation, spallation, orientation locale de champs conduisant à des filaments orientés puis à des HSFL couplés à des LSFL), ils apparaissent à des moments différents en termes de nombres de tirs envoyés à la surface.

Une mise en forme temporelle de faisceau avec des polarisations parallèles horizontales a permis de favoriser l'apparition de structures surfaciques de type HSFL, ce qui sera abordé plus en détails dans le Chapitre 4.

Les résultats des irradiations des couches minces de verre métallique, présentés dans ce Chapitre 3 ont abouti à la publication d'un article dans le journal *Nanomaterials* en 2021 :

M. Prudent, F. Bourquard, A. Borroto, J.-F. Pierson, F. Garrelie, et J.-P. Colombier, « Initial Morphology and Feedback Effects on Laser-Induced Periodic Nanostructuring of Thin-Film Metallic Glasses », *Nanomaterials*, vol. 11, no 5, p. 1076, mai 2021, doi: 10.3390/nano11051076).

---

---

# **CHAPITRE 4 :**

## **Création de structurations nanométriques par irradiation en régime peu ablatif**

---

---

I. Contexte et objectifs .....	90
II. Morphologie et structure des couches minces de verre métallique non irradiées .....	91
II. 1. Morphologie des films non irradiés .....	91
II. 2. Structure des films non irradiés .....	93
III. Création de nanopuits par irradiation laser .....	94
III. 1. Caractéristiques morphologiques des nanopuits .....	94
III. 2. Caractéristiques structurales des nanopuits .....	98
IV. Mécanismes de formation des nanopuits et des nanocristaux .....	101
IV. 1. Formation des nanopuits .....	101
IV. 2. Nanocristallisation .....	103
V. Créations de nanoripples de type HSFL par irradiation laser .....	105
V. 1. Morphologie des HSFL .....	106
V. 2. Analyses chimiques .....	108
VI. Conclusion .....	109

---

## I. CONTEXTE ET OBJECTIFS

---

Le Chapitre 3 de cette thèse a prouvé que la morphologie initiale des échantillons avant irradiation a une incidence non négligeable sur les résultats obtenus.

Dans ce Chapitre 4, nous nous intéresserons uniquement à un lot d'échantillons de couches minces de verre métallique, correspondant à la composition  $Zr_{65}Cu_{35}$  déposée avec une pression d'argon de 1 Pa. Le lot TFMG1 a été choisi notamment pour sa morphologie colonnaire plus régulière que le lot fabriqué à 0,5 Pa.

La miniaturisation des structures de surface est un défi perpétuel car elle élargit les applications possibles en nanotechnologie. Du « quantum dot » aux réseaux à l'échelle nanométrique, des méthodes innovantes pour créer des structures miniaturisées (microniques et submicroniques) ont été développées [91], à savoir les techniques de lithographie ou de photolithographie, l'auto-assemblage, la gravure laser ou encore les processus d'anodisation et d'exposition au gaz [15, 83–87]. Cependant, pour tous les domaines d'application, la taille, le nombre et la distribution des nanostructures générées doivent être contrôlés. Les nanopuits, que l'on décrira comme des pores de surface à fort rapport d'aspect à l'échelle nanométrique, représentent un type de structuration idéal pour de nombreux domaines d'application et pour une large gamme de matériaux, des polymères [114] aux matériaux métalliques et composites [92]. Des réseaux de nanopuits sont utilisés avec succès pour stocker des éléments [87, 93], pour moduler les propriétés optiques de surface du matériau texturé [92, 94] ou encore pour la détection de composants biologiques et chimiques [95–98]. Cette fonction de détection représente l'une des propriétés les plus attrayantes des réseaux de nanopuits, car leur distribution et leur petite taille permettent de réduire les quantités de réactifs chimiques utilisés et donc de diminuer les coûts et les déchets générés [84]. Par conséquent, un processus rapide et reproductible pour obtenir ce type de réseau est un défi majeur pour de nombreuses applications dans divers domaines, tels que la biochimie, le biomédical ou encore les énergies du futur.

C'est ainsi que le procédé d'irradiation par laser ultracourt, bien connu comme étant un procédé "en une seule étape" apparaît idéal pour fonctionnaliser la surface des verres métalliques de manière contrôlée et reproductible. Outre les applications bien établies des LIPSS [18, 57], de nouvelles topographies singulières et à plus petite échelle, telles que des nanopics ou des nanocavités, ont déjà été reportées sur des métaux cristallins comme présenté dans le Chapitre 1 [19, 69]. Il a été démontré que ces nanocavités distribuées de manière irrégulière apparaissent en raison de phénomènes de cavitation sous la surface, mais ce mécanisme entraîné par un renforcement du champ sur une rugosité aléatoire ne peut pas être facilement contrôlé [21, 115–118]. Des conditions d'irradiation très spécifiques sont nécessaires pour favoriser l'apparition de

nanostuctures organisées résultant d'instabilités hydrodynamiques, mais leur émergence sur la surface irradiée vierge nécessite un état de surface du matériau quasi irréprochable, limitant le matériau fonctionnalisé [57]. Nos couches minces de verre métallique semblent idéales, du point de vue du profil de rugosités surfaciques qu'elles présentent, pour former de petites structurations nanométriques par irradiation laser.

Dans ce Chapitre 4, les résultats d'irradiations laser en régime peu ablatif de couches minces du lot TFMG1 sont présentés. Ils révèlent la création d'un réseau de nanopuits avec une concentration très uniforme de  $600 \mu\text{m}^{-2}$ , une profondeur moyenne de 30 nm et un diamètre moyen de 20 nm. La morphologie colonnaire spécifique de ces films minces est contrôlable par les paramètres de dépôt [12], et a un impact important sur le développement des nanopuits après irradiation laser. La maîtrise de l'ensemble du procédé, de la fabrication des couches minces à leur irradiation, permet d'obtenir les caractéristiques souhaitées des nanopuits, caractéristiques pouvant être accordées pour des fonctions dédiées.

Dans une seconde partie, l'impact des irradiations en doubles impulsions sur la création d'une structuration multi-échelle constituée de nanopuits et de HSFL sont présentés. L'ensemble de ces structures ont été analysées par microscopie électronique à balayage (SEM) et microscopie électronique en transmission à balayage (STEM), couplées à des analyses élémentaires (EDS et EELS) pour observer d'éventuelles modifications structurales. Des analyses d'images ont également réalisées afin de déterminer les principales caractéristiques des nanopuits créés et pour détecter les structures cristallines générées après irradiation laser.

---

## II. MORPHOLOGIE ET STRUCTURE DES COUCHES MINCES DE VERRE MÉTALLIQUE NON IRRADIÉES

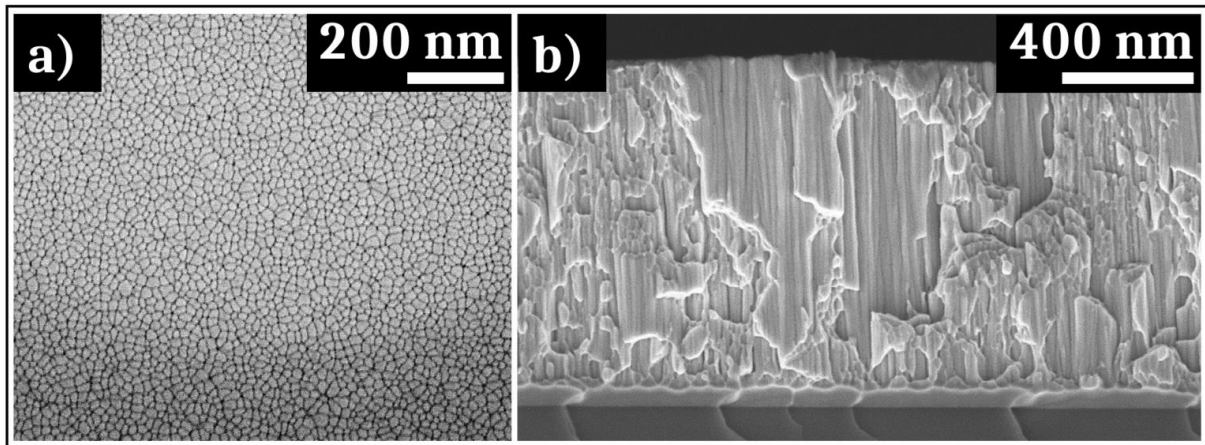
---

### II. 1. MORPHOLOGIE DES FILMS NON IRRADIÉS

Le verre métallique utilisé fait partie du lot 1 et présente une composition  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{35}$  déposé sur une plaquette de silicium (100). À la fin du procédé de dépôt une analyse de diffraction des rayons X a confirmé la structure amorphe du film mince. La **Figure 58a** et la **Figure 58b** présentent respectivement une image SEM de la morphologie de la surface et une coupe transversale de l'échantillon avant irradiation. La morphologie observée est colonnaire et possède les caractéristiques décrites au Chapitre 3, à savoir une très faible rugosité moyenne quadratique,

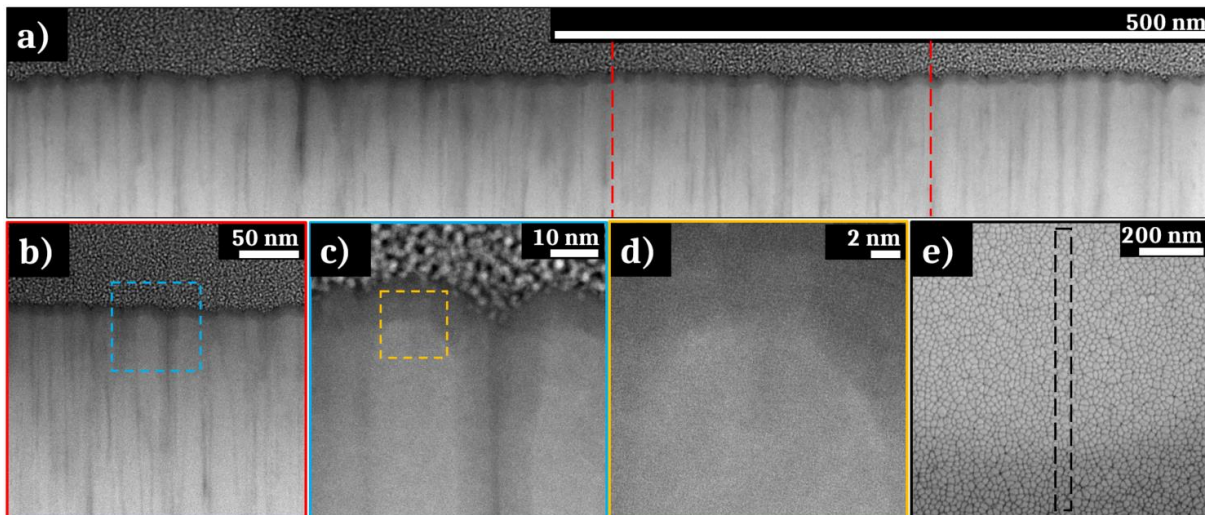


inférieure à 2 nm. La **Figure 58b** confirme le mode de croissance colonnaire dans toute la couche mince.



*Figure 58 : Images SEM de a) la surface et b) la section transversale de la couche mince du verre métallique TFMG1 non irradiée et déposée par pulvérisation magnétron.*

Afin de caractériser complètement le verre métallique avant et après irradiation laser, deux lames FIB ont été extraites d'une zone non irradiée et d'une zone irradiée de l'échantillon. La **Figure 59** présente les résultats des caractérisations STEM réalisées sur la lame FIB ayant été extraite de la zone non irradiée.



*Figure 59 : a) b) c) d) Images STEM en mode HAADF avec différents grossissements d'une lame FIB extraite d'une zone non irradiée de l'échantillon TFMG1. d) Image réalisée en haute résolution révélant une absence d'ordre caractéristique d'une structure amorphe. e) Image SEM de la zone non irradiée où la lame FIB a été extraite.*

Les **Figures 59a** à **59d** exposent sur des images, réalisées en mode HAADF, différents zooms de la lame FIB extraite de la zone non irradiée. La **Figure 59e** présente quant à elle une image SEM de la zone d'extraction de la lame. La partie inférieure des images STEM montre

l'échantillon, sur lequel ont été déposées une couche de platine et une couche de carbone, nécessaires à l'extraction de la lame par FIB. Une zone sombre est perceptible dans les 10 premiers nanomètres sous la surface de l'échantillon. De plus, une différence de contraste est visible sous forme de lignes verticales tout au long de la lame (**Figure 59a** et **Figure 59b**). Elle peut être due à un changement de densité des éléments, à une ou plusieurs modifications structurales, ou encore à la présence de certains défauts. Ces lignes sombres pourraient également apparaître lors de l'extraction de la lame FIB. Cependant, en comparant la **Figure 58b** et la **Figure 59a**, nous établirons que les lignes contrastées visibles sur l'image STEM correspondent aux interstices entre les colonnes formées par les modes de croissance du dépôt. Cette morphologie colonnaire initiale est clairement visible à la surface de l'échantillon sur l'image STEM, en accord avec la très faible rugosité de surface non irradiée mesurée par AFM. L'image STEM réalisée en haute résolution visible en **Figure 59d** confirme une structure amorphe dans toute la zone visible car aucun ordre atomique n'est observable.

## II. 2. STRUCTURE DES FILMS NON IRRADIÉS

Une cartographie EDS a, en plus des analyses STEM, été réalisée sur des zones spécifiques, notamment celles présentant des changements de contraste. La **Figure 60a** présente les images STEM de la lame correspondant à l'échantillon non irradié cartographiée par EDS en mode BF, HAADF et HR-STEM. La cartographie EDS de la zone visible sur la **Figure 60a** est exposée sur la **Figure 60b** avec la distribution des différents éléments (zirconium, cuivre, oxygène) et enfin la superposition de tous ces éléments.

Le zirconium semble être distribué de manière homogène dans l'ensemble de l'échantillon dans la lame FIB alors qu'une telle distribution n'est pas observée pour le cuivre et l'oxygène. Les dix premiers nanomètres sous la surface semblent dépourvus de cuivre, alors qu'il est distribué de manière homogène dans le reste de l'échantillon sauf sous les crêtes de certaines colonnes où une plus forte concentration est à peine visible. À contrario, l'oxygène est peu abondant en profondeur du film mince alors qu'une couche riche en cet élément est observée à la surface. En regardant à la fois les images STEM (**Figure 60a**) et l'analyse EDS avec la superposition de tous les éléments (**Figure 60b**), les zones sombres contrastées (surface de l'échantillon et colonnes verticales) correspondent à une zone riche en zirconium ayant une concentration plus élevée en oxygène. D'après la transformée de Fourier 2D réalisée sur l'image haute résolution dans la zone de contraste, cette couche riche en zirconium et très fortement en oxygène ne présente pas d'ordre cristallin (**Figure 60a**). Elle correspondrait ainsi à une fine couche de passivation. Dans la profondeur de la lame, la structure amorphe est également maintenue. Une extraction de l'intensité des pics  $K\alpha$  et  $L\alpha$  de respectivement Zr et Cu (non présentée ici) dans la zone profonde de la couche a confirmé que la concentration relative des éléments correspond à la stœchiométrie initiale :  $\sim 65\%$  de zirconium et  $\sim 35\%$  de cuivre.



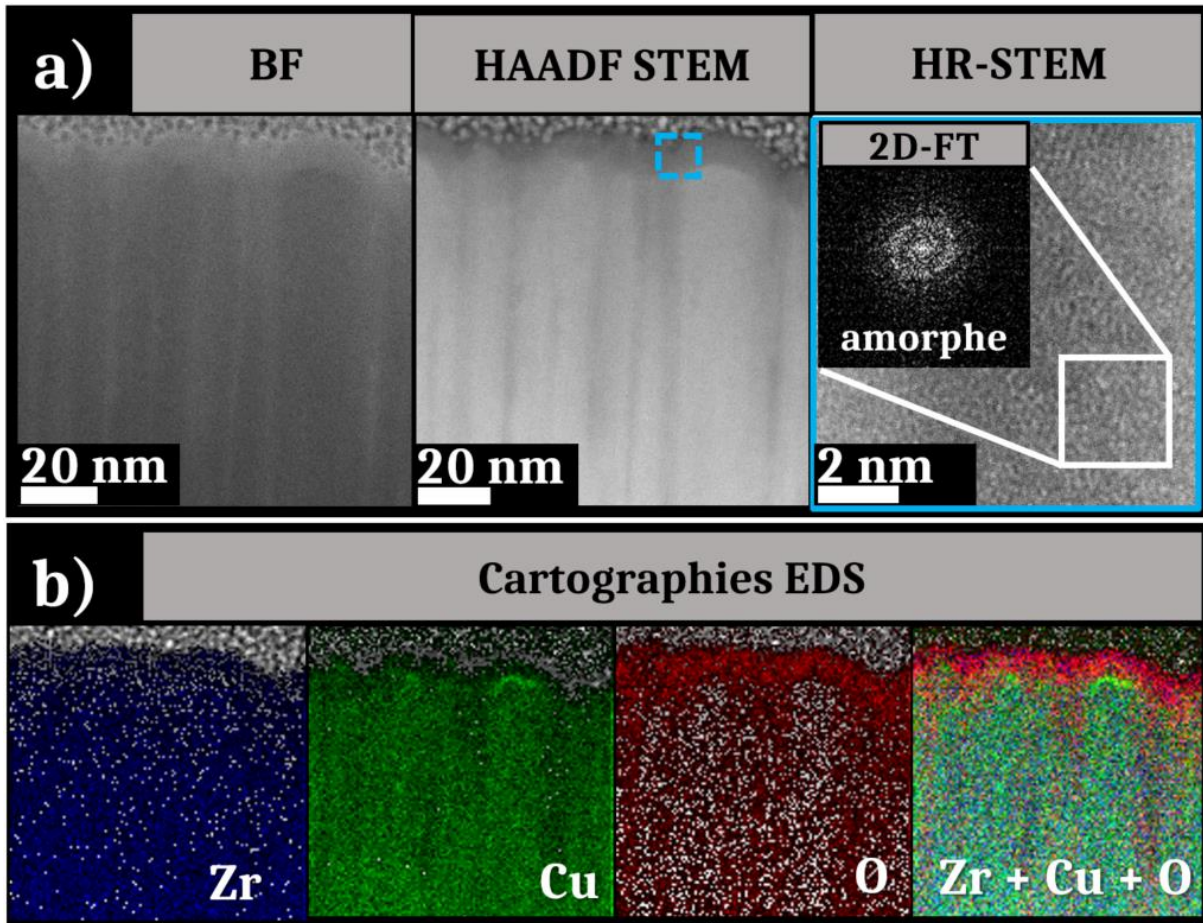


Figure 60 : a) Images STEM prises en modes BF, HAADF STEM et HR-STEM de la lame FIB extraite d'une zone non irradiée ; une transformée de Fourier 2D réalisée sur la zone encadrée en blanc sur l'image HR-STEM confirme une structure amorphe dans la zone étudiée. b) Cartographies EDS de la zone présentée en image a).

### III. CRÉATION DE NANOPUITS PAR IRRADIATION LASER

#### III. 1. CARACTÉRISTIQUES MORPHOLOGIQUES DES NANOPUITS

L'échantillon de verre métallique TFMG1 a été irradié ici en utilisant le dispositif d'impulsions simples présenté en **Figure 30**. En utilisant la technique D<sup>2</sup> [100], le seuil d'endommagement pour une impulsion a été évalué à 0,08 J/cm<sup>2</sup>. La taille de spot du profil gaussien à (1/e<sup>2</sup>) a été déterminée tel que  $2\omega_0 = 62 \mu\text{m}$  (où  $\omega_0$  est la taille du faisceau). Lors de ces irradiations différentes conditions de fluence et de nombre d'impulsions sont testées.

Les conditions de fluence utilisées étaient toutes inférieures à la fluence seuil d'endommagement trouvée. Elles allaient de 0,04 à 0,07 J/cm<sup>2</sup>. La **Figure 61** présente des images SEM montrant l'évolution de la microstructure de surface de l'échantillon TFMG1 après une irradiation à une fluence de 0,06 J/cm<sup>2</sup> avec différents nombres de tirs laser.

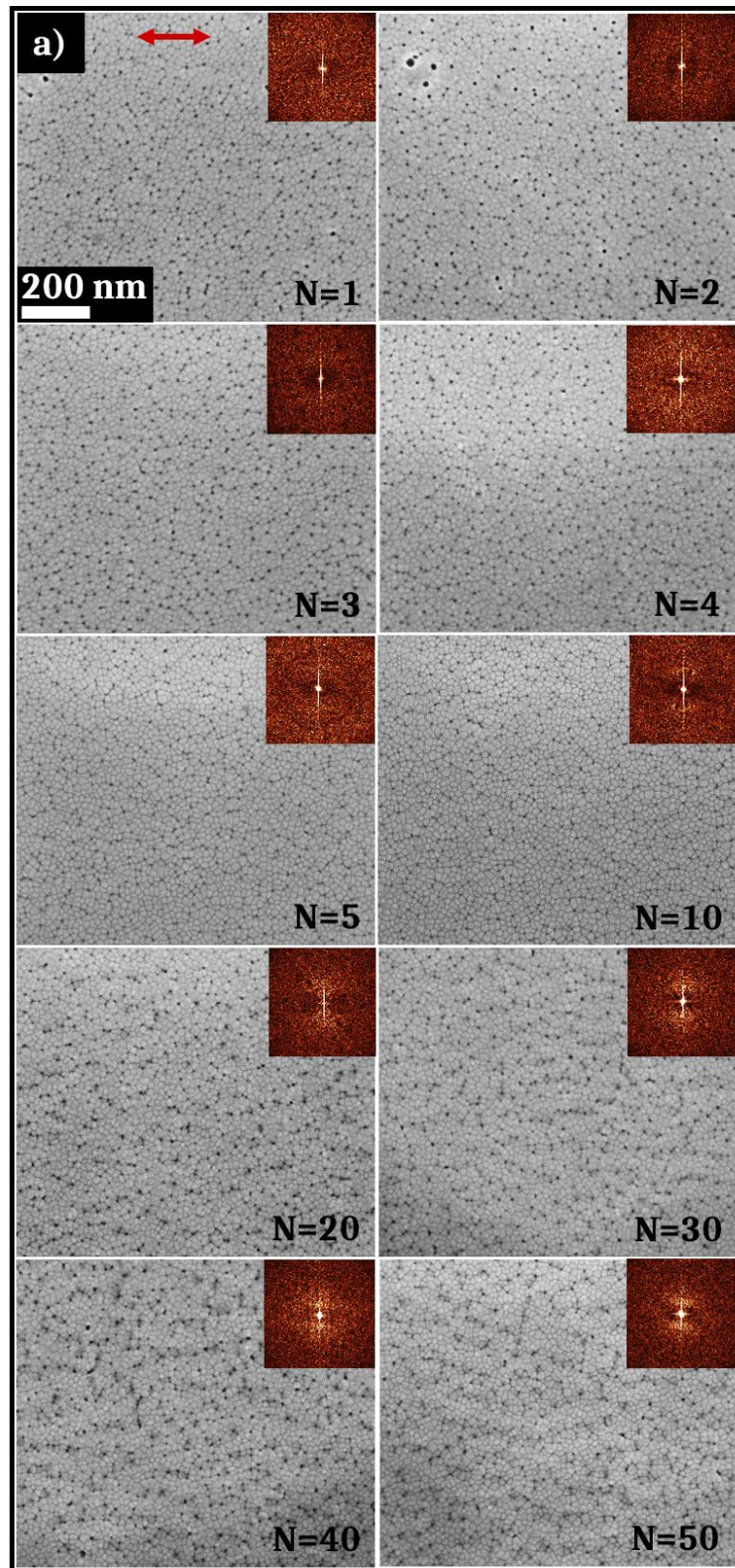
Alors que la morphologie colonnaire initiale de la surface du film semble globalement inchangée après l'irradiation, des points sombres qui seront identifiés comme des nanopuits apparaissent entre les interstices des colonnes, comme il est possible de voir sur la **Figure 61**.

Les transformées de Fourier 2D des images SEM présentées sur la **Figure 61** montrent une absence d'ordre spatial dans la zone irradiée pour les irradiations faites de 1 à 5 tirs laser. De 10 à 50 tirs, une orientation préférentielle horizontale est observable étant donné la présence de deux points lumineux verticaux visibles sur les transformées de Fourier. Cette orientation préférentielle apparaît parallèlement à la direction de polarisation du champ électrique et elle s'intensifie avec le nombre de tirs laser. La période de ces structures est proche de 100 nm. De par leur aspect ainsi que leur orientation, ces nanostructurations correspondent aux prémices de LIPSS à haute fréquence spatiale habituellement rapportés (HSFL) [106, 119].

Les clichés SEM ont été analysés par une méthode d'analyse d'image utilisant la bibliothèque OpenCV exposée dans le Chapitre 2. Ces analyses ont été faites sur 5 photos SEM acquises sur l'ensemble de la zone impactée par l'irradiation laser. Elles ont permis d'extraire les caractéristiques principales des nanopuits, notamment la concentration de nanopuits sur 1 μm<sup>2</sup> et la distance moyenne entre les nanopuits. Ces analyses sont détaillées en **Annexe**.

La densité des nanopuits évolue de façon non monotone avec le nombre d'impulsions, comme présenté sur le graphique de la **Figure 62** qui montre l'évolution de la concentration de nanopuits en fonction des différents nombres d'impulsions laser. Le graphique expose également l'évolution de la distance moyenne entre les nanopuits.

Partant d'une densité de 550 nanopuits par μm<sup>2</sup> pour 1 tir laser, la densité augmente jusqu'à 680 μm<sup>-2</sup> entre 2 et 10 tirs laser. Au-delà de ce seuil, une stabilisation de la densité des nanopuits autour de 650 μm<sup>-2</sup> est visible jusqu'à 50 tirs. En parallèle avec l'évolution de la concentration des nanopuits, la distance entre ces derniers varie entre 20 et 30 nm. Comme prévu, la distance moyenne entre les nanopuits suit une dynamique inverse à celle de la densité. Ainsi lorsque la concentration des nanopuits augmente, la distance entre eux diminue et vice versa.



*Figure 61 : Images SEM de l'évolution de la microstructure surfacique de l'échantillon TFMG1 irradié à 0,06 J/cm<sup>2</sup> en fonction du nombre de tirs laser. Les transformées de Fourier 2D de chaque image SEM sont également présentées. La flèche rouge représente la direction de la polarisation du champ électrique, identique à toutes les images.*



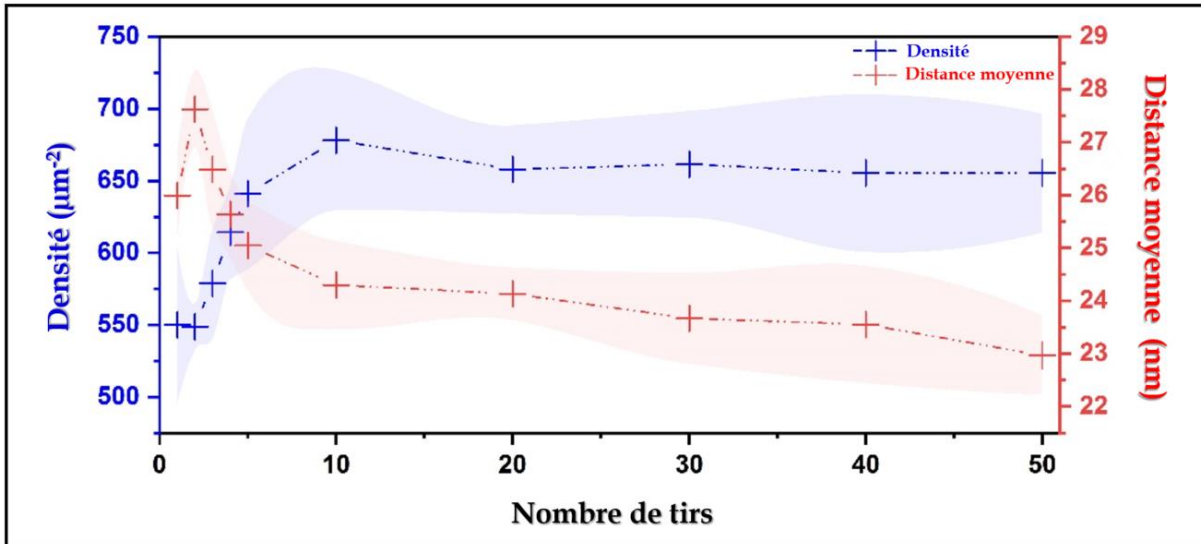


Figure 62 : Évolution de la densité des nanopuits et de la distance moyenne entre ces derniers en fonction de l'augmentation du nombre de tirs laser. Les dispersions de mesure sont représentées par la zone colorée autour des points de mesure.

Une deuxième lame FIB a été extraite de l'échantillon TFMG1. Cette fois-ci, l'extraction a été réalisée sur une zone irradiée présentant des nanopuits régulièrement distribués sur toute la lame. Il s'agissait de la condition d'irradiation à  $0,06 \text{ J/cm}^2$  présentant le plus grand nombre de tirs laser, à savoir 50. Les résultats d'analyse STEM de cette lame sont présentés en Figure 63.

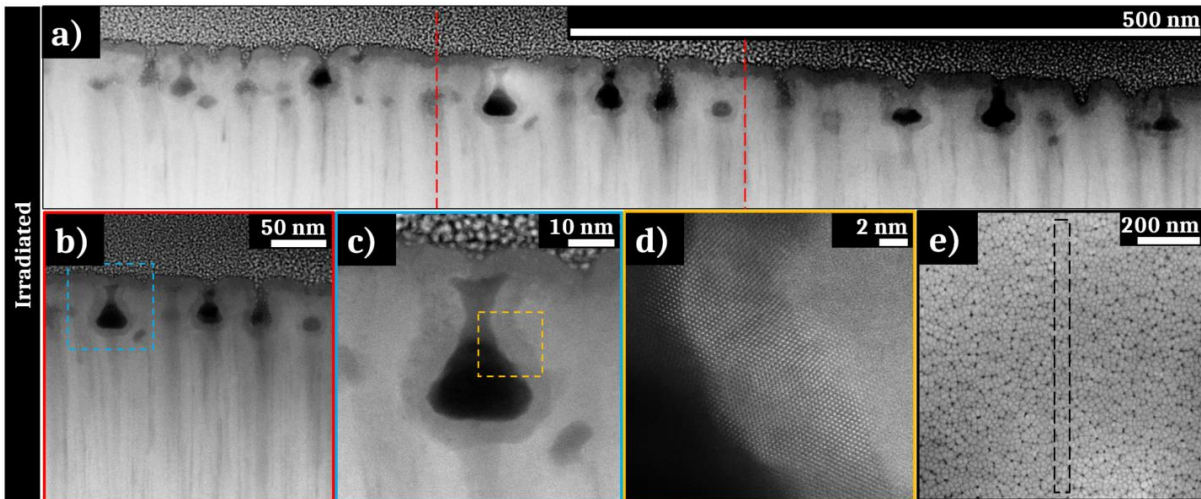


Figure 63 : a) – d) Images STEM prises en mode HAADF de la lame FIB extraite d'une zone de l'échantillon TFMG1 irradié à  $0,06 \text{ J/cm}^2$  avec 50 tirs laser. Ces images montrent des nanopuits en surface de la zone d'irradiation de l'échantillon ; c) montre un nanopuit « ouvert » ; d) montre des rangées de colonnes d'atomes, caractéristiques d'une structure cristalline entourant un nanopuit. e) Image SEM de la zone d'extraction de la lame FIB.

Les nanopuits sont situés près de la surface de l'échantillon, à environ 50 nm de la surface. Certains d'entre eux semblent être attachés à la surface, on les nommera nanopuits « ouverts »

par la suite. En revanche, d'autres nanopuits semblent être détachés de la surface. Ceux-ci seront nommés nanopuits « fermés ». Ces nanopuits « fermés » représentent soit des nanopuits dont la cheminée n'est pas visible (à cause de l'emplacement de l'extraction de la lame FIB), soit des bulles de cavitation en sous-surface qui n'ont pas éclaté pour former des nanopuits « ouverts ».

Les nanopuits présentent un diamètre compris entre 10 et 30 nm. Comme pour la zone non irradiée, des variations de contraste sont observables sur les images STEM dans les dix premiers nanomètres sous la surface de l'échantillon et autour des nanopuits (**Figures 63a, 63b et 63c**). L'image STEM haute résolution (**Figure 63d**) révèle la présence de rangées d'atomes autour du nanopuit. Ceci est caractéristique d'une structure cristalline entourant les puits et il en est de même à la surface de la zone irradiée. En observant les **Figures 63a, 63b et 63c**, les nanopuits semblent être formés de manière préférentielle dans les régions de l'échantillon correspondant aux interstices entre les colonnes formées lors du dépôt.

### III. 2. CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DES NANOPUITS

Tout comme la lame FIB extraite de la zone non irradiée, la lame FIB extraite de la zone irradiée a été analysée chimiquement avec une technique EDS afin d'obtenir des informations structurales la concernant.

Les **Figures 64a et 64b** exposent les résultats de cette analyse chimique pour la lame irradiée par laser femtoseconde. La **Figure 64a** présente la zone d'intérêt utilisée pour l'analyse EDS de l'échantillon irradié avec trois images STEM acquises en différents modes : BF, HAADF STEM et HR-STEM. Une transformée de Fourier 2D de l'image HR-STEM est également présentée. Elle confirme la présence d'un ordre structural.

La **Figure 64b** expose les cartographies EDS de la zone visible en **Figure 64a**. Ces cartographies montrent successivement la distribution du zirconium, du cuivre, de l'oxygène, et enfin de la superposition de tous ces éléments. Une couche d'environ 10 nm d'épaisseur présentant une forte concentration en zirconium et en oxygène est visible sur la **Figure 64b** à la surface de la lame FIB. Cette épaisseur d'oxyde est similaire à celle observée pour l'échantillon non irradié. La concentration en zirconium semble relativement homogène dans l'échantillon sauf au centre du nanopuit. Une absence de cuivre est observée à la surface de l'échantillon et dans la zone entourant le nanopuit. À l'inverse, ces zones appauvries en cuivre sont particulièrement riches en oxygène. Cette couche contenant du zirconium et enrichie en oxygène correspond à la zone sombre observable sur l'image STEM HAADF.

L'image HR-STEM présentée sur la **Figure 64a** montre une structure cristalline entourant le puit avec la présence de rangées d'atomes dont l'ordre structural a été confirmé par la transformée de Fourier 2D. L'analyse des tâches visibles sur la 2D-FT permet de déterminer la structure cristalline observée. Cette dernière correspond à une structure de zircone monoclinique ( $m\text{-ZrO}_2$ ).

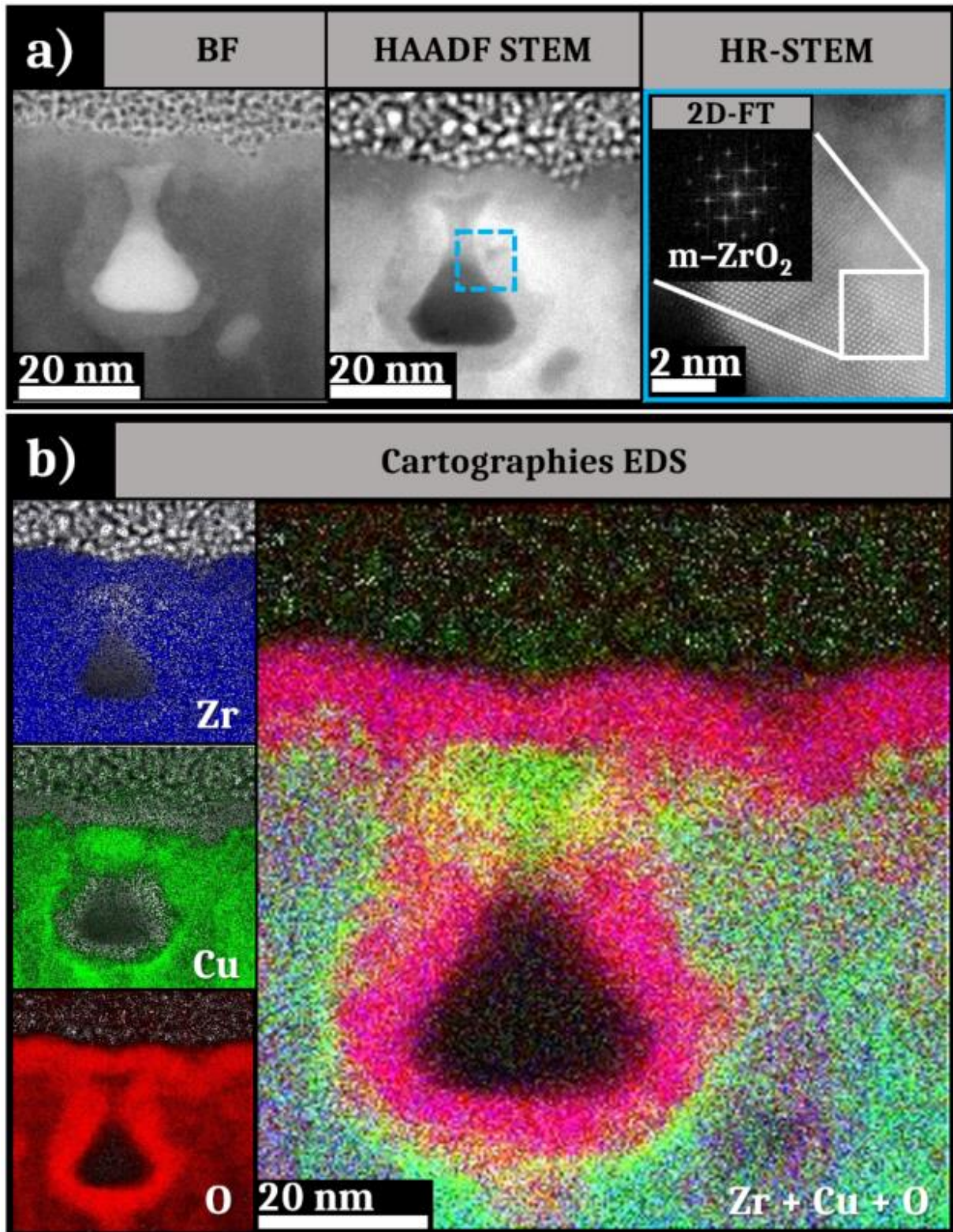
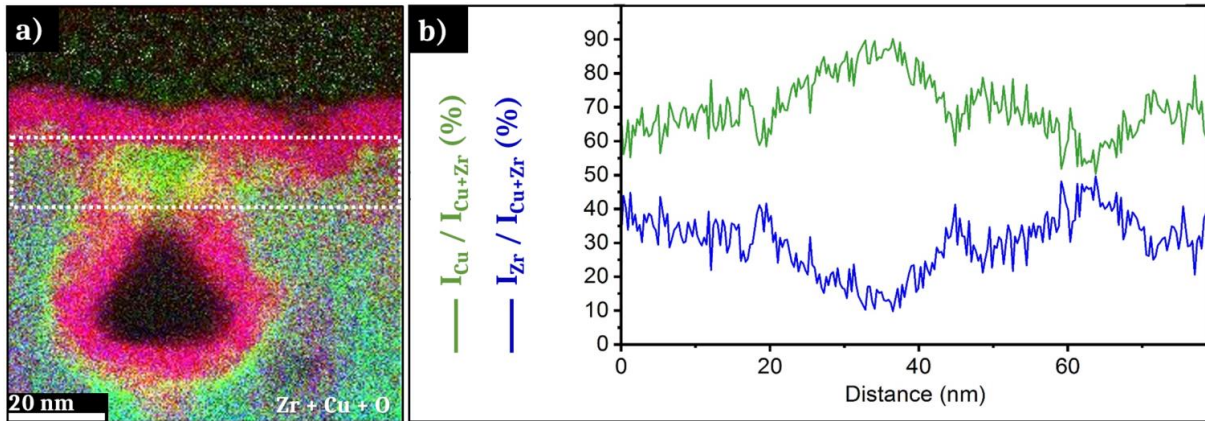


Figure 64 : a) Images STEM acquises en mode BF, HAADF STEM et HR-STEM d'un nanopuit « ouvert » ; une transformée de Fourier 2D de la zone encadrée en blanc sur l'image HR-STEM est également présentée et révèle une structure cristalline. b) Cartographies EDS de la zone présentée sur les images STEM en a.



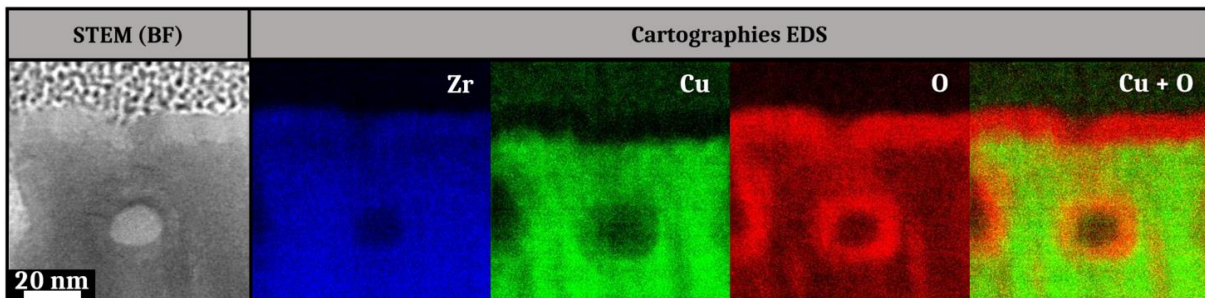
La **Figure 65a** présente la cartographie EDS superposant la distribution de l'ensemble des éléments (Zr, Cu et O). Un graphique de l'intensité relative des pics  $K\alpha$  et  $L\alpha$  pour les éléments Zr et Cu respectivement est exposé en **Figure 65b**. L'intensité des pics a été extraite uniquement sur la zone encadrée en blanc de la **Figure 65a**.

L'évolution du profil des pics relatifs  $K\alpha$  et  $L\alpha$  pour Zr et Cu est en accord avec les contrastes observables sur la cartographie EDS. L'intensité relative du pic du zirconium est quasiment stable tout au long de la zone extraite. Néanmoins, une légère augmentation d'intensité est visible autour du nanopuit ainsi qu'à la surface de l'échantillon. D'autre part, l'intensité relative du pic du cuivre est plus élevée sur toute la zone observée. Comme le montre une domination de la couleur verte sur la cartographie de superposition. Une légère augmentation de l'intensité du pic du cuivre est observable autour de la couche zircone monoclinique. Dans ces zones, l'intensité relative atteint presque 90 % par rapport à une moyenne de 70 % sur l'ensemble de la zone.



*Figure 65 : a) Cartographie EDS superposant les distributions du zirconium, du cuivre et de l'oxygène. b) Évolution des intensités relatives des pics  $K\alpha$  du zirconium et  $L\alpha$  du cuivre dans la zone encadrée en blanc en a).*

Les analyses EDS ont été effectuées non seulement sur une zone présentant un nanopuit « ouvert », comme observable sur la **Figure 64**, mais également sur une zone où apparaît un nanopuit « fermé ». La **Figure 66** expose ces résultats d'analyses spectroscopiques réalisées sur la zone du nanopuit « fermé ».



*Figure 66 : Images STEM acquises en mode BF et cartographies EDS d'une zone contenant un nanopuit « fermé ».*



Ces analyses donnent des résultats similaires à ceux rencontrés sur l'analyse du nanopuit « ouvert ». En effet, une couche différemment contrastée d'environ dix nanomètres d'épaisseur est observable à la surface de l'échantillon et autour du puit. Cette couche contient du zirconium, est appauvrie en cuivre et est enrichie en oxygène. Elle contient également des nanocristaux caractérisés par la présence de colonnes atomiques dans ces zones. Après analyses de transformées de Fourier 2D réalisées sur des zones cristallisées, ces nanocristaux sont identifiés comme étant des nanocristaux de zircone monoclinique comme rencontrés précédemment.

Les expériences d'impulsions simples révèlent expérimentalement la création de nanopuits régulièrement distribués dans la zone irradiée du verre métallique TFMG1. De plus, des nanocristaux de zircone monoclinique sont formés en surface de l'échantillon et autour des nanopuits après irradiation laser. Ces résultats exposent l'opportunité d'une fonctionnalisation topographique et chimique de couches minces de verre métallique grâce à la nanocristallisation et la création de nanopuits.

---

## **IV. MÉCANISMES DE FORMATION DES NANOPUITS ET DES NANOCRISTAUX**

---

### **IV. 1. FORMATION DES NANOPUITS**

Les nanocavités générées dans les matériaux métalliques soumis à une irradiation laser ultrarapide sont généralement formées par des mécanismes de cavitation induits sous un régime photomécanique [21, 115–118, 120]. Les gradients de température provoqués par le dépôt inhomogène d'énergie laser induisent une relaxation en profondeur des contraintes. Cette libération d'énergie conduit à la formation de couches liquides qui peuvent être expulsées par spallation, refroidies et solidifiées de manière ultrarapide [55]. Tous ces mécanismes, rapportés à la fois théoriquement et expérimentalement, mettent en évidence la présence de ponts liquides solidifiés se formant au-dessus de la surface ainsi que l'émergence et la coalescence de vides jusqu'à quelques dizaines de nanomètres sous la surface [55, 115, 116, 120]. Cependant, ces nanocavités proviennent d'une fluctuation locale d'énergie et ne peuvent pas être formées de manière contrôlée et localisée dans le matériau. Elles ont des tailles aléatoires et sont principalement formées dans des endroits mécaniquement affaiblis ou dans des zones présentant des rugosités particulières avant l'irradiation laser (par exemple des rayures de polissage) où résultent des couplages optiques localement accrus [116].

Bien que dépourvus de larges défauts cristallins, les couches minces de verre métallique fabriquées ici présentent une morphologie colonnaire singulière due au processus de copulvérisation magnétron. La taille de ces colonnes ainsi que le profil de rugosités ont un impact significatif sur la formation des nanopuits dans la sous-surface du matériau irradié [121].

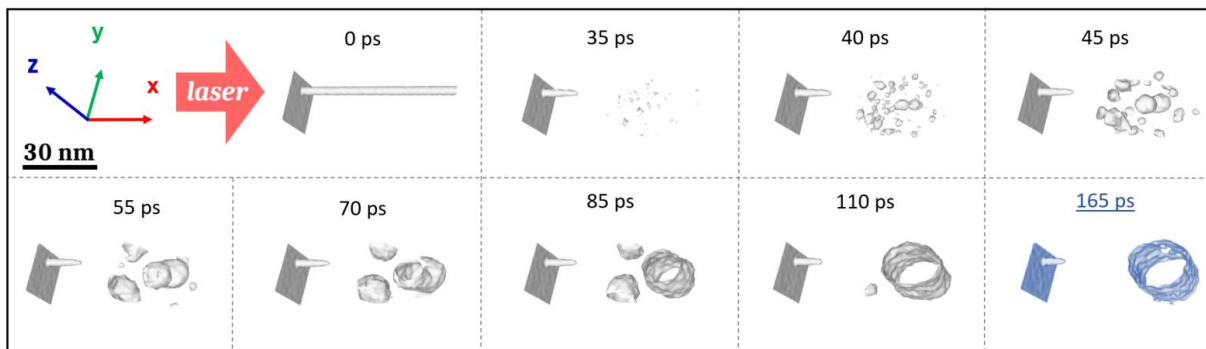
Dans le cas présent, les interstices entre les colonnes de l'échantillon étudié, visibles sur la **Figure 58**, peuvent constituer des lieux privilégiés pour l'absorption locale de la lumière et constituer des germes de renforcement du champ local [21]. Ensuite, les cavités se forment en sous-surface, à l'intérieur de ces interstices comme le montre la **Figure 63a**. Les nanopuits sont visibles sur les images SEM (**Figure 61**) dès la première impulsion laser. Jusqu'à deux impulsions laser (cf. Annexe), la largeur des puits est plus grande par rapport à un nombre plus élevé de tirs laser. L'accumulation d'impulsions laser au même point d'impact induit une rétroaction négative, et les nanopuits « ouverts » disparaissent progressivement. La morphologie du film TFMG1 montre que l'élaboration de l'échantillon joue un rôle clef dans l'apparition homogène de nanopuits uniformément répartis sur la surface.

Pour bien comprendre les effets thermomécaniques induits par l'irradiation laser femtoseconde sur la dynamique de formation des nanopuits et donner une image claire de la transition entre les vides piégés en profondeur et les puits évasés, une étude de dynamique moléculaire (MD) a été réalisée en négligeant toute activité chimique. Cette simulation a été menée dans le cadre de la thèse de Djafar Iabbaden. L'interaction du laser ultrabref avec la surface du verre métallique a été modélisée à l'aide du modèle à deux températures (TTM) mis en œuvre dans le logiciel LAMMPS [122] via le package USER-MISC [123]. Le transfert de chaleur à travers et entre les sous-systèmes électroniques et atomiques à l'échelle de la picoseconde a ensuite été couplé au champ de force classique agissant entre les atomes du matériau amorphe. À cette fin, une boîte de simulation générant le verre métallique initial de composition  $Zr_{66,7}Cu_{33,3}$  a été préparée. Elle mesurait les dimensions (x ; y ; z) suivantes : 813,83 ; 14,28 ; 12,40 nm. Elle a été préparée avec une condition aux limites libre suivant la direction longitudinale x du laser et des conditions aux limites périodiques sur les directions transversales y et z. Cette boîte de calcul est divisée en deux régions distinctes de 400 nm de long suivant la direction x, correspondant à du vide et à l'épaisseur du verre métallique. Le côté arrière de 100 nm a servi de conditions aux limites absorbantes/non réfléchissantes. Pour imiter la présence d'interstices entre les colonnes du verre métallique TFMG1 le long de la direction x, un cylindre de 1 nm de diamètre a également été inséré dans la boîte de calcul.

Avant de déposer l'énergie électromagnétique sur la surface du matériau, la structure du verre métallique a été relaxée sous un ensemble isotherme-isobare à 300 K et à 1 bar de pression pendant 10 ps. Ensuite, l'étape mettant en place le modèle à deux températures a lieu pendant 15 ps avec un pas de temps de  $\Delta t = 1$  fs [124, 125]. Enfin, le système est évalué par dynamique moléculaire pour une durée supplémentaire de 150 ps en utilisant un ensemble micro-canonique.

Pour observer la formation des vides, les conditions du laser ont été fixées au plus près des données expérimentales. Les mesures d'ellipsométrie, présentées au Chapitre 3 ont renseigné sur les indices optiques du matériau froid. Pour la simulation, la profondeur de peau a été fixée à 15 nm en considérant le changement transitoire attendu, dû à l'état de déséquilibre électron-phonon induit pendant le dépôt de l'impulsion laser à la surface. La fluence absorbée a été fixée à  $0,06 \text{ J/cm}^2$  et une durée d'impulsion de 60 fs a été utilisée. Le potentiel du modèle d'atome intégré (EAM pour Embedded Atom Model en anglais) utilisé a été développé par M.I. Mendelev et al. [126].

Les résultats de la simulation de dynamique moléculaire sont présentés en **Figure 67** ci-dessous. Ils permettent de confirmer quels sont les mécanismes impliqués dans l'apparition des nanopuits préférentiellement dans les interstices des colonnes formées lors du dépôt du film.



*Figure 67 : Simulation de dynamique moléculaire montrant le développement de nanocavités en sous-surface d'un verre métallique Zr-Cu après irradiation par laser ultracourt avec une seule impulsion et une fluence de  $0,06 \text{ J/cm}^2$ .*

Comme attendu, dès le début la simulation montre la création de nanocavités dans la boîte de calcul (35 ps). Ces vides coalescent et leur dynamique de nucléation est observable entre 40 ps et 110 ps. L'évolution des propriétés thermomécaniques avec la propagation d'un gradient de température et de pression principalement le long de l'axe x et une expansion de la boîte de simulation le long de cet axe a été observée (non visible sur la figure). À la fin de la simulation (à 165 ps), un nanopuit est obtenu dans l'espace de l'interstice présent avant l'irradiation. Ce puits a un diamètre d'environ 15 nm et apparaît 40 nm en dessous de la surface irradiée, ce qui est similaire aux caractéristiques des nanopuits obtenus expérimentalement. La simulation confirme donc les résultats de la littérature montrant l'apparition de nanocavités et leur coalescence [55, 120].

## IV. 2. NANOCRISTALLISATION

En ce qui concerne l'aspect structural, les irradiations laser génèrent des nanocristaux de zirconite monoclinique ( $m\text{-ZrO}_2$ ) à la surface du film et autour des nanopuits. En raison de la

stœchiométrie initiale du film ( $Zr_{65}Cu_{35}$ ) et des plages de température classiques obtenues par irradiation laser ultracourt, le verre métallique devrait passer à l'état fondu avec une température supérieure à 1400 K [12, 113]. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont très élevées dans le cas d'irradiations par laser femtoseconde, ce qui favorise la stabilité de la structure amorphe. Cependant, en ce qui concerne les aspects chimiques, l'interaction air-interface favorise l'apparition d'oxyde de zirconium avant l'irradiation, principalement en raison de la forte affinité du zirconium à s'oxyder. Une couche d'oxyde natif de 10 nm d'épaisseur est observée sur la surface avant irradiation. La couche de zircone monoclinique générée présente une dimension comparable. En termes de stabilité à température ambiante, la phase monoclinique prédomine [127]. Cette phase peut être formée pour des pressions allant de  $10^5$  à  $10^{10}$  Pa. Pour des températures comprises entre 2570 et 3000 K, la phase stable de la zircone est la phase cubique. En fonction du profil de refroidissement et de pression, cette zircone cubique formée passe par une phase tétragonale et se stabilise finalement dans une phase monoclinique en dessous de 1400 K (à pression atmosphérique) [127]. Cette transformation de phase peut être associée à une faible augmentation de volume de la maille unitaire couplée à un comportement thermoplastique spécifique [128].

À l'état fondu, alors que les atomes de zirconium réagissent préférentiellement avec les atomes d'oxygène pour former du  $ZrO_2$ , les atomes de cuivre sont encore mobiles dans le mélange qui les extériorisera lors du refroidissement. Même si le cuivre et le zirconium fondus présentent des coefficients de tension superficielle légèrement différents [129, 130], l'effet de thermophorèse, également appelé effet Soret, peut dominer la ségrégation atomique pour les mélanges binaires [131]. Ce phénomène repose sur les forces de thermodiffusion telles que les contraintes à l'interface et les forces volumiques thermophorétiques. Alors que les atomes de zirconium forment préférentiellement des cristallites de  $ZrO_2$ , les atomes de cuivre s'agglomèrent dans la phase liquide qui se solidifie en quelques centaines de picosecondes. Ces petits agglomérats sont visibles autour des nanopuits sur la cartographie EDS en **Figure 64b**.

La simulation de dynamique moléculaire a également permis d'extraire des cartographies de quantités thermodynamiques (pression et température). Ces dernières ont été obtenues en utilisant le logiciel OVITO [132].

Dans le but de confirmer les mécanismes conduisant à la formation de nanocristaux de zircone monoclinique, deux cartographies de température et de pression autour d'un nanopuit (à 165 ps) ont été réalisées et sont exposées en **Figure 68** et en **Figure 69**.

Ces profils révèlent que la pression entourant le nanopuit lors de sa création est de l'ordre du GPa et la température moyenne de l'ordre de 3000 K. Ces résultats confirment que le verre métallique passe dans un état fondu à haute température avec une viscosité réduite. Une oxydation préférentielle du zirconium se produit ainsi qu'une diffusion d'atomes de cuivre avant la solidification rapide. Pendant le processus de refroidissement, les nanocristaux de zirconium se

stabilisent en phase monoclinique, la phase la plus stable à pression atmosphérique et à température ambiante.

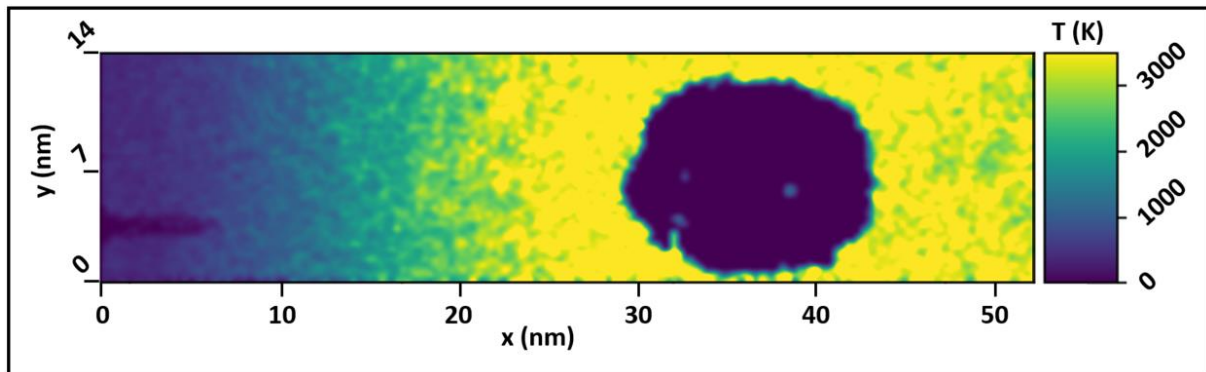


Figure 68 : Cartographie de l'évolution de la température autour d'une nanopuit 165 ps après le début de la simulation d'irradiation laser.

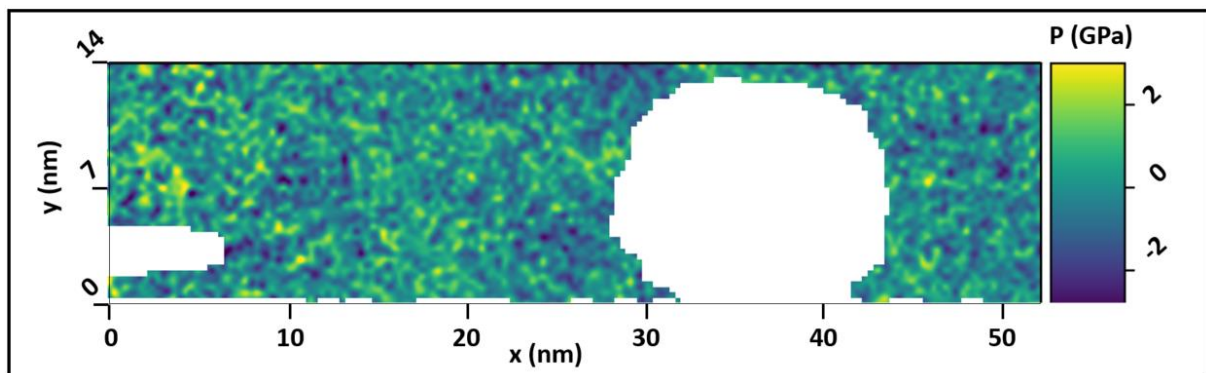


Figure 69 : Cartographie d'évolution de la pression autour d'un nanopuit 165 ps après le début de la simulation d'irradiation laser.

---

## V. CRÉATIONS DE NANORIDES DE TYPE HSFL PAR IRRADIATION LASER

---

Les irradiations laser en impulsions simples ont révélé expérimentalement et théoriquement la création de nanopuits localisés dans les interstices de la morphologie colonnaire de la couche mince de verre métallique. Additionnement, des nanocristaux de zircone monoclinique ont été générés.

Pour un nombre élevé de tirs laser, une orientation préférentielle de structures parallèles à la polarisation du champ électrique a été observée avec une période proche de 100 nm (Figure 61).

Ces structures sont similaires à des HSFL ; cependant, elles sont à peine visibles et ne peuvent pas être distinguées de la morphologie colonnaire originale telle qu'observée sur les surfaces supérieures des images STEM (**Figure 63a**).

Contrôlable en ajustant le nombre de tirs laser, la densité des nanopuits stagne après 20 tirs laser. Comme cela a déjà été signalé dans la littérature, la mise en forme temporelle d'impulsions peut améliorer le degré de contrôle de structurations à l'échelle nanométrique [19, 69]. Ainsi dans l'optique d'étendre les possibilités de nanostructurations créées, des expériences de doubles impulsions avec des polarisations parallèles ont été menées en utilisant le montage présenté en **Figure 34**. La condition énergétique utilisée pour ces expériences de doubles impulsions est similaire à celle des expériences en impulsions simples avec une énergie totale après recombinaison des deux impulsions égale à  $0,06 \text{ J/cm}^2$ . Le nombre de tirs laser a été fixé à 50 impulsions et le délai entre les doubles impulsions variait entre 0 et 70 ps. Les effets générés par cette mise en forme temporelle sur les caractéristiques des nanopuits (c'est-à-dire leur taille, leur densité et la distance moyenne entre eux) sont rapportés.

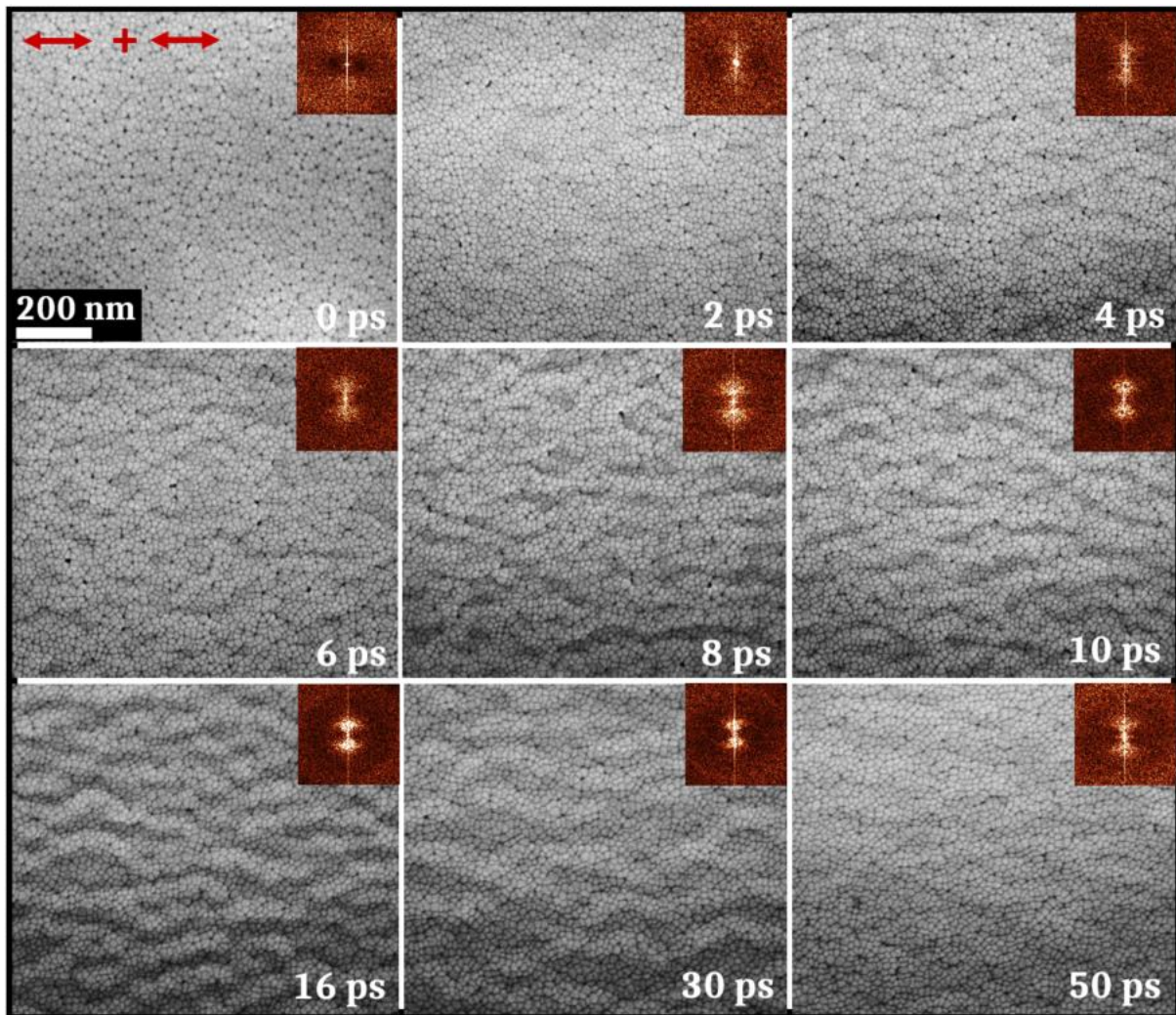
## V. 1. MORPHOLOGIE DES HSFL

Les résultats des irradiations en doubles impulsions sur le verre métallique TFMG1 sont exposés en **Figure 70** avec des images SEM montrant l'évolution de la surface de la zone irradiée en fonction du délai entre les deux impulsions. Des transformées de Fourier 2D ont été réalisées sur chaque cliché et sont exposées dans les coins supérieurs droits de chaque image SEM.

L'image SEM correspondant à l'irradiation laser avec un délai de 0 ps entre les deux impulsions montre un résultat similaire à l'irradiation faite avec 50 impulsions simples. De plus, les analyses d'images ont révélé que les nanopuits créés ont une densité proche de celle trouvée précédemment, soit environ 650 nanopuits par  $\mu\text{m}^2$ . Avec l'évolution du délai, d'autres structures de type HSFL apparaissent de plus en plus avec une période proche de 100 nm. En observant l'aspect visuel des images SEM et des transformées de Fourier 2D en encadré, les HSFL et les contrastes du spectre de Fourier associés augmentent entre 2 ps et 16 ps où ils atteignent un maximum d'intensité. Après cette condition de délai, le contraste des HSFL commence à diminuer jusqu'à 50 ps. Enfin, ils ne sont plus observables pour 70 ps de délai entre les deux impulsions.

Parallèlement à la création des HSFL, les nanopuits sont toujours visibles sur les images SEM pour chaque condition de délai. Cependant, la concentration en nanopuits diminue avec l'apparition des HSFL. Cette concentration atteint encore des valeurs de l'ordre de quelques centaines de nanopuits par  $\mu\text{m}^2$ , même si la densité n'atteint pas  $600 \mu\text{m}^{-2}$ . La distance moyenne entre les nanopuits varie entre 18 et 30 nm, ce qui est en accord avec les distances moyennes déterminées pour les expériences d'impulsions simples.



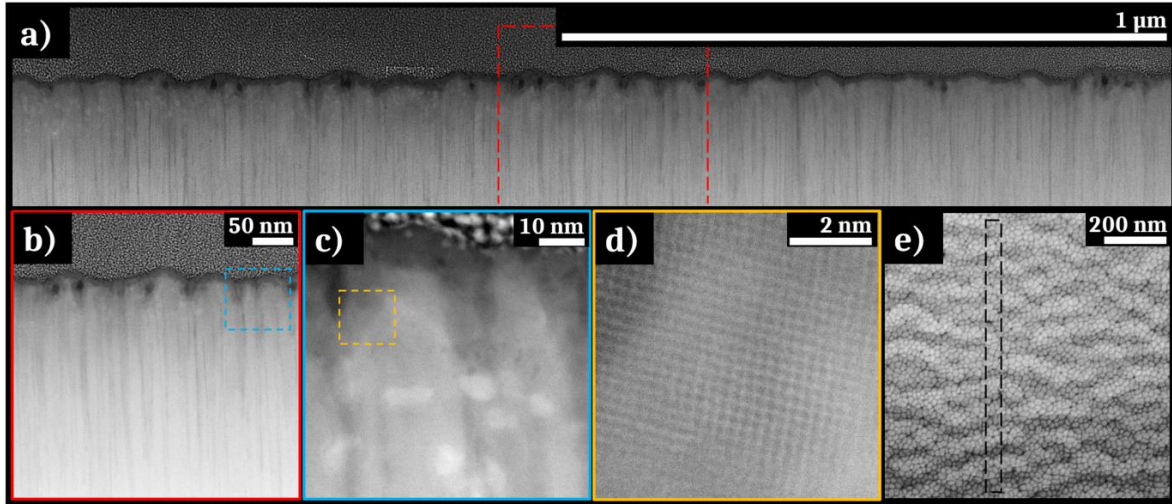


*Figure 70 : Images SEM de l'échantillon TFMG1 irradié par 50 doubles impulsions laser avec des polarisations colinéaires horizontales représentées par des flèches rouges. L'énergie totale utilisée est de  $0,06 \text{ J/cm}^2$ . Des transformées de Fourier 2D réalisées sur chaque cliché sont également présentées.*

Comme pour les impulsions simples, une lame FIB a été extraite d'une zone irradiée par 50 doubles impulsions avec une fluence totale de  $0,06 \text{ J/cm}^2$  et séparées par un délai de 16 ps. Ces conditions correspondent au contraste maximal des HSFL créés. Pour révéler les modifications topographiques et structurales éventuellement générées, cette lame FIB a été observée par STEM.

Les **Figures 71a** à **71d** montrent des images STEM obtenues en mode STEM HAADF avec différents zooms. La profondeur des HSFL est comprise entre 15 à 20 nm, expliquant le faible contraste observé lors des analyses SEM et l'irrégularité des structures par rapport au profil colonnaire initial de l'échantillon TFMG1. Les nanopuits sont visibles et localisés de façon aléatoire tout au long de la lame de la FIB. Leur morphologie diffère légèrement de celles obtenues avec les expériences d'impulsions simples. Les nanopuits semblent ici plus petits que ceux observés précédemment et sont pour la plupart « fermés » sous la surface de l'échantillon, ce qui suggère un processus de cavitation plus limité. Une couche plus fortement contrastée est visible à

la surface de l'échantillon tout au long de la lame FIB. Elle apparaît également autour des nanopuits comme dans le cas des irradiations en impulsions simples. Avec une épaisseur d'environ 10 nm, cette couche contient des nanocristaux comme le montre la **Figure 71d** où des rangées d'atomes orientés dans différentes directions sont visibles.

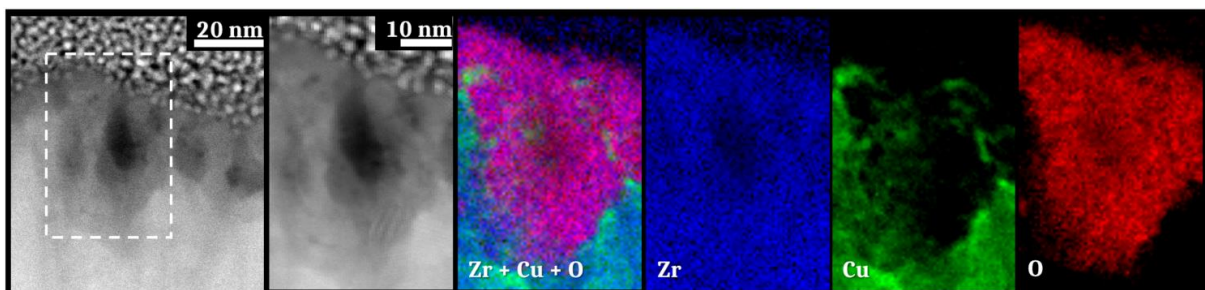


*Figure 71 : a) – d) Images STEM HAADF avec différents grossissements d'une lame FIB extraite d'une zone irradiée sous une fluence de  $0,06 \text{ J/cm}^2$  avec 50 doubles impulsions, montrant des HSFL et des nanopuits en sous-surface du film. d) montre des rangées atomiques caractéristiques d'une structure cristalline entourant un nanopuit. e) Image SEM de la zone d'extraction de la lame FIB.*

## V. 2. ANALYSES CHIMIQUES

Comme précédemment, les analyses d'imageries STEM ont été couplées à des analyses spectroscopiques, notamment à de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et à de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).

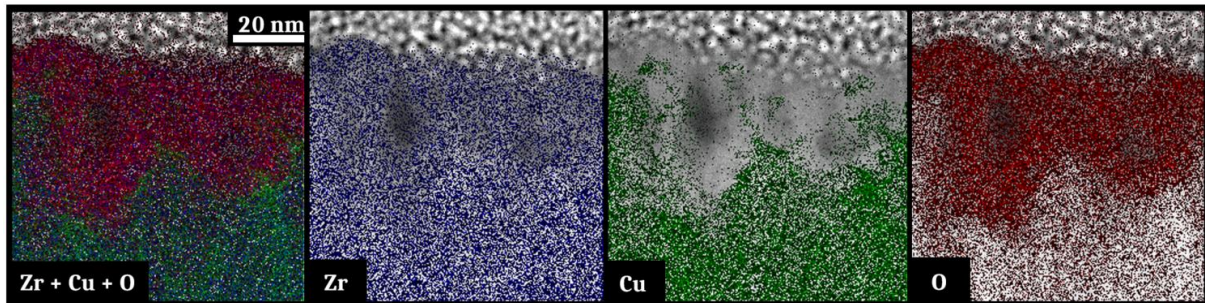
Ces analyses complémentaires sont présentées sous forme de cartographies en **Figure 72** pour la spectroscopie EELS et en **Figure 73** pour la spectroscopie EDS.



*Figure 72 : Images SEM d'un nanopuit obtenu par irradiation laser en doubles impulsions. Cartographie EELS dans la zone de ce nanopuit montrant successivement les distributions de tous les éléments, puis du zirconium, du cuivre et de l'oxygène.*



La couche sombre contrastée en surface de l'échantillon TFMG1 et les zones entourant les nanopuits contiennent principalement du zirconium et une forte concentration en oxygène. Les cartographies montrent que ces zones sont extrêmement appauvries en cuivre. Les analyses de spectroscopie EELS sont complémentaires aux résultats des analyses EDS car elles conviennent beaucoup plus aux éléments légers comme l'oxygène. Il est intéressant de souligner que malgré une modification de l'aspect visuel des nanopuits, les deux analyses spectroscopiques montrent des résultats analogues à ceux rencontrés jusqu'ici. De plus, les transformées de Fourier 2D réalisées sur les zones cristallisées (non présentées ici) ont également révélé la création de nanocristaux de zircone monoclinique après irradiation laser, comme observé pour les irradiations en impulsions simples.



*Figure 73 : Cartographie EDS d'une zone présentant des nanopuits obtenus par irradiation laser en doubles impulsions. Ces cartographies montrent successivement les distributions de tous les éléments, du zirconium, du cuivre et de l'oxygène.*

---

## VI. CONCLUSION

---

L'irradiation laser femtoseconde du verre métallique TFMG1 en régime peu ablatif a révélé expérimentalement et théoriquement la génération de nanopuits régulièrement distribués à la surface du film mince et l'initiation de nanocristaux de zircone. Ces modifications structurales et topographiques se produisent simultanément de manière reproductible et contrôlable avec des irradiations laser en impulsions simples et doubles. Ces résultats démontrent la capacité à contrôler l'ensemble du processus d'élaboration en partant de la fabrication d'un verre métallique ayant une morphologie colonnaire singulière jusqu'à la génération de structuration spécifiques. L'apport d'énergie régulée par la mise en forme temporelle d'impulsion soumet le matériau à une température élevée aussi longtemps que possible, ce qui permet de contrôler sa viscosité [113], dépendant de la température et des phénomènes de cavitation. Les structures périodiques de type HSFL apparaissent en raison de phénomènes capillaires et leur contraste augmente avec le délai appliqué entre les doubles impulsions [121]. En parallèle, des nanopuits sont également observés

avec un aspect, une concentration et une taille modifiés par rapport à ceux obtenus dans les expériences d'impulsions simples.

La zircone, en tant que matériau brut, présente des propriétés particulièrement intéressantes telles qu'une faible conductivité thermique, un coefficient de dilatation thermique et une conductivité ionique élevés. En raison de son coefficient d'expansion thermique élevé et de sa forte stabilité thermique, la zircone est fréquemment utilisée pour le dépôt de couches minces sur les métaux, servant de barrière thermique et modulant également les propriétés de surface du matériau revêtu [133–135]. En plus de sa biocompatibilité, le dioxyde de zirconium présente des propriétés mécaniques et de résistance à la rupture optimale [136]. Sous forme de nanocristaux dans une matrice de verre métallique biocompatible, la zircone peut encore améliorer les propriétés mécaniques en limitant, par exemple, la propagation des fissures.

La combinaison de nanocristaux de zircone et d'une forte concentration de nanopuits à la surface permettrait d'envisager un large éventail d'applications, allant des énergies renouvelables avec du renforcement mécanique aux applications biomédicales avec le stockage d'espèces chimiques ou biologiques actives. La surface effective exposée augmente de 65%, entre une surface non irradiée de  $1\mu\text{m}^2$  à une surface texturée contenant 650 nanopuits. L'irradiation de la surface par laser à impulsions femtosecondes est donc un atout majeur pour fonctionnaliser les surfaces des couches minces de verre métallique.

Les travaux menés dans ce Chapitre 4 ont mené à la publication d'un article dans le journal Nano-Micro Letters en 2022 :

M. Prudent, D. Iabaden, F. Bourquard, S. Reynaud, Y. Lefkir, A. Borroto, J.-F. Pierson, F. Garrelie, and J.-P. Colombier, « High-Density Nanowells Formation in Ultrafast Laser-Irradiated Thin Film Metallic Glass », Nano-Micro Lett., vol. 14, no 1, p. 103, avr. 2022, doi: 10.1007/s40820-022-00850-4.

---

---

# **CHAPITRE 5 :**

## **Fonctionnalisation de surface générée par irradiation laser en régime ablatif**

---

---

I. Contexte et objectifs .....	111
II. Création de LSFL en surface du film de Zr-Cu irradié .....	112
II. 1. Conditions d'irradiations .....	112
II. 2. Morphologies des LSFL.....	113
III. Modifications chimiques générées en surface du film de Zr-Cu.....	114
III. 1. Cartographies élémentaires .....	114
III. 2. Modifications structurales.....	117
IV. Autres compositions .....	121
IV. 1. Verre métallique Ti-Cu .....	122
IV. 2. Alliage Zr-Ag.....	125
IV. 3. Alliage Zr-Au .....	128
V. Comparaisons .....	130
VI. Conclusions et perspectives.....	132

---

## I. CONTEXTE ET OBJECTIFS

---

Le Chapitre 4 précédent a révélé la possibilité de fonctionnaliser une couche mince de verre métallique de composition Zr-Cu par irradiation laser femtoseconde en régime peu ablatif. Cette fonctionnalisation passe par deux aspects :

- Des modifications topographiques : une forte concentration de nanopuits est créée de façon contrôlable et reproductible en surface. Ceux-ci peuvent servir au stockage d'espèces chimiquement et/ou biologiquement actives. Une mise en forme de faisceau peut élargir ces modifications topographiques à une structuration multi-échelle combinant nanopuits et HSFL.
- Des modifications structurales : des nanocristaux de zircone monoclinique ont été générés en surface de l'échantillon irradié et autour des nanopuits créés. Ces cristaux offrent des possibilités d'élargissement des applications visées, notamment par l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau.

Dans ce Chapitre 5, une autre approche sera présentée, mais toujours dans l'optique de fonctionnaliser nos couches minces de verres métalliques par des modifications structurales et/ou chimiques. Seulement, dans ce Chapitre, des résultats d'irradiations sous un régime plus ablatif seront présentés, et ce, non pas sur une composition de verre métallique, mais sur différentes compositions de métaux amorphes et d'alliages métalliques cristallisés.

En premier lieu, les résultats des irradiations faites en régime ablatif en configuration d'impulsions simples sont présentés pour une couche mince de composition  $Zr_{50}Cu_{50}$  (correspondant à l'échantillon TFMG3 du [Tableau 5](#)). Des analyses d'imagerie SEM et STEM révéleront la formation de LSFL et des analyses chimiques spectroscopiques exposeront des modifications structurales ayant été générées.

Des irradiations similaires ont été réalisées sur trois autres groupes de compositions d'alliages sous forme de couches minces déposées par co-pulvérisation magnétron. Il s'agit d'un verre métallique du système Ti-Cu et de deux alliages cristallisés des systèmes Zr-Ag et Zr-Au.



## II. CRÉATION DE LSFL EN SURFACE DU FILM DE Zr-Cu IRRADIÉ

### II. 1. CONDITIONS D'IRRADIATIONS

En régime ablatif, les structures créées correspondent à des LSFL ou des grooves. Comme présenté dans le Chapitre 3, une grande différence d'aspect est observable entre les LSFL générés sur les verres métalliques et ceux obtenus sur leurs homologues déposés sous forme de couches minces. Plusieurs études ont révélé qu'une accumulation de tirs ou qu'un balayage de la surface réalisés de façon contrôlée pouvait améliorer la régularité des LSFL [75, 137, 138]. C'est ce que nous avons tenté de mettre au point, en modifiant principalement le taux de recouvrement utilisé. Dans notre cas, la platine de l'échantillon était mise en mouvement pour s'accorder à un mode de tirs point par point du laser. L'échantillon se déplaçait perpendiculairement à l'orientation des structures, soit parallèlement à la polarisation du champ électrique.

La **Figure 74** présente des images SEM d'irradiations de lignes en régime ablatif avec différents taux de recouvrement utilisés.

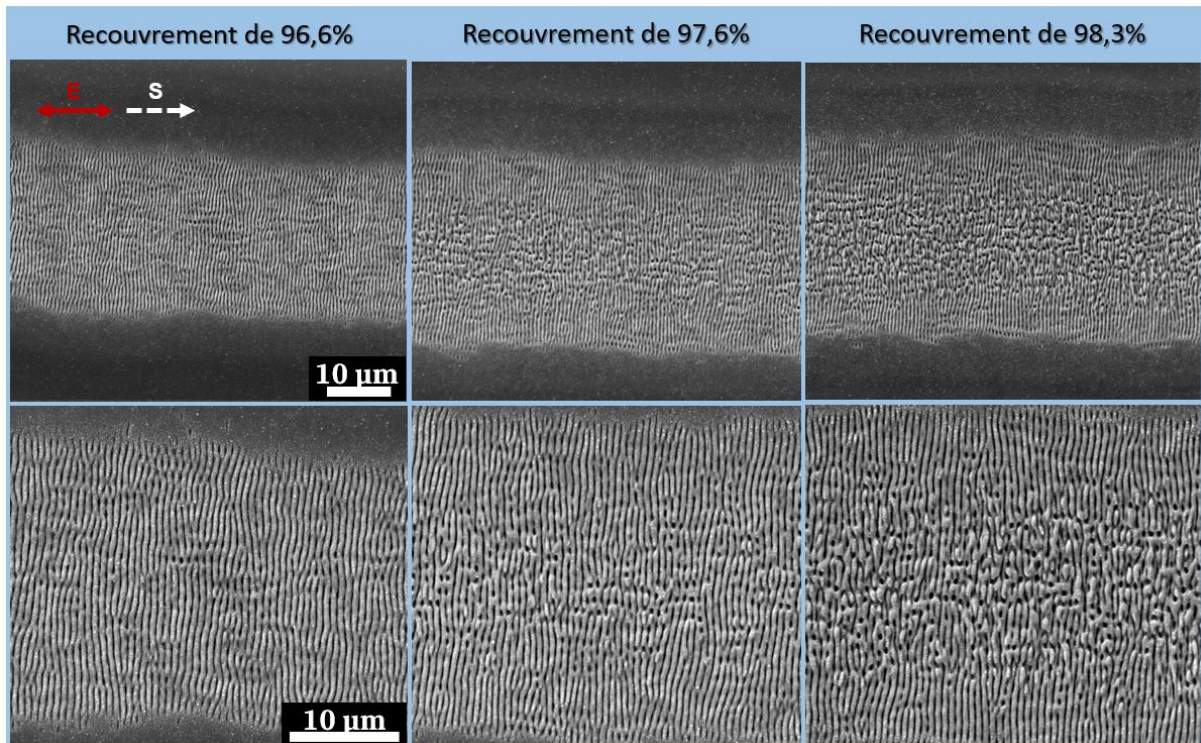


Figure 74 : Images SEM présentant des irradiations de lignes à une fluence de  $0,1 \text{ J/cm}^2$  avec différents taux de recouvrement

La fluence d'irradiation était la même dans les trois cas, fixée à  $0,1 \text{ J/cm}^2$ . Tous les taux de recouvrement ont été calculés en utilisant la formule suivante [139] :

$$R (\%) = \left(1 - \frac{d}{2\omega_0}\right) \times 100 \quad (18)$$

Ici  $R$  représente le taux de recouvrement calculé en pourcents,  $d$  est la distance entre chaque point de tir et  $\omega_0$  est le rayon du faisceau calculé avec la méthode du  $D^2$ . Dans notre cas, le diamètre obtenu était de  $30 \text{ }\mu\text{m}$ .

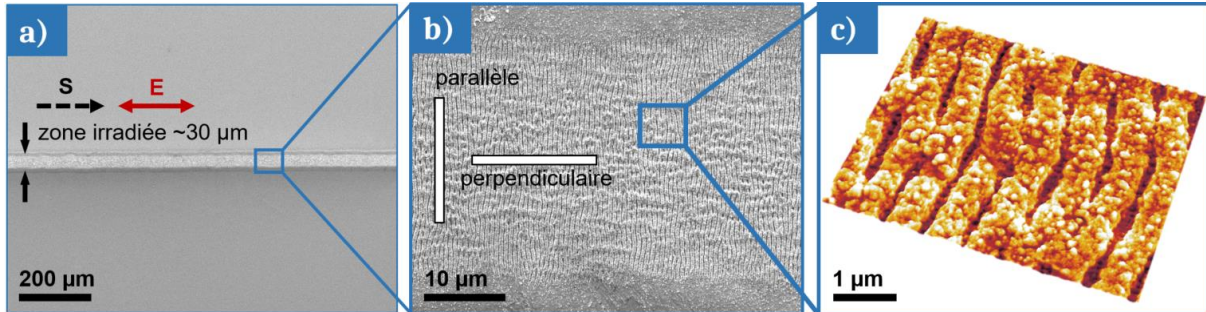
Le premier taux de recouvrement testé était de  $96,6 \%$ , obtenu pour une distance inter-spot de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . La photo SEM révèle une ligne d'irradiation assez homogène quoique quelque peu irrégulière en bordures haute et basse. Le cliché zoomé montre des LSFL perpendiculaires à la polarisation du champ électrique plutôt réguliers. Le balayage semble avoir amélioré la régularité de ces LSFL. Ils possèdent moins de bifurcations que ceux observés dans le Chapitre 3 (Figure 54) mais restent cependant moins réguliers que les LSFL formés sur les verres métalliques massifs même en monoimpact. Les deux autres taux de recouvrements exposés en Figure 74 montre la génération de LSFL et de grooves dans la zone d'irradiation. Les bordures de lignes sont moins régulières que celles de la première ligne réalisée avec un recouvrement de  $96,6 \%$ .

Pour la suite de ce Chapitre 4 le recouvrement retenu est de  $96,6 \%$  car il fournit des LSFL beaucoup plus réguliers que les deux autres.

## II. 2. MORPHOLOGIES DES LSFL

La morphologie des LSFL obtenus sur la ligne irradiée avec le taux de recouvrement de  $96,6\%$  a été observée au microscope électronique à balayage tout le long de la ligne afin de vérifier son homogénéité. Pour la fluence d'irradiation de  $0,1 \text{ J/cm}^2$ , supérieure à la fluence seuil de dommage du matériau, les LSFL sont créés dans un régime d'ablation photomécanique. La Figure 75a expose une image SEM de la ligne irradiée et la Figure 75b présente un zoom réalisé sur la zone encadrée. Il est ainsi possible d'observer que la ligne irradiée a une largeur d'environ  $30 \text{ }\mu\text{m}$ , ce qui correspond au diamètre théorique du spot. Cette ligne irradiée est assez régulière sur toute sa longueur avec quelques irrégularités et vagues observables sur les bords. L'aspect initial de la surface du film mince n'est pas altéré dans la zone non irradiée, sauf autour de la zone d'irradiation où quelques particules redéposées sont visibles. La Figure 75b révèle des LSFL présentant une période d'environ  $640 \text{ nm}$ , légèrement inférieure à la longueur d'onde du laser utilisé pour les irradiations. Ces LSFL mesurent environ  $500 \text{ nm}$  de largeur. Bien que les structures périodiques présentent quelques bifurcations, elles ne montrent pas de discontinuités le long de la ligne irradiée. Parfois, quelques points de connexions sont observables entre deux LSFL. La Figure 75c correspond à une projection 3D d'une image SEM zoomée réalisée dans l'encadré

visible sur la **Figure 75b**. Quelques particules contrastées sont visibles en surface des LSFL. Elles sont plus présentes sur le haut des ondulations que sur le bas et elles ont une distribution de taille assez régulière. Cependant, la projection 3D de l'image MEB révèle la présence d'agglomérats ou d'agrégats de particules dans certaines zones des ondulations (« ripples »).



*Figure 75 : a) et b) Images SEM d'une ligne de LSFL réalisée à partir d'une irradiation par laser femtoseconde de la couche mince de verre métallique TFMG3 avec une fluence de  $0,1 \text{ J/cm}^2$  et un taux de recouvrement de 96,6%. c) Projection 3D de l'image SEM zoomée correspondant à l'encadré visible en b.*

Afin d'en savoir plus, notamment sur la morphologie des LIPSS et sur la composition chimique des particules en surface, deux lames FIB ont été extraites de la zone d'irradiation. L'une a été prélevée perpendiculairement aux LSFL au milieu de la ligne d'irradiation et l'autre parallèlement aux structures, ce afin d'en tirer le maximum d'informations. Ces lames FIB ont ensuite été analysées dans un microscope électronique en transmission. Les résultats de ces analyses sont présentés dans la partie III suivante.

## III. MODIFICATIONS CHIMIQUES GÉNÉRÉES EN SURFACE DU FILM DE Zr-Cu

### III. 1. CARTOGRAPHIES ÉLÉMENTAIRES

Les analyses d'imageries STEM ont été couplées à des analyses chimiques de spectroscopie EDS afin d'obtenir des informations clefs sur la répartition des éléments dans les lames FIB extraites après irradiation laser.

La **Figure 76** expose les résultats de ces analyses pour la lame FIB prélevée dans la même direction que les LSFL créés.



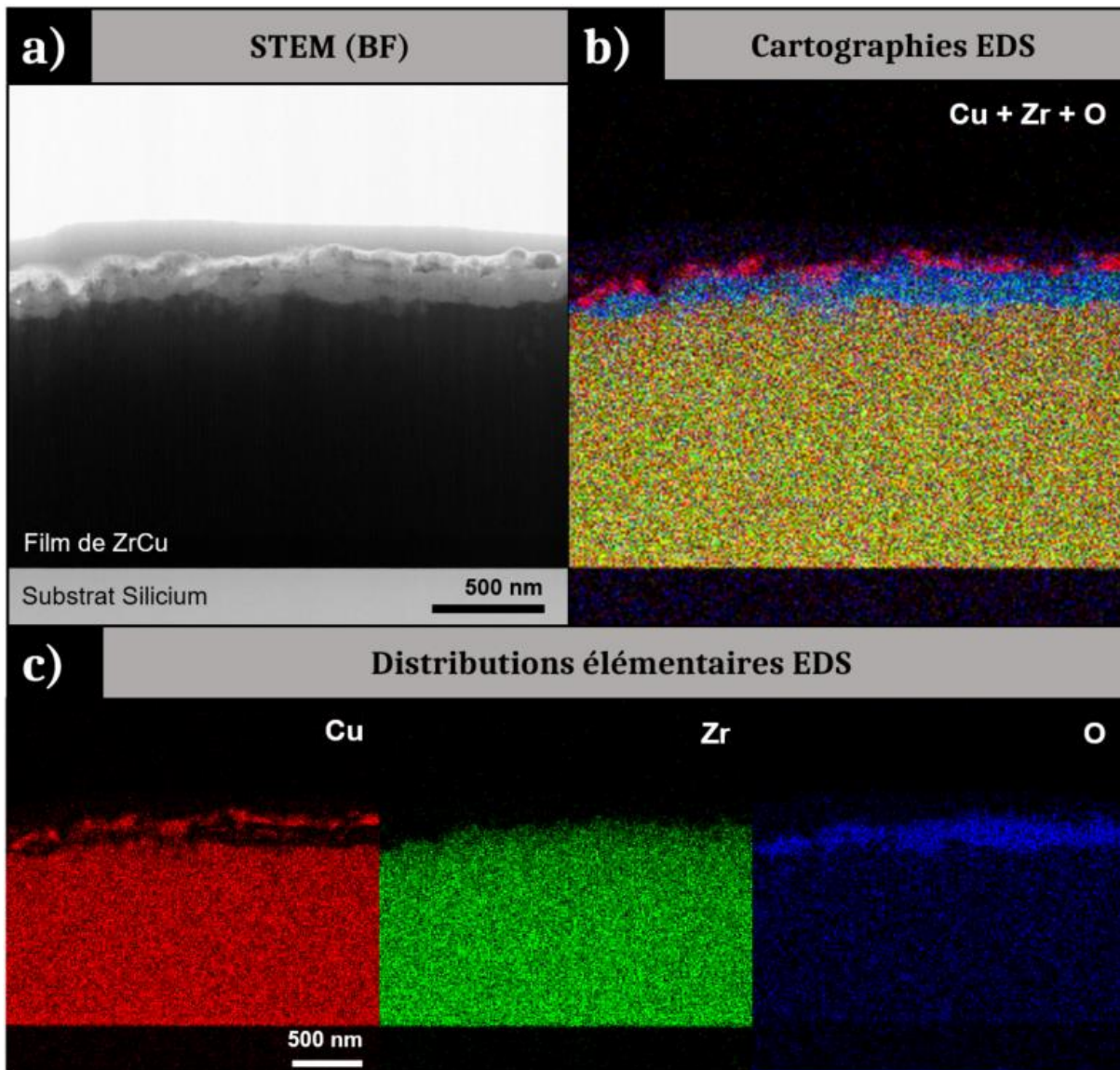
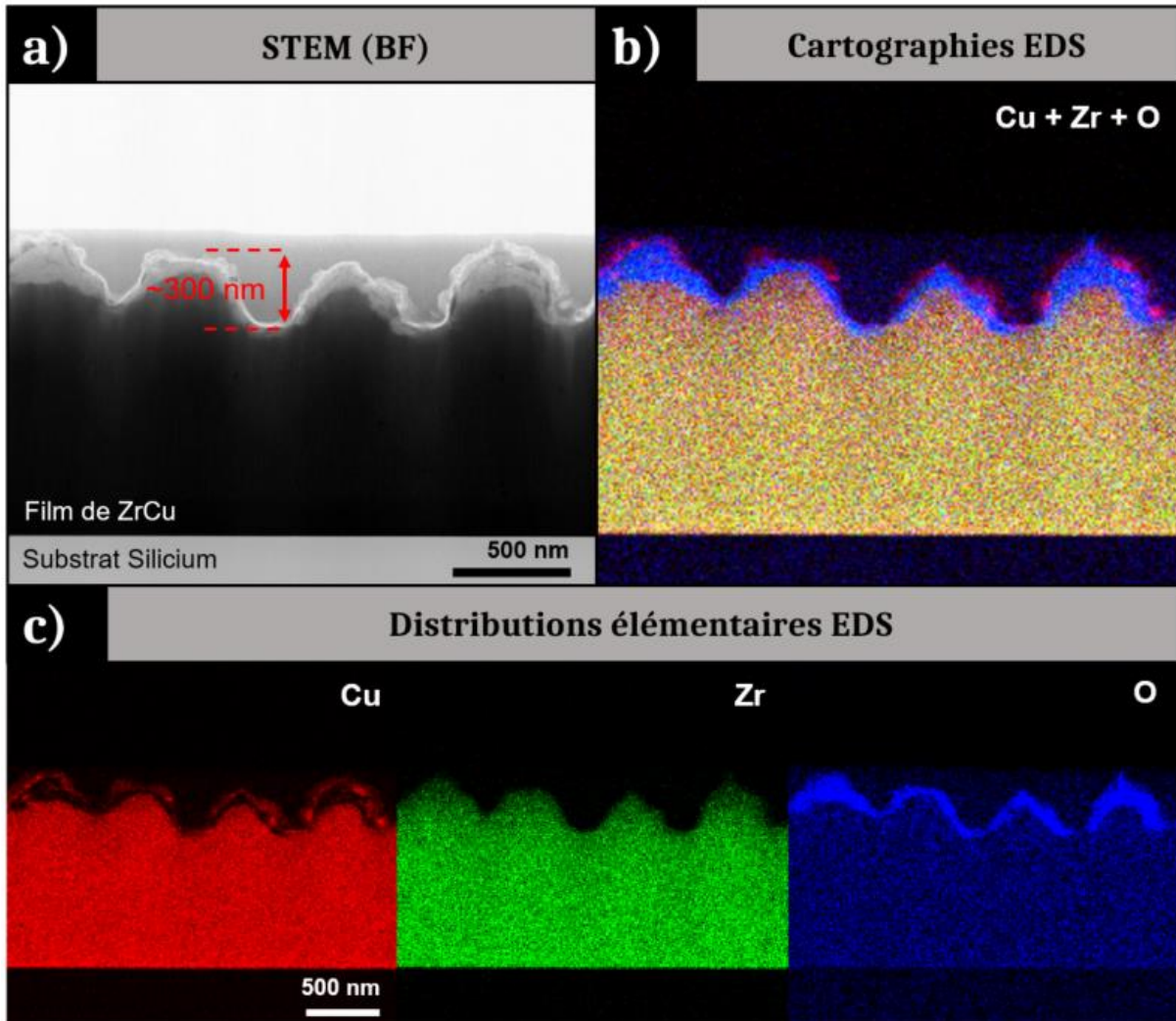


Figure 76 : a) Image STEM acquise en mode BF de la lame FIB extraite parallèlement aux LSFL créés par irradiation laser de l'échantillon TFMG3. b) Cartographie EDS montrant la superposition des éléments Cu, Zr et O. c) Cartographies EDS de la distribution de chaque élément.

L'image STEM de la **Figure 76a** montre une coupe longitudinale des LSFL. Il est notamment possible de remarquer des bosses et des cavités dans la partie supérieure des structures. Ces irrégularités observables en surface confirment la présence de particules et/ou d'agglomérats/agrégats comme précédemment observés sur la **Figure 75c**. En profondeur du film mince, le matériau est homogène avec un contraste sombre régulier visible sur toute la longueur de la lame FIB. En surface, les particules et agglomérats observés apparaissent avec des variations de contraste. Elles apparaissent sombres mais avec tout de même une différence de contraste marquée avec la couche de film mince de Zr-Cu qui est visiblement plus foncée. Une autre couche plus brillante d'environ 200 nm d'épaisseur est visible en sous-surface du film mince, entre les particules de surface et le film amorphe.

Les **Figures 76b** et **76c** exposent les cartographies d'analyses EDS sur cette même lame FIB avec la superposition des trois éléments (cuivre, zirconium et oxygène), puis la distribution de chacun d'eux respectivement. Il est ainsi possible d'observer que le cuivre et le zirconium sont présents tous deux dans la couche la plus profonde correspondant à la zone la plus sombre observée sur l'image STEM. La couche plus claire d'environ 200 nm en sous-surface est appauvrie en cuivre mais semble contenir une teneur en zirconium identique à celle en profondeur. Cette couche est également enrichie en oxygène. Enfin, les particules et agglomérats de surface semblent contenir uniquement du cuivre.

Les mêmes analyses d'imagerie et cartographies ont été faites sur la lame FIB extraite perpendiculairement aux LSFL. Ces résultats d'analyses sont présentés sur la **Figure 77** ci-dessous.



*Figure 77 : a) Image STEM acquise en mode BF de la lame FIB extraite perpendiculairement aux LSFL créés par irradiation laser de l'échantillon TFMG3. b) Cartographie EDS montrant la superposition des éléments Cu, Zr et O. c) Cartographies EDS de la distribution de chaque élément.*

Les LSFL présentent une profondeur homogène tout au long de la lame FIB. Cette profondeur est d'environ 300 nm et cette valeur correspond aux ordres de grandeur observés pour les profondeurs des LSFL habituels après des irradiations par impulsions laser ultra-courtes sur des verres métalliques [22]. Comme pour la lame FIB extraite parallèlement, la couche la plus profonde du film mince apparaît sombrement et semble homogène. Au-dessus de cette zone apparaît une couche beaucoup plus claire. Elle est distribuée périodiquement avec des épaisseurs plus importantes sous les bosses des LSFL et des épaisseurs beaucoup plus négligeables près des cavités. Enfin, à la surface des structurations créées, sont observables des particules et agglomérats différemment contrastés.

Les **Figures 77b** et **77c** présentent les cartographies EDS montrant la distribution des éléments dans la lame. En profondeur du film la distribution du cuivre et du zirconium est homogène comme précédemment, confirmant le maintien de la stœchiométrie initiale de l'échantillon TFMG3. La couche claire en termes de contraste sur l'image STEM, dominant le film, apparaît appauvrie en cuivre et enrichie en oxygène. L'intensité correspondant à la présence de zirconium semble inchangée en comparaison de celle observée plus en profondeur. Enfin la zone supérieure contenant des particules sombres et contrastées est riche en cuivre et ne présente pas de zirconium et d'oxygène.

Les images STEM BF couplées aux analyses de spectroscopie EDS ont révélé que des modifications de contrastes apparaissent dans la lame FIB extraite de l'échantillon TFMG3 irradié en régime ablatif. Ces modifications, peuvent correspondre à des changements de densités élémentaires, à des modifications de structures ou encore à la présence de défauts comme des dislocations par exemple. Dans notre cas les deux couches situées au-dessus du film de Zr-Cu, apparaissant au niveau des LSFL, différemment contrastées par rapport à celui-ci, ont une répartition élémentaire éloignée de celle de l'échantillon TFMG3. Une modification élémentaire peut donc être à l'origine de la modification de contraste observées sur les images STEM BF en **Figure 76a** et **Figure 77a**. Cependant, il peut ne pas s'agir de la seule cause responsable de ces disparités de contraste. Ainsi, d'autres clichés STEM ont été fait en haute résolution afin d'observer d'éventuels éléments révélateurs de structures particulières. De plus, des analyses de diffraction ont également été réalisées.

### III. 2. MODIFICATIONS STRUCTURALES

Afin de connaître les éventuelles modifications structurales générées par l'irradiation laser femtoseconde dans le film TFMG3, des analyses de diffraction ont été faites à différents endroits stratégiques. La **Figure 78** présente une image STEM des LSFL en coupe transversale accompagnées de deux clichés de diffraction réalisés aux deux endroits entourés.



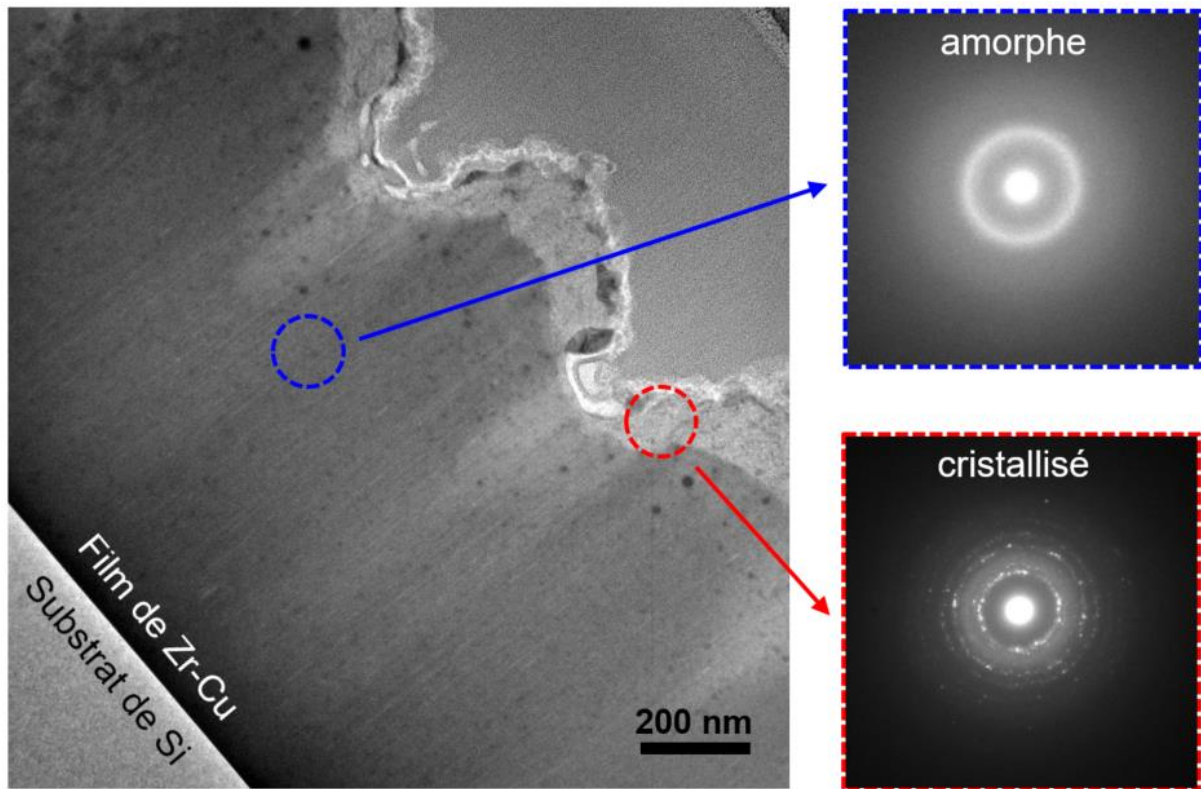


Figure 78 : Image STEM de la lame FIB montrant une coupe transversale des LSFL générés par irradiation laser du film de verre métallique TFMG3. Clichés de diffraction réalisés sur les zones entourées sur l'image STEM BF.

La zone bleue, plus en profondeur du film est bien toujours amorphe après irradiation. En se fiant aux analyses de spectroscopie EDS, la stoechiométrie du film TFMG3 contenant initialement 50 at% de cuivre et 50 at% de zirconium est conservée tout comme sa structure amorphe. En revanche, la zone entourée en rouge sur l'image STEM, correspondant à la zone claire en surface, ne présente pas une structure amorphe. Des points brillants sont observables sur le cliché de diffraction. Ces points sont révélateurs de la présence de structures ordonnées dans cette zone de l'échantillon.

La Figure 79 présente un zoom d'une bosse de LSFL. Il est ainsi possible de remarquer que sous cette bosse apparaissent trois couches :

- Le verre métallique préservé en profondeur qui garde sa structure amorphe
- Une couche d'environ 130 nm d'épaisseur contenant du zirconium et enrichie en oxygène non amorphe
- Une couche superficielle d'environ 60 nm d'épaisseur contenant des particules et/ou agglomérats contenant du cuivre non amorphe

Les particules de cuivre de surface semblent ne pas être juste redéposées en surface, elles sont parfois incluses dans la topographie globale comme le montre la particule en forme de losange à droite de la cartographie en Figure 79. Cette dernière mesure environ 50 nm.

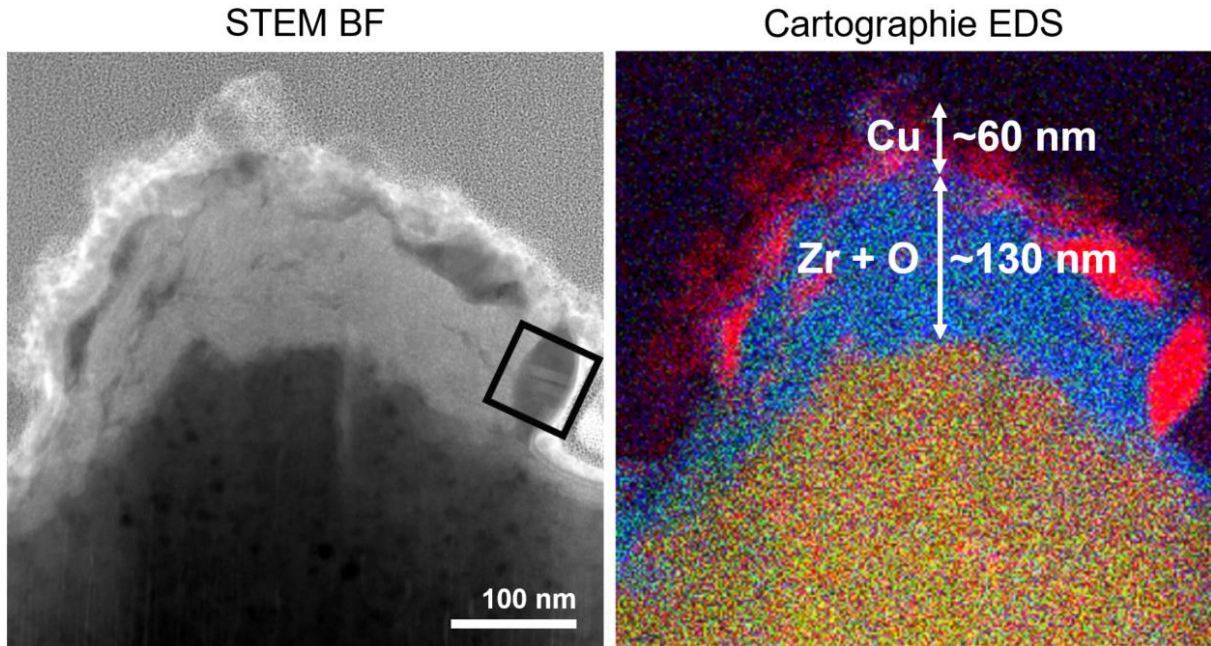


Figure 79 : Image STEM BF et cartographie EDS montrant la superposition des éléments cuivre, zirconium et oxygène sous une bosse de LSFL.

Un zoom a de nouveau été réalisé sur la particule, en forme de losange, encadrée en noir sur l'image STEM de la Figure 79. La Figure 80 présente ce zoom et il est déjà possible à ce grandissement d'y observer des éléments caractéristiques d'une structure cristalline. Deux clichés STEM pris à haute résolution sont également présentés sur la Figure 80. Ils ont été pris dans les encadrés vert et rouge, correspondant respectivement à la zone contenant du zirconium et enrichie en oxygène, et à la particule de cuivre.

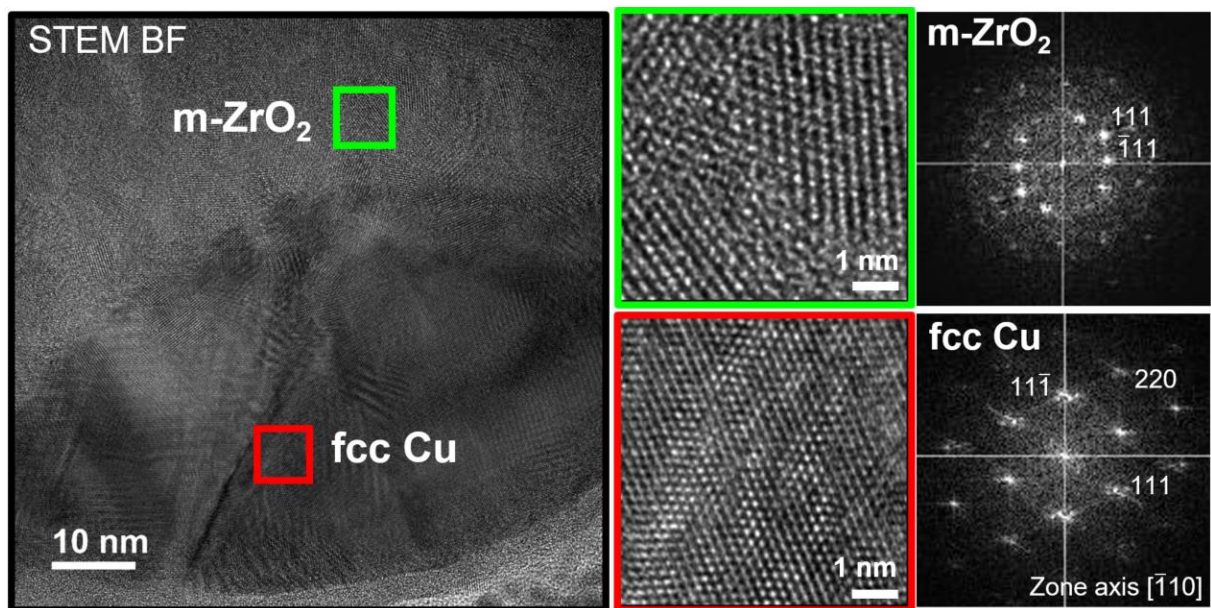


Figure 80 : Image STEM BF d'une zone contenant une particule de cuivre. Deux clichés HR-STEM et leurs figures de diffraction montrent des colonnes d'atomes représentatifs des structures de la zirconite monoclinique et du cuivre FCC.

Les images HR-STEM dévoilent des rangées d'atomes organisés pour les deux zones d'étude. En observant l'image HR-STEM de la zone verte, plusieurs orientations cristallines sont visibles, ce qui est confirmé par le cliché de diffraction. Ce dernier révèle une structure correspondant à celle de la zirconite monoclinique ( $m\text{-ZrO}_2$ ) avec la présence des plans 111 et  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ . Le cliché de diffraction associé à la zone rouge sur la particule de cuivre révèle également la présence de plusieurs plans cristallins. Ces derniers sont caractéristiques d'une structure cubique à face centrée.

L'irradiation laser de l'échantillon TFMG3 en régime ablatif a généré l'apparition de LSFL typiques accompagnés de modifications chimiques et structurales dans le matériau. Une couche de zirconite monoclinique est visible en sous-surface, surplombée de particules de cuivre nanométriques. Il y a donc eu ici plusieurs phénomènes mis en jeu, à savoir une oxydation préférentielle du zirconium pour former du  $\text{ZrO}_2$  et une ségrégation chimique du cuivre. Ces phénomènes ont déjà été observés sur des verres métalliques à base de zirconium et/ou de cuivre. Même s'il ne s'agissait pas de résultats obtenus pour des températures similaires à celles observées pendant les irradiations ultracourtes, une analogie pourrait être établie.

Tam et al. [140, 141] ont montré que des verres métalliques massifs à base de cuivre, zirconium et titane formaient en sous surface, soit des oxydes de cuivre soit du cuivre métallique, dépendant de la cinétique de température mise en place. En réalisant des recuits sous vide, ils ont constaté que l'oxygène jouait un rôle primordial dans la ségrégation du cuivre en surface, formant préférentiellement un oxyde de zirconium. Ainsi l'oxydation préférentielle du zirconium induirait la ségrégation du cuivre. D'autres auteurs [16, 142–144], proposent que l'oxydation des verres métalliques massifs à base de zirconium est due à des phénomènes de diffusion, à la fois de l'oxygène en profondeur de la couche mais également du cuivre vers la surface du matériau. Mais alors, est-ce l'oxydation préférentielle du zirconium qui induit la ségrégation de cuivre en surface ou l'inverse ? Peu d'études traitent des phénomènes de séparation de phase dans les systèmes binaires Zr-Cu, mais ceux qui les ont étudiés, dans des expériences de pulvérisation préférentielle ou de trempe thermique, ont surtout révélé la diffusion d'espèces et la formation de composés intermétalliques [145–147].

Lors de nos irradiations en régime peu ablatif, une oxydation préférentielle du zirconium formant de la zirconite monoclinique avait également été observée. De la diffusion du cuivre avait de plus été suggérée comme le révélaient les cartographies d'analyses de spectroscopie EDS et EELS, mais ce en moindre quantité. Cela pourrait être dû à la faible teneur initiale en cuivre des films TFMG1 irradiés en régime peu ablatif.

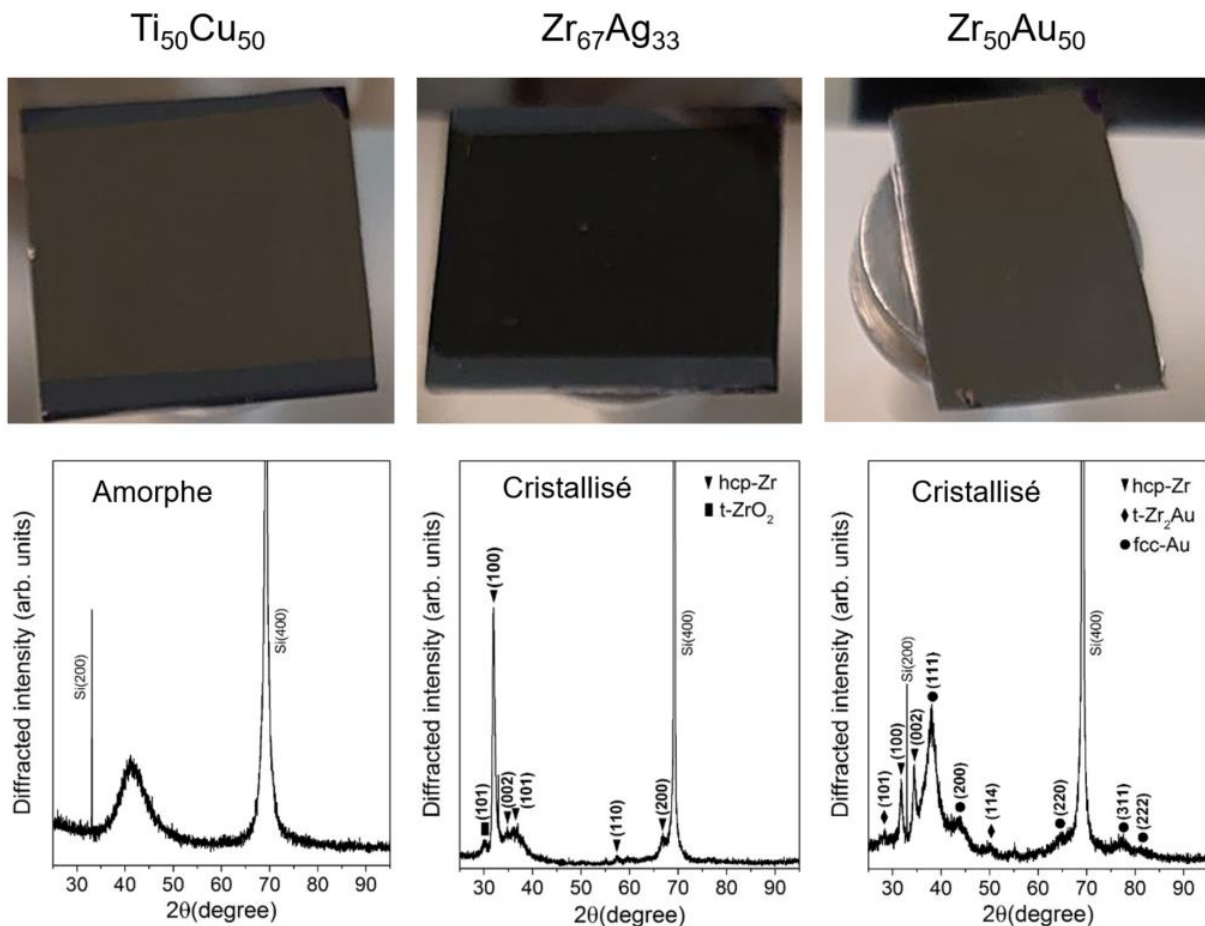
Dans la suite de notre travail, nous avons décidé d'irradier d'autres compositions d'alliages binaires métalliques afin de comparer les résultats de ces irradiations à ceux obtenus pour le système Zr-Cu. Les autres compositions testées correspondaient à des alliages amorphes ou cristallisés contenant un élément métallique ayant une forte affinité à l'oxydation comme le zirconium (Zr) et le titane (Ti) accompagné d'un autre métal de transition plus noble et pouvant avoir des propriétés intéressantes. Ainsi, ont été choisis l'or (Au) ou encore le cuivre (Cu) et



l'argent (Ag) connus pour leurs propriétés antibactériennes intéressantes. L'objectif ici serait d'observer si des phénomènes d'oxydation préférentielle et de diffusion d'espèces se produisent dans d'autres systèmes.

## IV. AUTRES COMPOSITIONS

Les trois autres systèmes étudiés lors d'irradiation par laser ultrabref en régime ablatif étaient les systèmes Ti-Cu, Zr-Ag et Zr-Au correspondant respectivement aux échantillons des lots TFMG6, A1 et A2. La **Figure 81** présente des photos des trois systèmes d'échantillons irradiés ainsi que des diffractogrammes des analyses par rayons X.



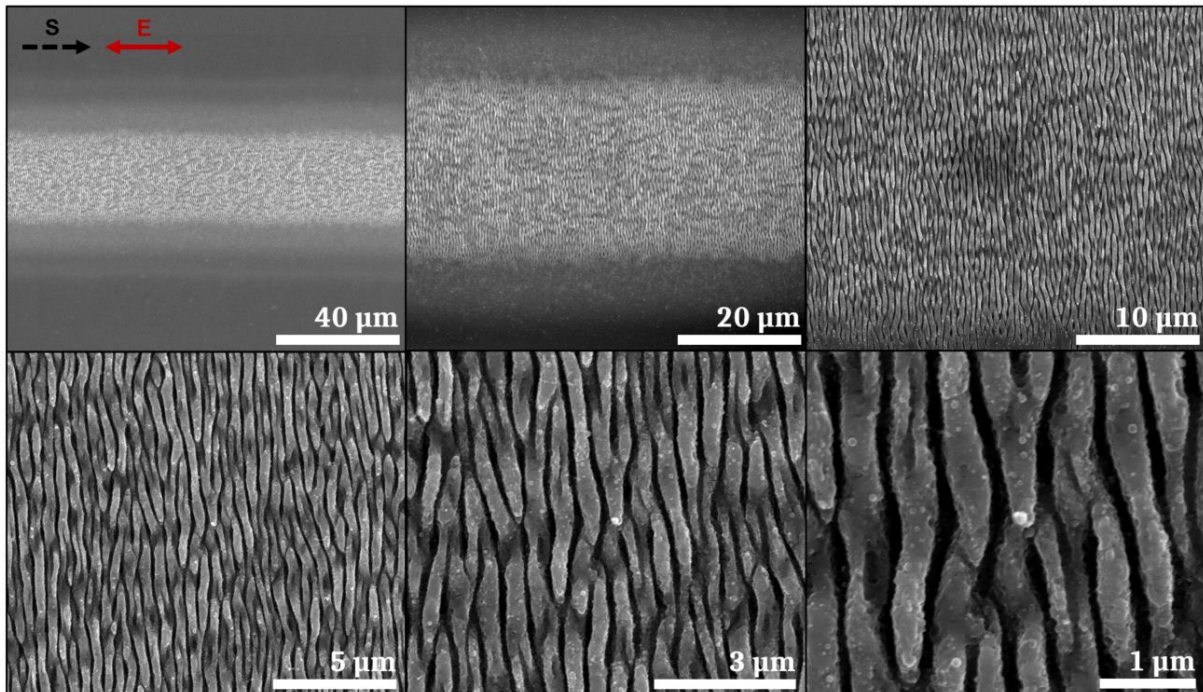
*Figure 81 : Photos des échantillons Ti-Cu, Zr-Ag et Zr-Au avant irradiation, accompagnés des diffractogrammes obtenus lors de l'analyse par diffraction des rayons X de ces échantillons.*

L'échantillon  $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$  présentait un état de surface peu rugueux avant irradiation, présentant la même morphologie colonnaire que l'échantillon de Zr-Cu. Cependant, quelques craquelures peu profondes ont également été repérées en surface. Au regard de l'analyse par DRX, et de la présence d'un dôme amorphe sur le diffractogramme, l'échantillon possède bien une structure amorphe. Les pics de silicium correspondent au substrat cristallisé. Les deux autres systèmes d'alliages métalliques utilisés ( $\text{Zr}_{67}\text{Ag}_{33}$  et  $\text{Zr}_{50}\text{Au}_{50}$ ) sont eux beaucoup plus rugueux en surface et possèdent une structure cristallisée. Pour l'échantillon de Zr-Ag, le diffractogramme révèle des pics caractéristiques de la zircone tétragonale et du zirconium sous la forme HCP. Pour l'échantillon de Zr-Au, des traces de zirconium en structure HCP, d'or en structure FCC et d'un composé intermétallique  $\text{Zr}_2\text{Au}$  (tétragonal) sont observables sur le diffractogramme.

Ces trois échantillons ont été irradiés avec le même protocole que l'échantillon de Zr-Cu, soit une ligne d'irradiation réalisée point par point avec un déplacement de l'échantillon par rapport au laser. La fluence d'irradiation était de  $0,1 \text{ J/cm}^2$  et le taux de recouvrement de 96,6 %.

#### IV. 1. VERRE MÉTALLIQUE Ti-Cu

La **Figure 82** montre des images SEM de la ligne d'irradiation obtenue sur l'échantillon TFMG6 (Ti-Cu) et ce pour différents grossissements.

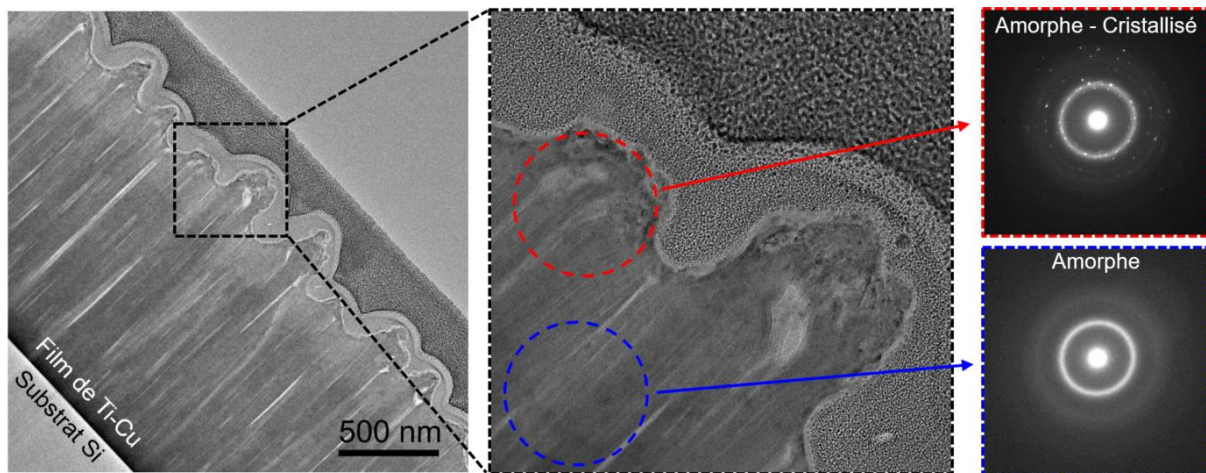


*Figure 82 : Images SEM avec différents grossissements de la ligne irradiée obtenue sur l'échantillon TFMG6*

La ligne irradiée est homogène tout du long et contient des LSFL assez réguliers ayant une période d'environ 550 nm. En comparaison des LIPSS observés sur le film TFMG3, ceux-ci semblent avoir une distribution de hauteur irrégulière. Les images SEM les plus zoomées révèlent la présence de points blancs brillants différemment contrastés en surface des LSFL. Il pourrait s'agir de particules ségréguées et/ou agglomérées en surface comme pour l'échantillon de Zr-Cu. Ces particules semblent toutefois moins abondantes que celles observées précédemment.

Afin d'avoir plus d'informations sur la hauteur des crêtes des LSFL, sur leur profondeur et sur les modifications chimiques et structurales générées par l'irradiation laser, une lame FIB a été extraite perpendiculairement aux structures créées. Cette lame a bien sûr été analysée au STEM couplé à des analyses de spectroscopie EDS.

La **Figure 83** expose les images STEM de la lame FIB extraite avec deux grossissements différents, ainsi que des clichés de diffraction réalisés sur deux zones distinctes.



*Figure 83 : Images STEM de la lame FIB montrant une coupe transversale des LSFL générés par irradiation laser du film de verre métallique TFMG6. Clichés de diffraction réalisés sur les zones entourées sur l'image STEM.*

Les images STEM confirment la distribution en hauteur irrégulière des LSFL. En termes de variations de contraste, trois grandes zones sont distinguées. Une première couche sombre en profondeur, correspondant certainement au verre métallique  $Ti_{50}Cu_{50}$  non altéré, est observable. Au-dessus de cette couche apparaît une zone plus claire d'une épaisseur d'un peu moins de 500 nm. Enfin, en sous-surface des LSFL, des particules claires sont visibles et sont incluses dans le matériau. Le cliché de diffraction réalisé au niveau de particules claires (zone rouge) montre une zone constituée de structures amorphes et cristallines. Plus en profondeur, la zone bleue à l'interface entre les deux couches claire et sombre est amorphe comme le révèle le cliché de diffraction.

La distribution des éléments semble quelque peu différente de celle observée dans le film Zr-Cu irradié. Des cartographies EDS sont exposées sur les **Figures 84b** et **84c**, accompagnées d'une image STEM de la zone cartographiée en **Figure 84a**.



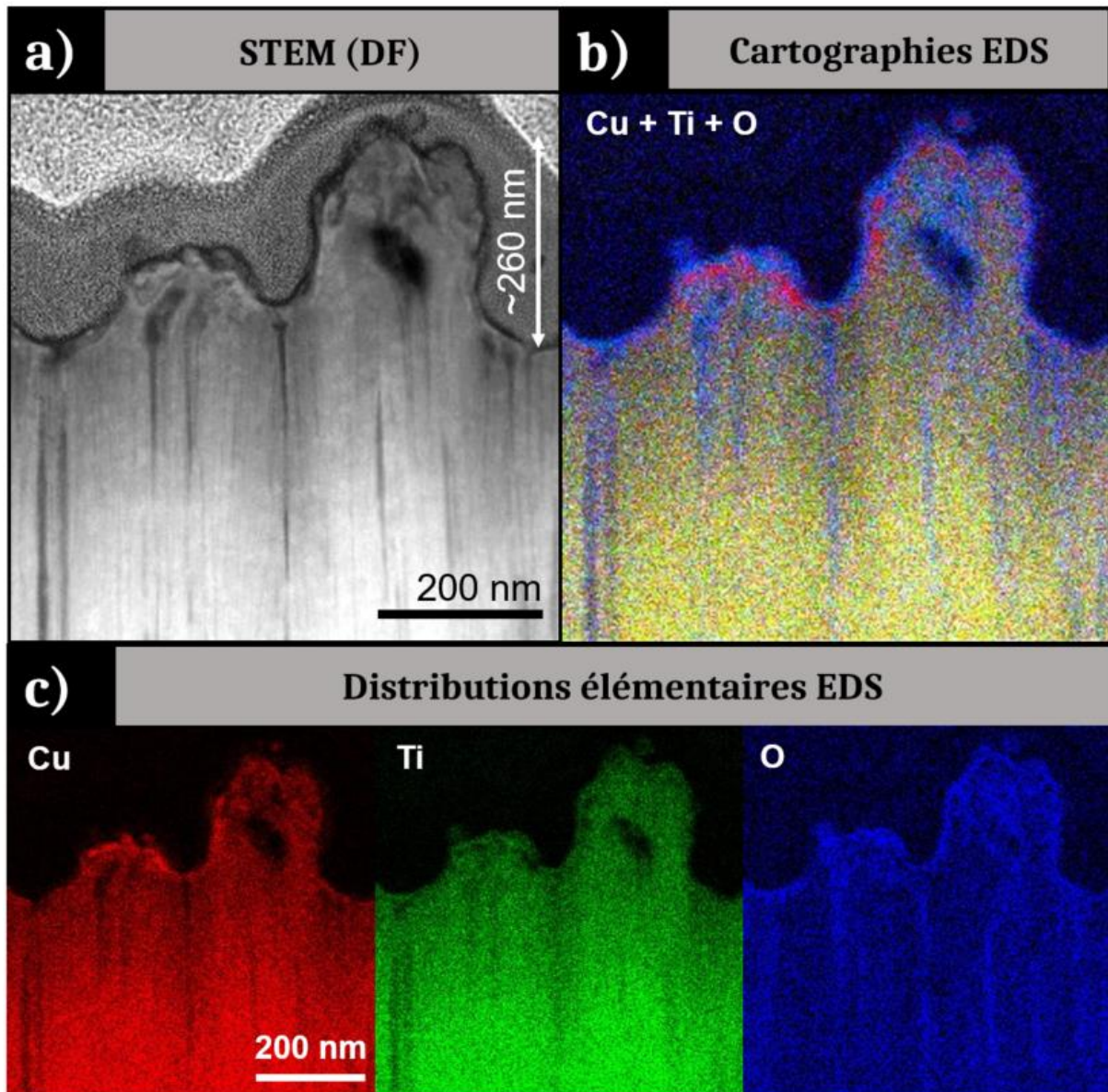


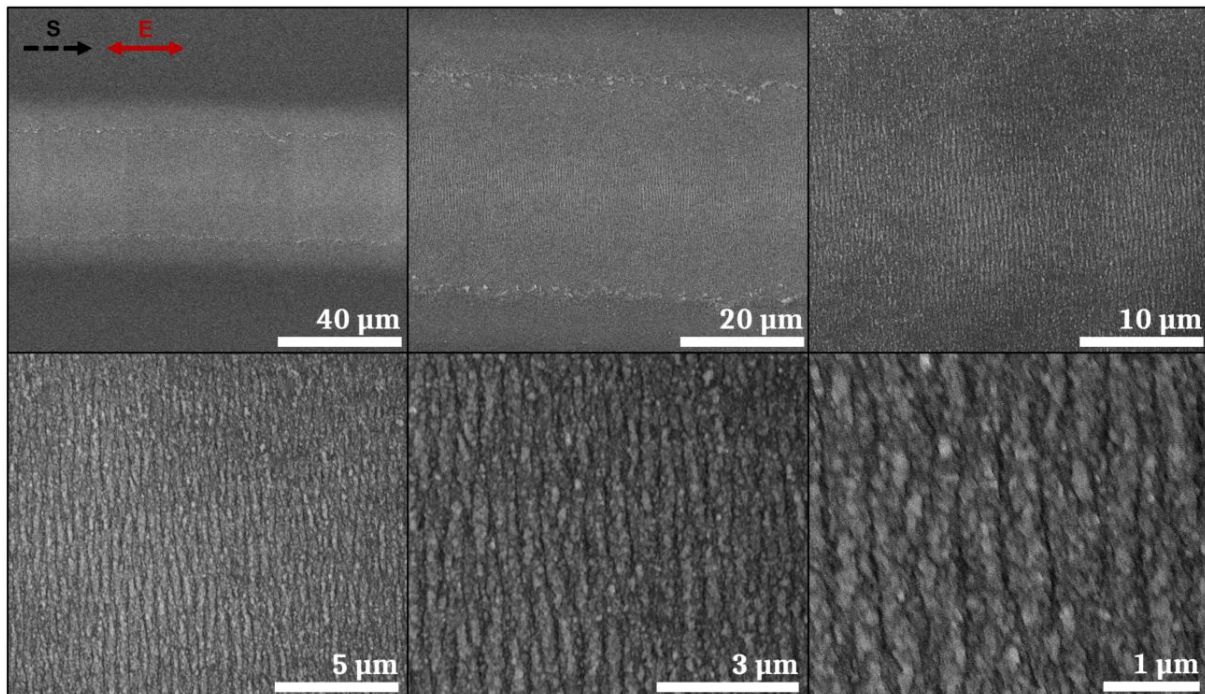
Figure 84 : a) Image STEM acquise en mode DF de la lame FIB extraite perpendiculairement aux LSFL créés par irradiation laser de l'échantillon TFMG6. b) Cartographie EDS montrant la superposition des éléments Cu, Ti et O. c) Cartographies EDS de la distribution de chaque élément.

La couche apparaissant différemment contrastée entre les particules et la couche située en-dessous ne semblent révéler aucune différenciation chimique par rapport à la zone plus profonde du film. En revanche, les quelques premiers nanomètres à la surface des LSFL montre de légères surconcentrations de cuivre ainsi qu'une couche contenant du titane et enrichie en oxygène. Cela pourrait correspondre à des particules et/ou agglomérats de cuivre et à une couche d'oxyde de titane, ce qui serait révélateur des mêmes phénomènes d'oxydation préférentielle (du Ti) et de ségrégation du cuivre. Afin de confirmer la présence d'un éventuel oxyde de titane et de particules de cuivre en surface des clichés de diffraction pourraient être réalisés sur des clichés HR-STEM acquis dans la zone en sous surface. Cependant, ils sont ici difficiles à analyser, notamment car les particules de cuivre sont plus petites que celles observées précédemment sur le Zr-Cu et il est

compliqué de se placer en axe de zone pour obtenir un cliché de diffraction convenable. De plus, ces particules semblent être dessous de la couche d'oxyde de titane, et parfois s'y confondre. Enfin, des nanocavités sont observables sous les bosses de certains LSFL.

## IV. 2. ALLIAGE Zr-Ag

Le deuxième système étudié est l'alliage cristallisé  $Zr_{67}Ag_{33}$  correspondant à l'échantillon A1. La même ligne d'irradiation que sur les échantillons TFMG3 et TFMG6 a été réalisée, avec les mêmes conditions. La **Figure 85** ci-dessous présente des images SEM avec différents grossissements montrant la ligne irradiée obtenue et les structururations surfaciques créées.



*Figure 85 : Images SEM avec différents grossissements de la ligne irradiée obtenue sur l'échantillon A1*

La ligne irradiée est homogène sauf en bordures haute et basse où des variations de contrastes et des disparités sont observables. Des LSFL ont été générés par l'irradiation laser comme précédemment. Ceux-ci ont une période d'environ 520 nm et semblent moins « marqués » que les LSFL précédents. En termes de hauteur, ils semblent cependant beaucoup plus homogènes que les LSFL obtenus par l'irradiation laser de l'échantillon de Ti-Cu (**Figure 82**). Comme pour les deux échantillons antérieurs, des particules et/ou agglomérats sont remarquables en surface de l'échantillon irradié.

Une lame FIB a de nouveau été extraite perpendiculairement aux structururations créées. Une image STEM de cette lame ainsi que deux clichés de diffraction acquis dans deux zones d'intérêt sont présentés en **Figure 86**.



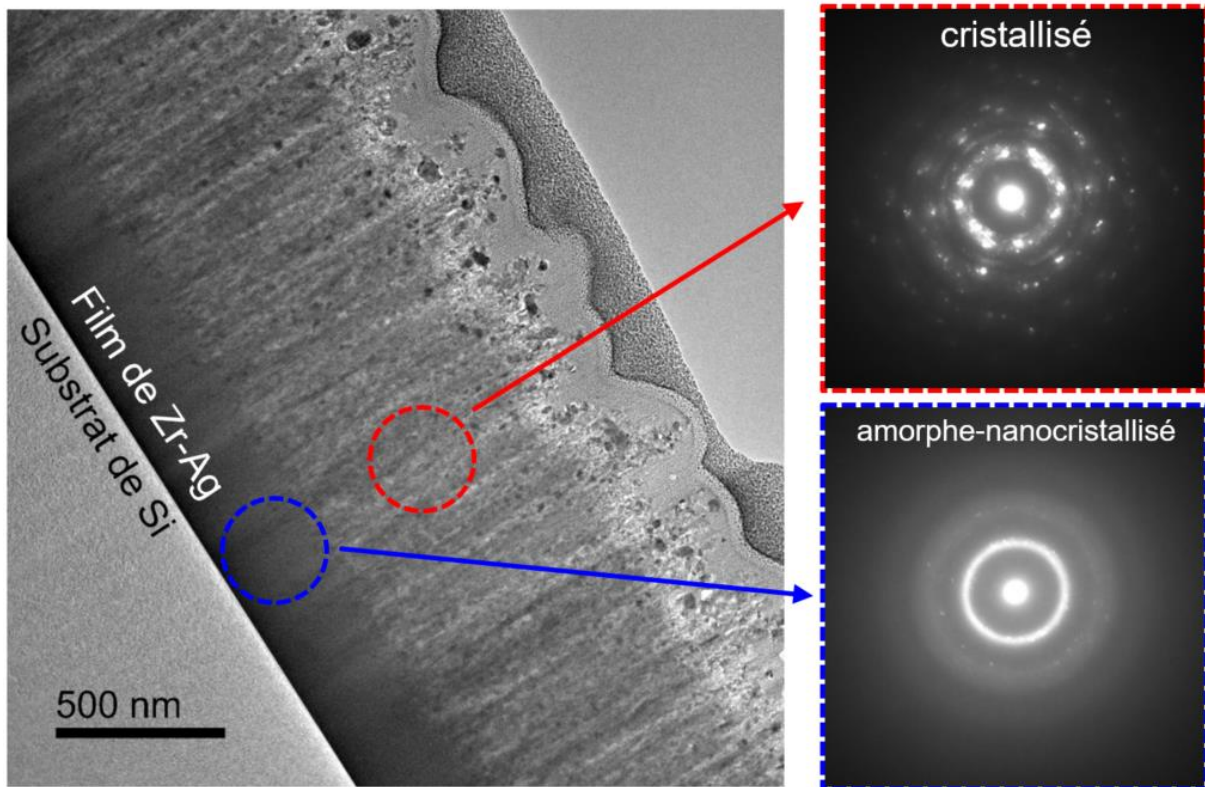


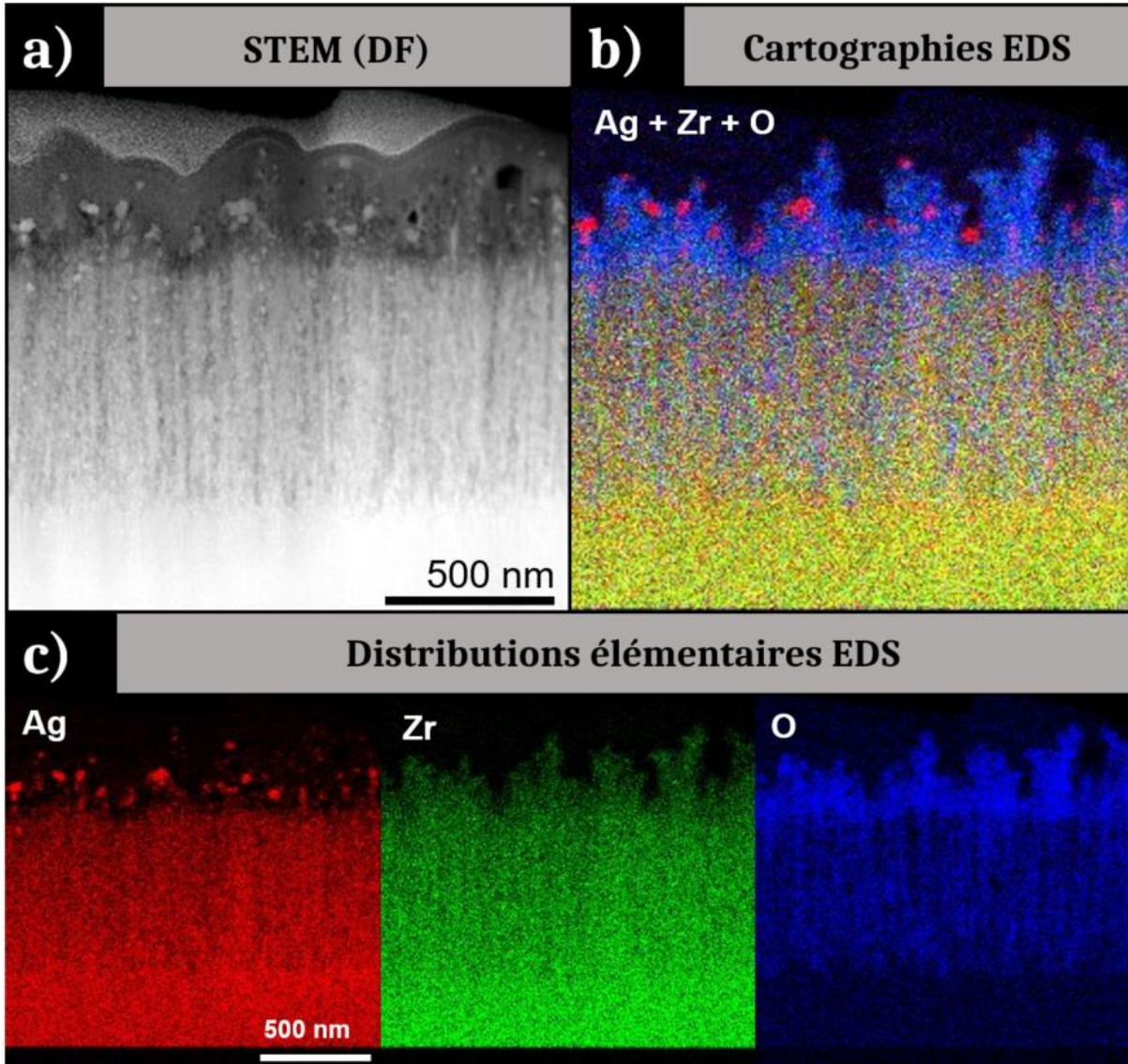
Figure 86 : Image STEM de la lame FIB montrant une coupe transversale des LSFL générés par irradiation laser de l'alliage Al. Clichés de diffraction réalisés sur les zones entourées sur l'image STEM.

La coupe transversale de l'échantillon irradié révèle que les LIPSS sont deux fois moins profonds que les LSFL obtenus sur les autres échantillons. De plus, ils sont beaucoup moins réguliers et les bosses de LSFL n'apparaissent pas arrondies. Ceci est cohérent avec l'aspect visuel des LSFL observés sur les images SEM en [Figure 85](#). Plusieurs couches sont distinguables dans la lame FIB : une zone profonde d'environ 300 nm assez sombre, une couche plus claire la surplombant et enfin une zone constituée de particules et/ou agglomérats. En observant les clichés de diffraction réalisés, seule la couche de 300 nm très profonde semble maintenir une structure amorphe, bien que des points brillants sur le cliché révèlent également la présence de nanocristallites dans cette couche. Tout le reste de la lame présente une signature cristalline.

Les résultats des analyses de spectroscopie EDS sur cette lame FIB sont exposés sur les [Figures 87b](#) et [87c](#) montrant la superposition des éléments (argent, zirconium et oxygène) et la distribution de chacun de ces éléments dans la lame. Enfin, une image STEM acquise en mode DF montre la zone analysée ([Figure 87a](#)).

En profondeur du film, la distribution d'argent et de zirconium est homogène. En surface la distribution du zirconium semble inchangée. En revanche, la couche superficielle du film irradié est enrichie en oxygène et l'argent y est irrégulièrement réparti, se répartissant en petits agglomérats. La couche la plus en surface contiendrait certainement de la zircone tétragonale ( $t\text{-ZrO}_2$ ) déjà observée avant irradiation sur le diffractogramme obtenu avec l'analyse DRX

(**Figure 81**). Des traces de zirconium en structure HCP avaient également été détectées, correspondant très probablement à des nanocristallites de zirconium inclus dans la structure amorphe la plus profonde (cf. cliché de diffraction en **Figure 86**). Aucune signature de particules d'argent n'avait été observée avant l'irradiation sur le diffractogramme. Des études ont montré que des particules d'argent peuvent croître dans le temps ou sous contrainte thermique dans des films à base de zirconium, de cuivre et d'argent [13, 148]. L'irradiation laser pourrait ainsi avoir accéléré le processus de croissance de particules d'argent à la surface de l'échantillon irradié. Cela semble être prometteur, connaissant le potentiel antibactérien de l'argent.

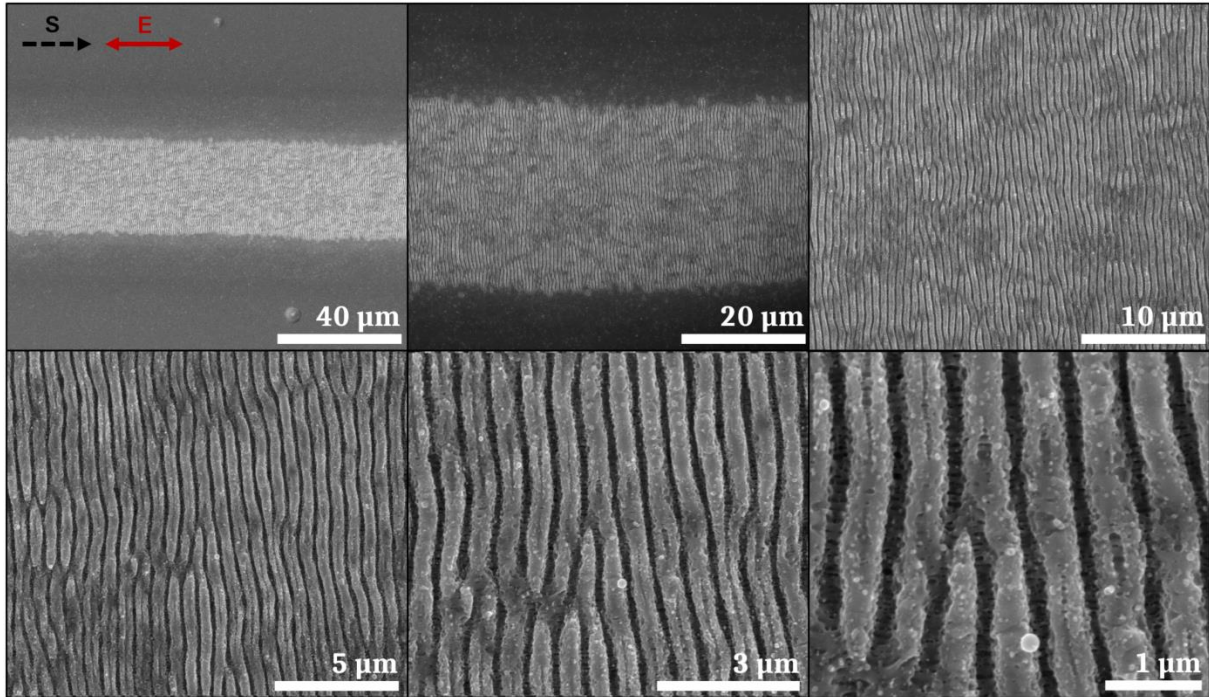


*Figure 87 : a) Image STEM acquise en mode DF de la lame FIB extraite perpendiculairement aux LSFL créés par irradiation laser de l'échantillon A1. b) Cartographie EDS montrant la superposition des éléments Ag, Zr et O. c) Cartographies EDS de la distribution de chaque élément.*



### IV. 3. ALLIAGE Zr-Au

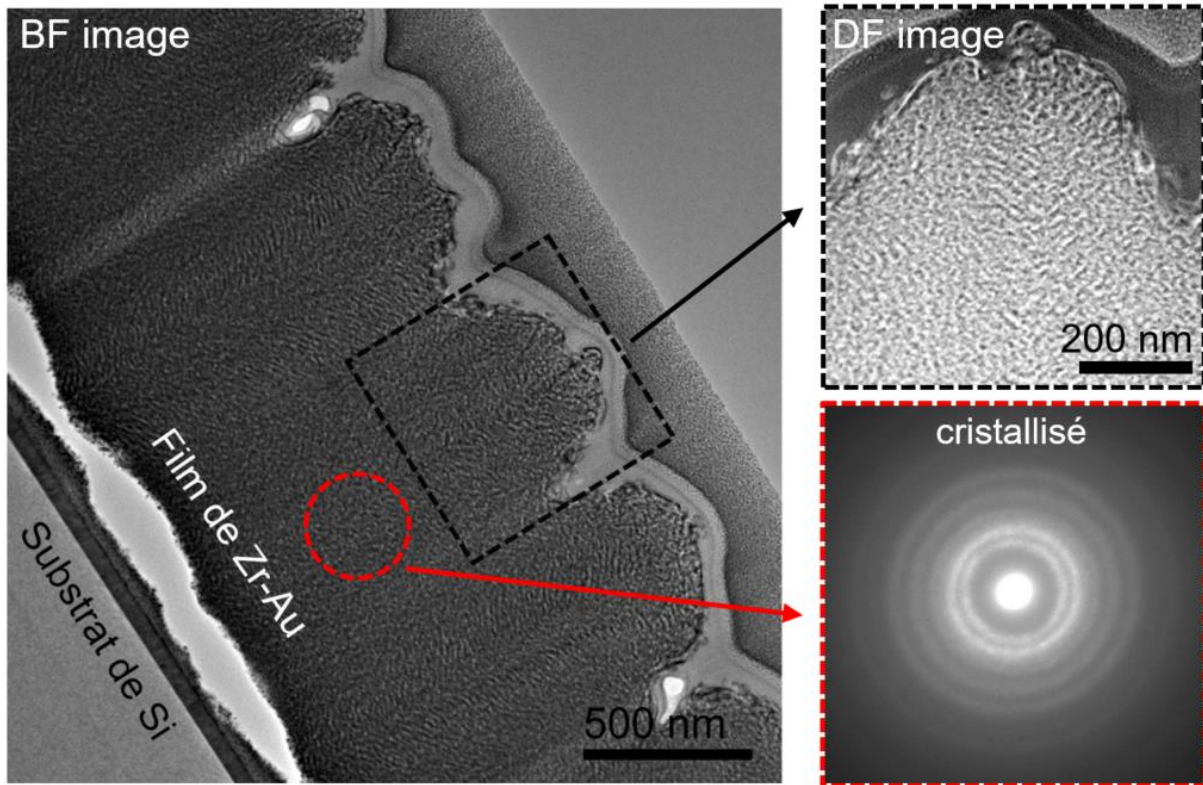
Le dernier système étudié est le système Zr-Au. Pour cela, l'échantillon A2, de composition  $Zr_{50}Au_{50}$  a été irradié en suivant la même procédure d'irradiation que les autres systèmes. La **Figure 88** présente les images SEM de la ligne irradiée avec différents grossissements.



*Figure 88 : Images SEM avec différents grossissements de la ligne irradiée obtenue sur l'échantillon A2*

La ligne irradiée est homogène tout du long et les LSFL générés par l'irradiation laser sont assez réguliers avec peu de bifurcations. Cependant, il y a des discontinuités entre eux. Sur la largeur de la ligne d'irradiation les LSFL sont sectionnés. Certains d'entre eux se séparent en deux également comme le montre l'image SEM la plus zoomée. Les LSFL créés sur le film A2 irradié sont homogènes en hauteur et en profondeur comme pour ceux obtenus sur le film de Zr-Cu. Quelques particules claires sont visibles en surface des LSFL mais avec une concentration moins forte que pour l'échantillon de Zr-Cu. Une structuration topographique multi-échelle a été générée à la surface de l'échantillon. La photo SEM la plus zoomée révèle la présence de HSFL parallèles à la polarisation du champ électrique entre les LSFL. La période des LSFL est d'environ 620 nm, ce qui reste cohérent avec l'ordre de grandeur des périodes obtenues précédemment.

Une lame FIB, extraite perpendiculairement aux LSFL, a été analysée par microscopie électronique en transmission et en spectroscopie EDS. La **Figure 89** expose des images STEM, acquises en modes BF et DF de la lame, accompagnées d'un cliché de diffraction.



*Figure 89 : Images STEM BF et DF de la lame FIB montrant une coupe transversale des LSFL générés par irradiation laser de l'alliage A2. Un cliché de diffraction réalisé sur la zone entourée de rouge accompagne ces images STEM.*

Un décollement du film de Zr-Au est observable entre le substrat et ce dernier. Une couche fine de zirconium avait été déposée avant le dépôt de Zr-Au pour favoriser son adhérence, mais cela n'a pas évité un décollement de la couche mince. Cette couche de zirconium explique la signature du Zr en structure HCP observée sur le diffractogramme en [Figure 81](#).

L'ensemble de la couche mince de Zr-Au est relativement homogène en termes de contraste. Les LSFL sont homogènes avec des bosses arrondies et ont une profondeur d'environ 300 nm. En surface des LSFL quelques disparités de contraste et de reliefs sont observables, ce qui pourrait correspondre à des particules générées par l'irradiation laser. L'ensemble du film est cristallisé. Avant même l'irradiation, en plus de la signature du zirconium en structure HCP, les analyses de DRX avaient révélé la présence de particules d'or et d'un composé intermétallique  $Zr_2Au$  en forme tétraгонаle.

En observant les analyses de spectroscopie EDS présentées en [Figure 90](#), le zirconium et l'oxygène sont uniformément distribués dans la lame. En revanche, l'or semble s'organiser sous forme de strates sous la bosse du LSFL, des ondulations sont visibles sur la cartographie de distribution de l'élément Au et également sur l'image STEM. De plus, de très légères surconcentrations sont visibles en surface, révélant une possible ségrégation de cet élément. Cependant, cette ségrégation, si elle a lieu, est très peu marquée.



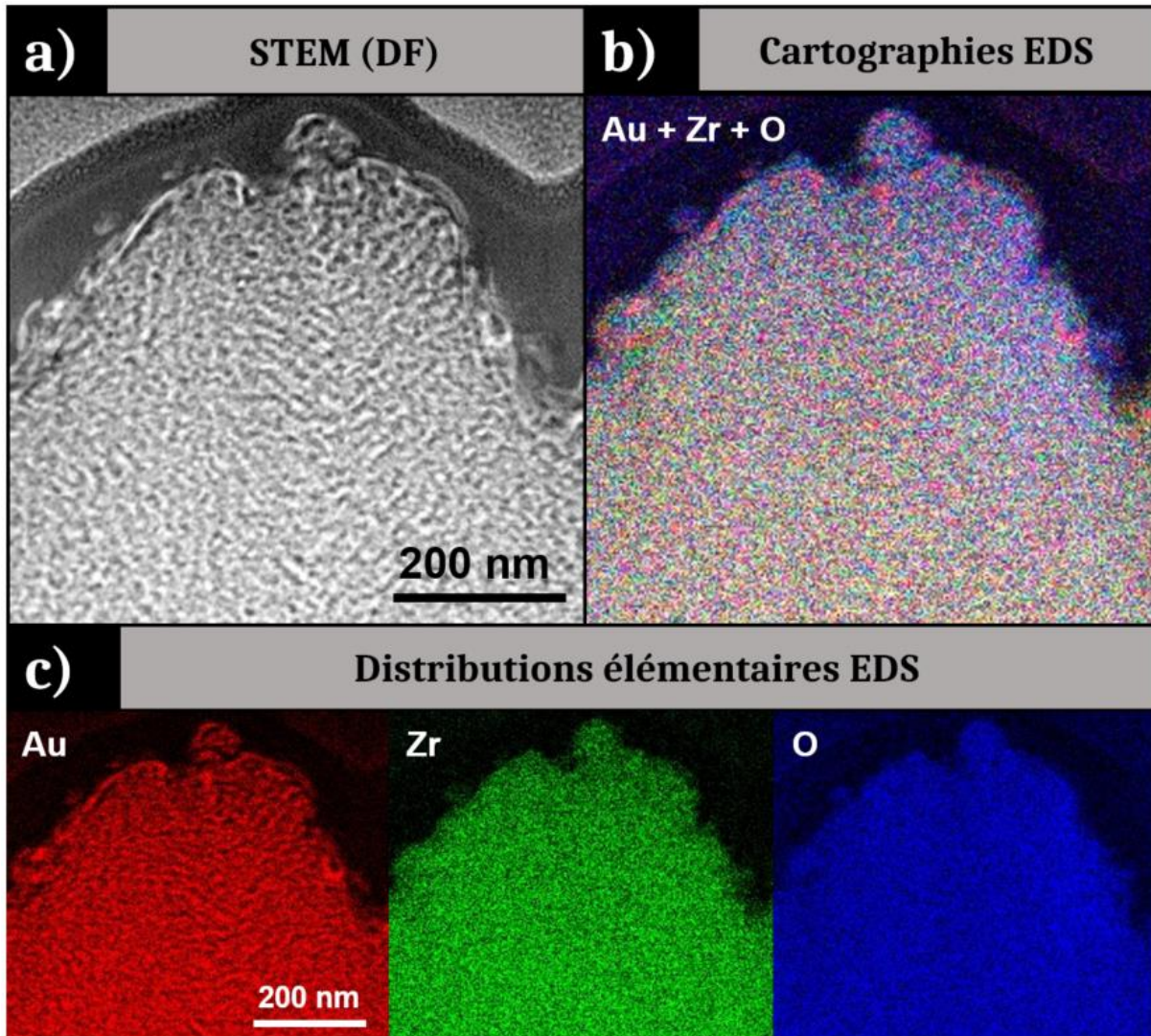


Figure 90 : Image STEM acquise en mode DF de la lame FIB extraite perpendiculairement aux LSFL créés par irradiation laser de l'échantillon A2. b) Cartographie EDS montrant la superposition des éléments Au, Zr et O. c) Cartographies EDS de la distribution de chaque élément.

## V. COMPARAISONS

Quatre systèmes d'alliages métalliques, deux amorphes et deux cristallisés, contenant chacun un métal de transition avec une forte affinité à l'oxydation (Ti ou Zr) et un métal plus noble (Cu, Ag ou Au) ont été irradié par laser femtoseconde en régime ablatif. Les irradiations réalisées sur le système Zr-Cu ont montré que l'irradiation laser a induit des phénomènes d'oxydation préférentielle du zirconium et de ségrégation du cuivre à la surface des structures créées. Les

autres systèmes ont été testés afin d’observer si les mêmes phénomènes sont induits par laser dans tous les cas.

La **Figure 91** présente les photos SEM de l’ensemble des échantillons avant et après irradiation. L’aspect des LSFL est ainsi comparable. Il est à noter que les morphologies initiales des différents échantillons diffèrent. Une morphologie colonnaire est caractéristique des deux films amorphes, alors que les échantillons cristallins sont beaucoup plus rugueux. Le système Zr-Au semble même présenter en surface des nucléi qui croissent.

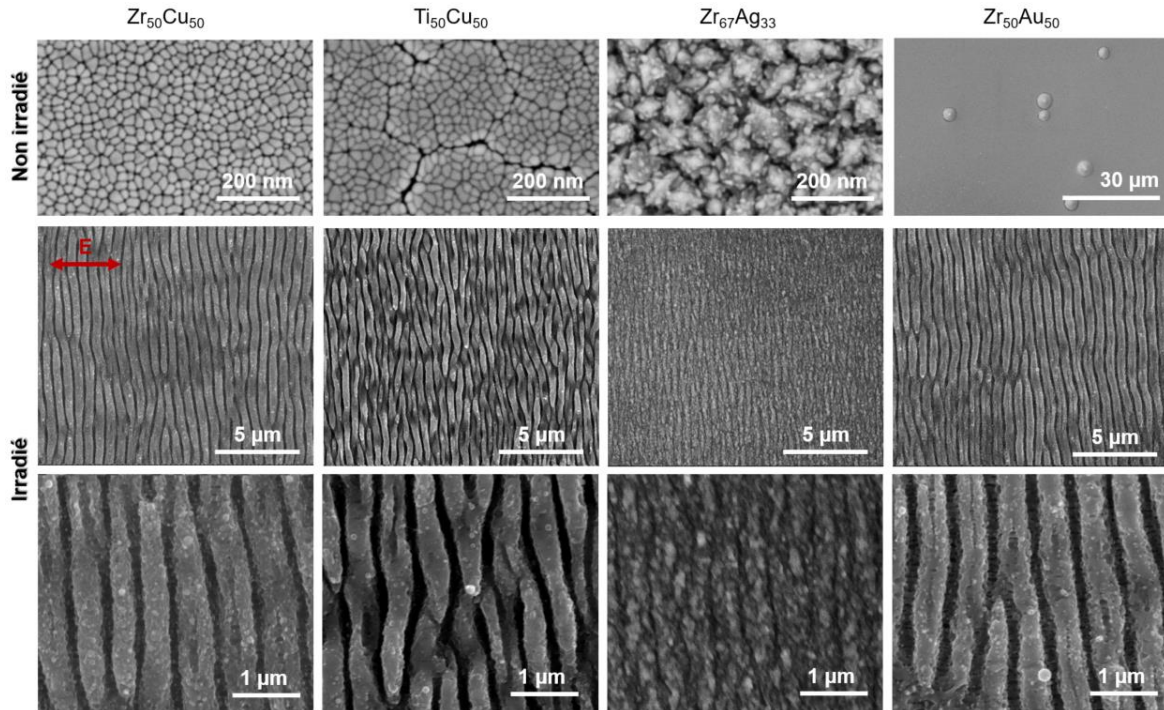


Figure 91 : Images SEM montrant la surface des différents échantillons avant et après irradiations laser.

Les échantillons des systèmes Zr-Cu, Ti-Cu et Zr-Au présentent des fluences seuils de dommage à 25 tirs laser similaires, ce qui n’est pas le cas pour l’échantillon de Zr-Ag. Ces fluences sont répertoriées dans le **Tableau 11** ci-dessous. Même si ces fluences seuils sont globalement proches pour l’ensemble, la fluence d’irradiation de 0,1 J/cm<sup>2</sup> pourraient être adaptées afin de former les structures les plus régulières possibles et favoriser les phénomènes chimiques recherchés.

Échantillon	Fluence seuil de dommage (à N=25)	Structurations	Période des LSFL	Oxydation préférentielle	Ségrégation
Zr-Cu	0,046 J/cm <sup>2</sup>	LSFL	580 nm	✓	✓
Ti-Cu	0,043 J/cm <sup>2</sup>	LSFL	550 nm	✓⓪	✓⓪
Zr-Ag	0,068 J/cm <sup>2</sup>	LSFL	520 nm	✓⓪	✓⓪
Zr-Au	0,045 J/cm <sup>2</sup>	LSFL + HSFL	620 nm	✗⓪	✓⓪

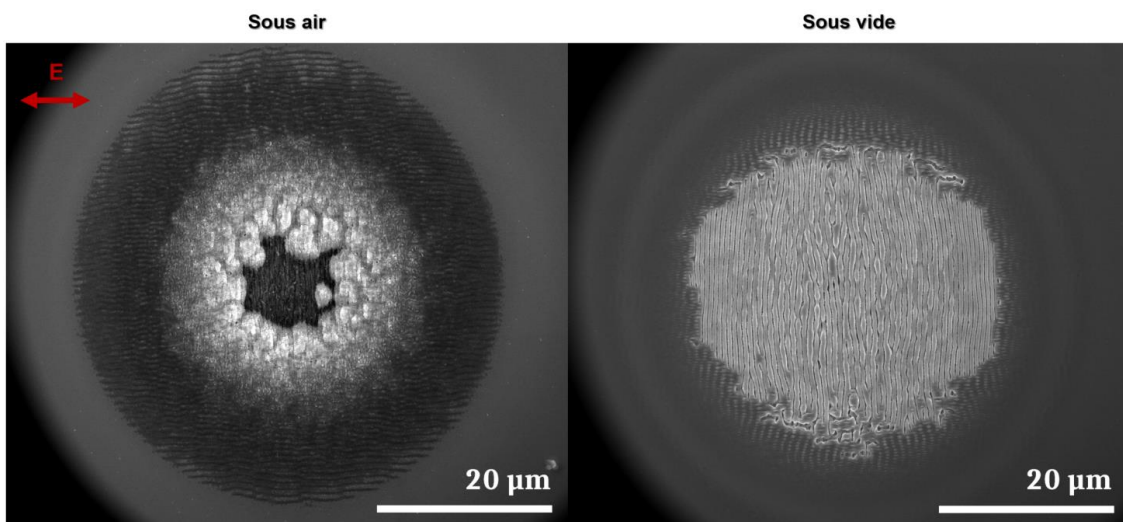
Tableau 11 : Synthèse des caractéristiques des alliages métalliques binaires irradiés par laser en régime ablatif

Les LSFL formés ont tous des périodes similaires. Ces périodes sont également répertoriées dans le [Tableau 11](#).

## VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le bilan de ces irradiations en régime ablatif suggère que des phénomènes d'oxydation préférentielle, de diffusion et de ségrégation d'éléments se produisent lorsqu'un alliage binaire, constitué d'un élément métallique à forte affinité à l'oxydation et d'un métal plus noble, est soumis à une irradiation laser adaptée. Les résultats de ce Chapitre 5 ont abouti à la soumission d'un brevet en 2021 (en attente de validation au moment de l'écriture de ce manuscrit).

Ces phénomènes ont été confirmés pour le système Zr-Cu avec des clichés de diffraction réalisés sur des images hautes résolution. Toutefois, tous les verrous scientifiques ne sont pas levés concernant l'influence de chacun de ces phénomènes sur l'autre. Des simulations de dynamique moléculaire pourraient être envisagées sans prendre en compte de potentiel pour l'oxygène afin d'observer d'éventuels phénomènes de diffusion dans le matériau. Autrement, des expérimentations d'irradiation laser sous atmosphères contrôlées peuvent également être envisagées. Des tests préliminaires d'irradiations sous vide secondaire ( $10^{-7}$  mbar) nous ont déjà révélés qu'une grande différence en termes de niveau d'ablation se produisait entre des irradiations sous vide et des irradiations sous air. Ces tests ont été menés avec le dispositif présenté en [Figure 35](#). La [Figure 92](#) montre des photos SEM d'un échantillon de composition  $Zr_{65}Cu_{35}$  irradié sous air et sous vide. Les deux zones d'impact correspondent toutes deux à une irradiation à une fluence de  $0,06 \text{ J/cm}^2$  avec 50 tirs laser.



*Figure 92 : Images SEM d'un échantillon de film mince de verre métallique Zr-Cu irradié sous air et sous vide secondaire*



Les irradiations sous air ont pour conséquences la création d'un cratère au centre de la zone irradiée. Des LSFL parallèles à la polarisation du champ électrique sont visibles en bordure d'impact, ce qui n'est pas commun. Cependant, l'ablation étant très forte ici, il se pourrait que le film ait été arraché et le substrat de silicium impacté. D'autre part, les irradiations sous vide secondaire montrent une ablation moindre à celle observée sous air. Des LSFL perpendiculaires à la polarisation ont été générés et apparaissent beaucoup plus réguliers et avec peu de bifurcations en comparaison avec les LSFL obtenus classiquement en monoimpact sur les couches minces de verre métallique. L'effet d'accumulation est différent dans les deux cas, avec une dose absorbée qui varie. Cela pourrait être une solution d'amélioration de la qualité des LSFL sur nos matériaux mais d'autres irradiations devraient être menées à des fluences moins élevées. De plus afin d'observer les effets chimiques, deux lames FIB extraites de ces deux zones d'irradiation (sous air et sous vide) seraient intéressantes à observer au microscope électronique en transmission et avec des analyses de spectroscopie. Ainsi, l'influence de l'oxydation de zirconium sur la ségrégation de cuivre pourrait être étudiée. En fonction des résultats obtenus, d'autres atmosphères pourront être envisagées pour effectuer de futures irradiations.

En ce qui concerne les autres systèmes d'alliages, d'autres moyens d'analyse peuvent être envisagés après l'irradiation ; par exemple de nouvelles analyses par diffraction des rayons X. Cela permettrait ainsi de confirmer la génération de particules de cuivre, d'argent et d'or par irradiation laser. Enfin, d'autres compositions pourront être envisagées pour des irradiations sous air et sous vide en affinant les paramètres laser.

---

---

# CHAPITRE 6 :

## Évaluation des performances et perspectives

---

---

I. Tests préliminaires .....	134
I. 1. Conditions d'irradiations et texturations créées .....	134
I. 2. Mouillabilité à l'échelle macroscopique.....	136
I. 3. Mouillabilité à l'échelle microscopique .....	137
I. 4. Bioactivité .....	138
II. Optimisation du procédé d'irradiation laser .....	140
II. 1. Types de structures créées .....	140
II. 2. Tests envisagés .....	142
III. Perspectives applicatives.....	144
IV. Conclusion.....	146



Dans ce Chapitre 6, dernier chapitre de ce manuscrit de thèse, nous présentons l'évaluation de propriétés microscopiques et macroscopiques des matériaux irradiés. L'ensemble des propriétés n'ont pas pu être testées, notamment car les tests de caractérisations sont réalisés avec des collaborateurs externes. De ce fait, des tests préliminaires seront présentés ainsi que les perspectives envisagées concernant l'évaluation des performances des matériaux irradiés.

---

## I. TESTS PRÉLIMINAIRES

---

Les tests préliminaires d'évaluation des propriétés des couches minces de verres métalliques irradiées concernaient l'étude de la mouillabilité de ces échantillons aux échelles macroscopique et microscopique. Un test de comportement antibactérien a également été mené. Ces tests ont été réalisés au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon dans le cadre du post-doctorat de Solène Comby-Dassonneville. Cette partie du Chapitre 6 présente d'abord les conditions d'irradiations utilisées et les types de structurations générées. Par la suite les résultats des tests de mouillabilité et de comportement antibactérien sont présentés.

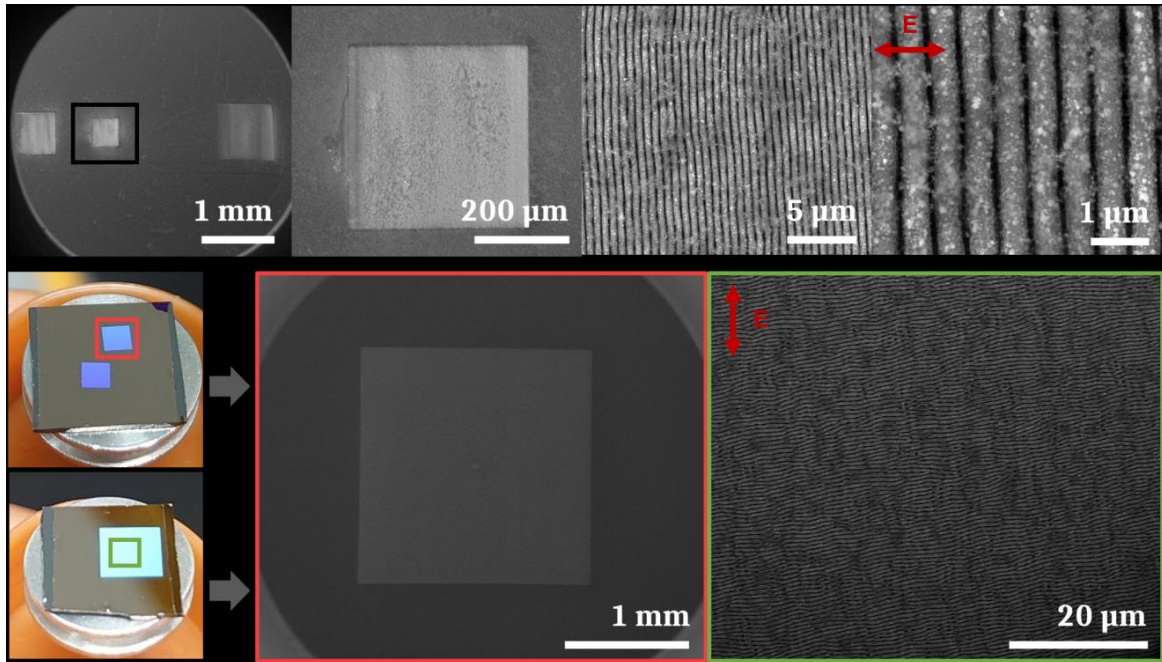
### I. 1. CONDITIONS D'IRRADIATIONS ET TEXTURATIONS CRÉÉES

Les échantillons utilisés dans cette section sont des couches minces de verre métallique de composition  $Zr_{50}Cu_{50}$  (lot TFMG 3). Ils ont été irradiés en utilisant un scanner avec le dispositif exposé en **Figure 31**.

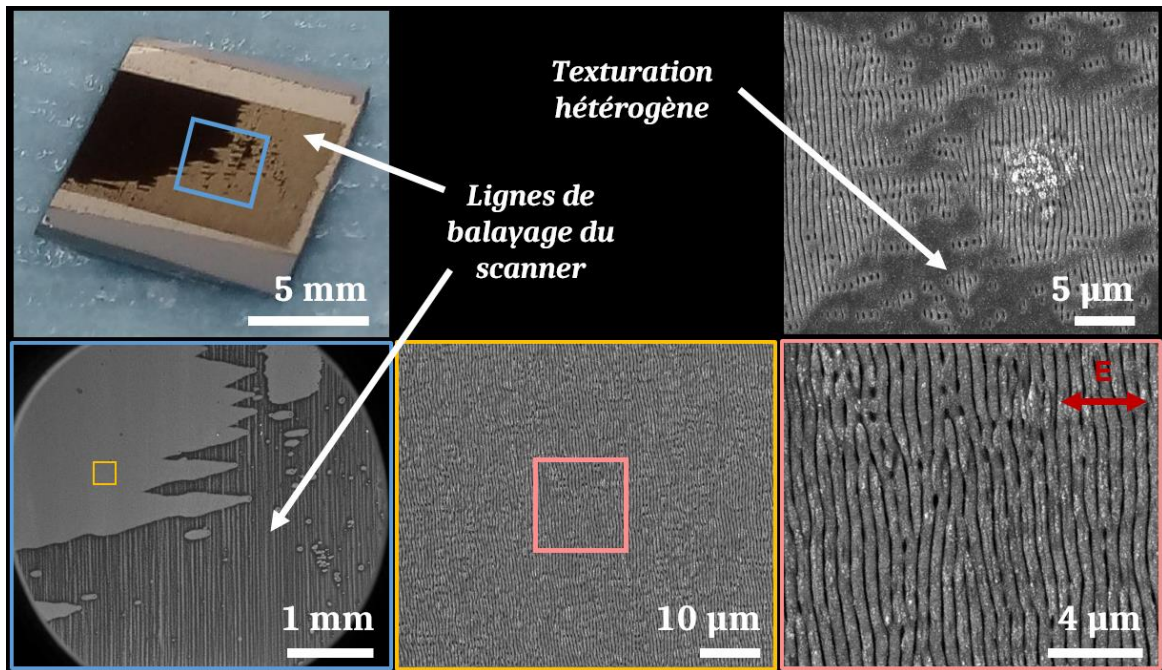
Dans un premier temps, plusieurs tests d'irradiation laser ont été menés en faisant varier la fluence et le taux de recouvrement. Ces tests ont été réalisés sur de petites surfaces avec des tailles allant de la centaine de microns à quelques millimètres ; ce dans le but de contrôler le type de structurations générées et l'homogénéité des surfaces. La **Figure 93** expose des photos et des images SEM de trois échantillons de couches minces de verre métallique  $Zr_{50}Cu_{50}$  irradiées. Les photos montrent des surfaces homogènes de quelques millimètres de côté. Les clichés SEM révèlent eux des LSFL relativement homogènes notamment pour les surfaces irradiées de plus petites tailles.

Ces irradiations ont permis de dégager les conditions laser les plus adaptées pour la génération de LSFL réguliers tout en gardant un temps d'expérimentation raisonnable. Ainsi, la fluence d'irradiation retenue était de  $0,1 \text{ J/cm}^2$  avec des pas entre chaque tir de  $3 \mu\text{m}$  dans les deux directions de balayage. Ces conditions ont ensuite été utilisées pour l'irradiation complète d'un échantillon d'environ 1 cm de côté. Les résultats de ces irradiations sont présentés sur la

**Figure 94** avec une photo d'un échantillon complet et des images SEM montrant plusieurs zones d'irradiation avec différents grossissements.



*Figure 93 : Photos et images SEM de trois échantillons de verre métallique du lot TFMG3 irradiés par balayage de faisceau point par point avec différentes fluences et taux de recouvrement.*



*Figure 94 : Photo et images SEM d'un échantillon de verre métallique du lot TFMG3 irradié avec une fluence de  $0,1 \text{ J/cm}^2$  et un espacement de  $3 \mu\text{m}$  entre chaque tir laser.*

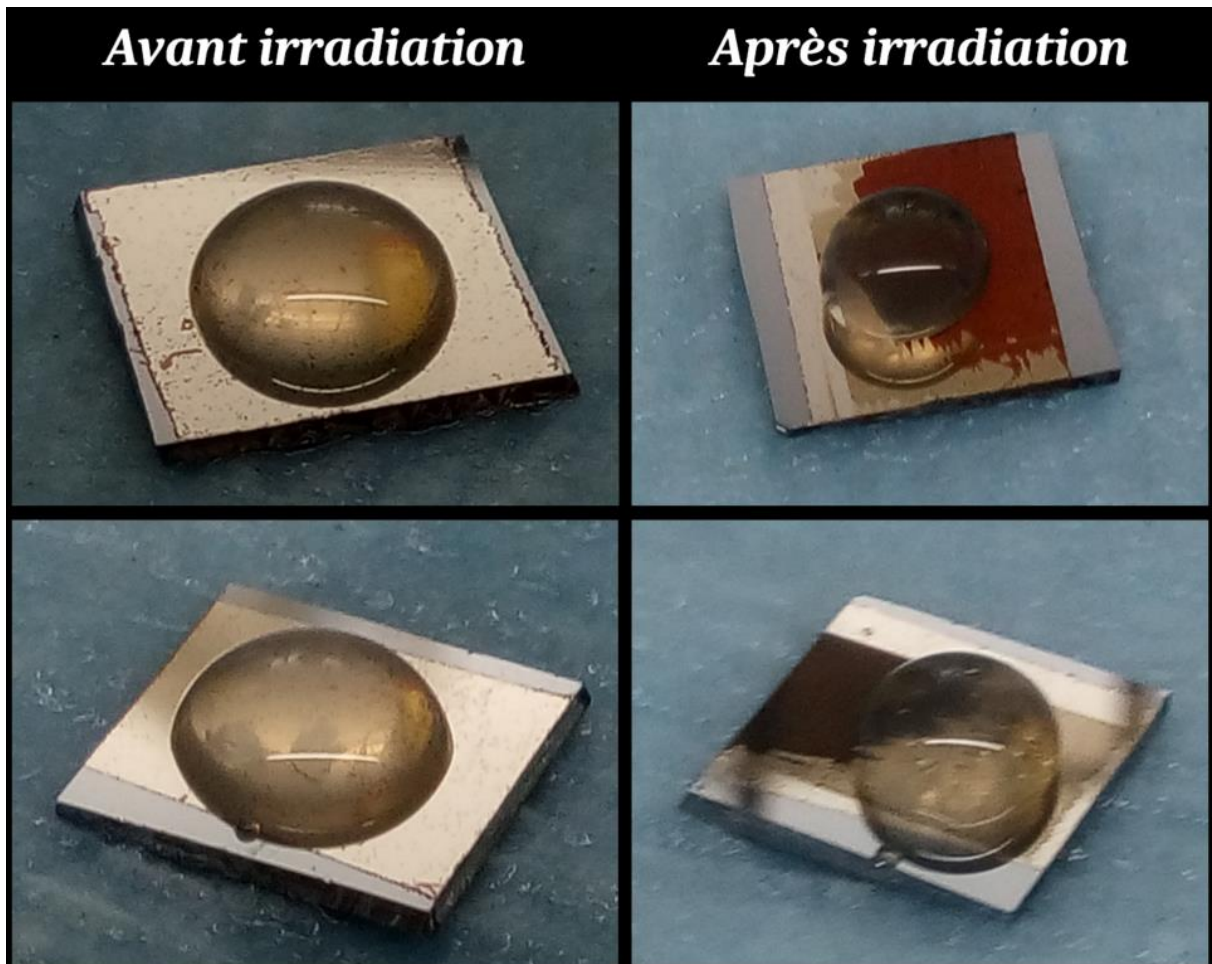
La photo montrant l'échantillon dans son ensemble expose des hétérogénéités d'irradiation, ce qui est confirmé par les images SEM. En effet, les lignes du balayage du scanner sont visibles sur

la majorité de la partie droite de l'échantillon. Sur la partie gauche, les structurations créées sont des LSFL assez réguliers, avec peu de bifurcations, même si ces derniers sont souvent saccadés. Ils ont une période d'environ 600 nm.

L'élargissement de la surface irradiée a révélé des soucis d'alignement, notamment concernant la planéité du porte-échantillon par rapport au plan focal d'irradiation. Ceci peut avoir des conséquences non négligeables sur les résultats des tests de propriétés.

## I. 2. MOUILLABILITÉ À L'ÉCHELLE MACROSCOPIQUE

Des premiers tests de mouillabilité à l'échelle macroscopique ont été réalisés en déposant une gouttelette d'eau à la surface de quatre échantillons du lot TFMG3, deux non irradiés et deux présentant des irradiations hétérogènes comme décrit en [Figure 94](#). Les résultats de ces tests sont exposés sur la [Figure 95](#) ci-dessous :



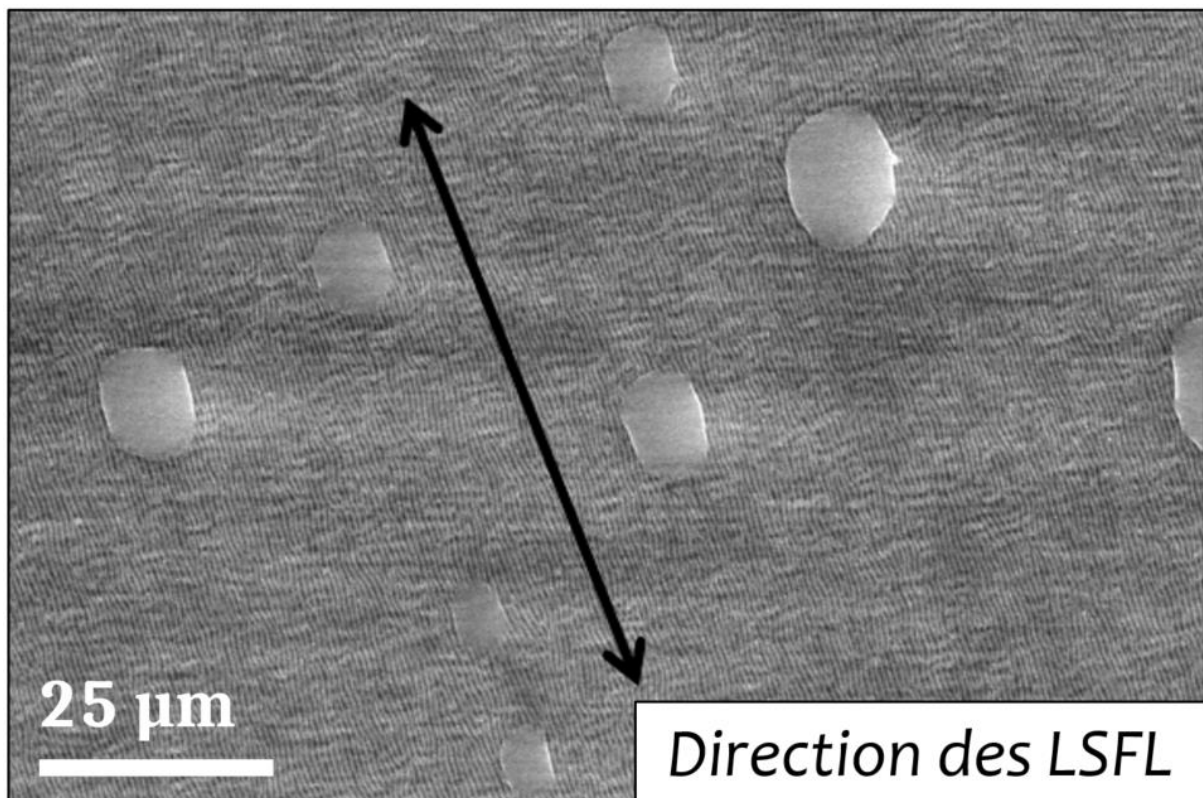
*Figure 95 : Photos de deux échantillons non irradiés et de deux échantillons irradiés du lot TFMG3 utilisés pour des tests de mouillabilité à l'échelle macroscopique.*



La surface des films non irradiés présentait ici quelques rugosités en plus de la morphologie colonnaire caractéristique de ces couches minces déposées. La gouttelette d'eau, déposée en surface des deux films non irradiés, s'étale tout de même sans grande résistance sur la surface des échantillons. En comparaison, sur les films minces irradiés les gouttelettes d'eau ne s'étalent pas aussi facilement que sur les échantillons avant irradiation. Cela est caractéristique d'un caractère plus hydrophobe des films texturés, ce malgré les hétérogénéités de structurations à la surface des films. Le caractère superhydrophobe des couches minces de verre métallique pourrait être évalué avec des mesures d'angles de contact.

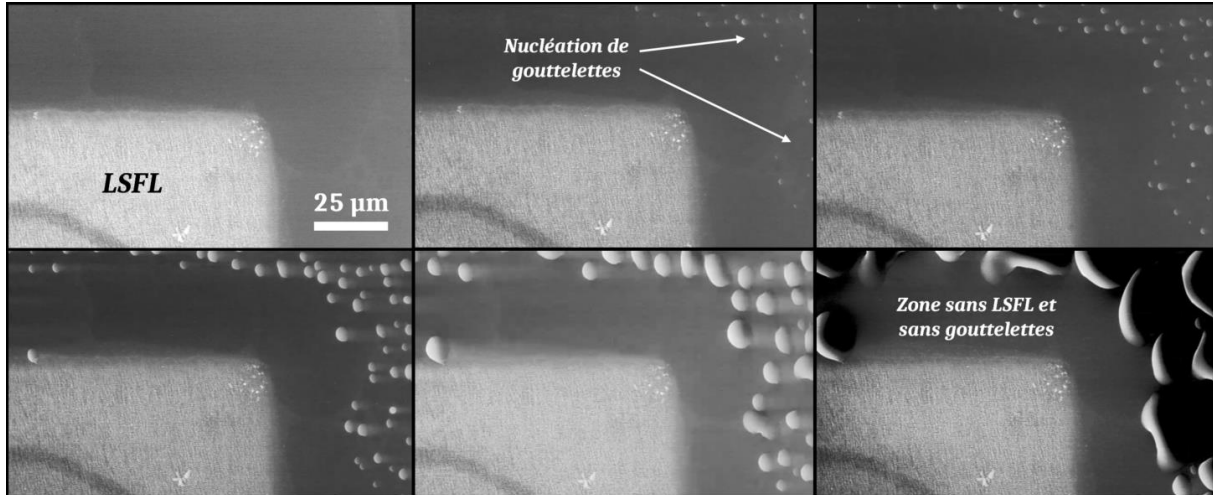
### I. 3. MOUILLABILITÉ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

Ces mêmes films irradiés du lot TFMG3, ont été placés dans un SEM environnemental en mode hydraté avec 98 % d'humidité relative. Des microgouttelettes d'eau ont ainsi été générées en surface du film. La **Figure 96** présente une image SEM de la surface de l'échantillon dans cette configuration. Il est remarquable que les microgouttelettes d'eau s'orientent dans la direction des LSFL avec même une élongation de ces dernières. Localement les gouttelettes semblent s'allonger sur les LIPSS et ne s'infiltrent pas dans les vallées entre les structures [149].



*Figure 96 : Image SEM en mode hydraté (98 % d'humidité relative) de la surface d'un échantillon du lot TFMG3 présentant des LSFL.*

D'autre part, la nucléation des gouttelettes d'eau à la surface de la couche mince de verre métallique a été observée. La **Figure 97** expose six images SEM montrant la chronologie (de gauche à droite) de la nucléation de gouttelettes d'eau à la surface du film exposé à 94 % d'humidité relative dans le SEM.



*Figure 97 : Images SEM montrant la chronologie (de gauche à droite) de la nucléation et de la croissance de gouttelettes d'eau à la surface d'un échantillon du lot TFMG3 texturé avec des LSFL.*

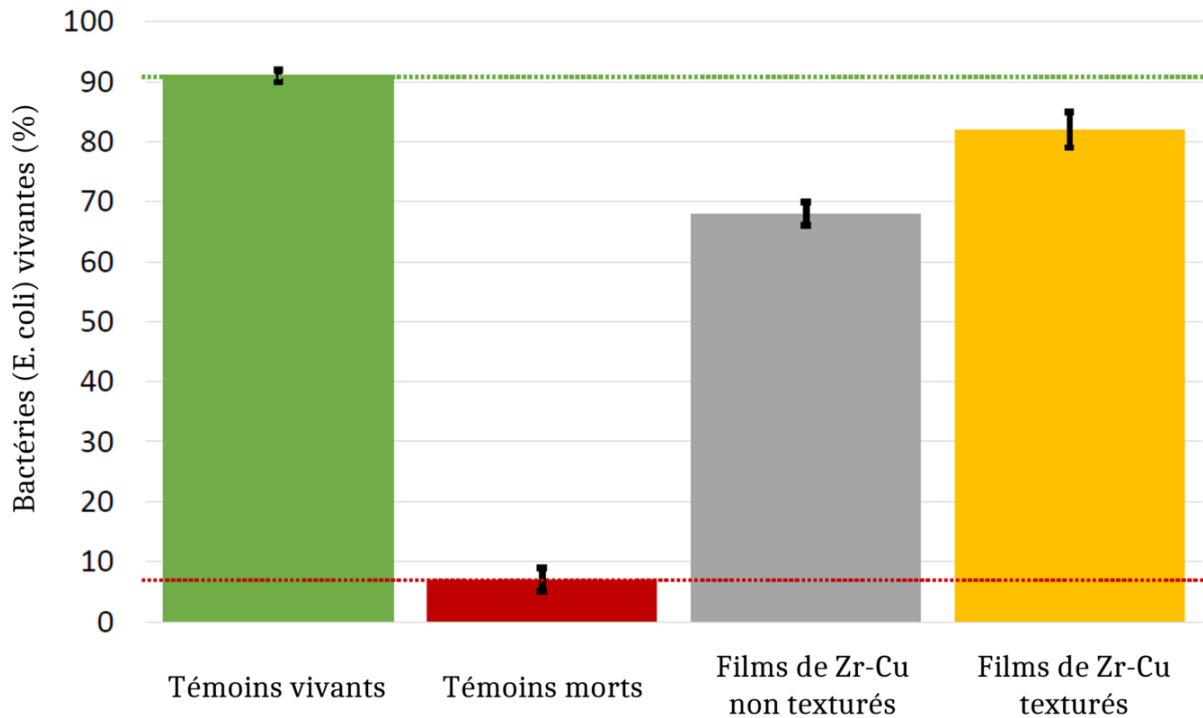
La nucléation des gouttelettes d'eau débute hors de la zone d'irradiation. Les microgouttelettes commencent ensuite à croître, toujours dans la même zone située hors de la partie texturée. Il est à noter qu'une zone d'environ 25 µm sans LSFL, entourant la zone texturée, ne présente pas de gouttelettes d'eau. Cela pourrait correspondre à une zone affectée chimiquement par le laser. Étant en bordure de la zone d'irradiation, le taux de recouvrement dans cette zone et la distribution gaussienne d'énergie ont pour conséquence qu'aucune structuration n'est générée. Cependant, des modifications chimiques peuvent apparaître comme de la ségrégation d'espèces ou de l'oxydation préférentielle. Cela aurait pour conséquence d'empêcher la nucléation de gouttelettes d'eau sans modifications topographiques.

## I. 4. BIOACTIVITÉ

Un test de bioactivité a été mis en place en déposant une gouttelette de solution contenant la bactérie *E. coli* sur la surface de deux échantillons du lot TFMG3 non irradiés par laser et sur deux échantillons du même lot, texturés avec des LSFL. La gouttelette de solution a été étalée sur la surface des échantillons avec du Parafilm. Les échantillons ont été placés au contact de cette solution pendant 24 h dans une chambre humide à 37 °C. Une moyenne du pourcentage de bactéries vivantes après la durée d'exposition a été réalisée sur chaque groupe des deux échantillons irradiés et non texturés.



Le graphe exposé en **Figure 98** présente les pourcentages de bactéries relevés pour chaque groupe d'échantillon. Les témoins vivants correspondent à une incubation de la solution de E. coli sur du verre. Les témoins morts se réfèrent à des bactéries mises dans trois fois leur volume d'isopropanol pendant 24h.



*Figure 98 : Graphe présentant le pourcentage de bactéries (E. coli) vivantes pour les échantillons non irradiés par laser et ceux texturés présentant des LSFL en surface.*

Les films de verre métallique non irradiés par laser ont un comportement globalement non bactéricide. La moyenne du pourcentage de bactéries vivantes après exposition des films non texturés est de presque 70 %. De même, les couches minces irradiées par laser sont non bactéricides. L'effet bactéricide est même amoindri pour les films texturés, avec un pourcentage de bactéries vivantes de plus de 80 % après exposition. Ceci peut être dû au caractère hydrophobe (voire superhydrophobe) des films texturés avec des LSFL comme le montrait la **Figure 95**.

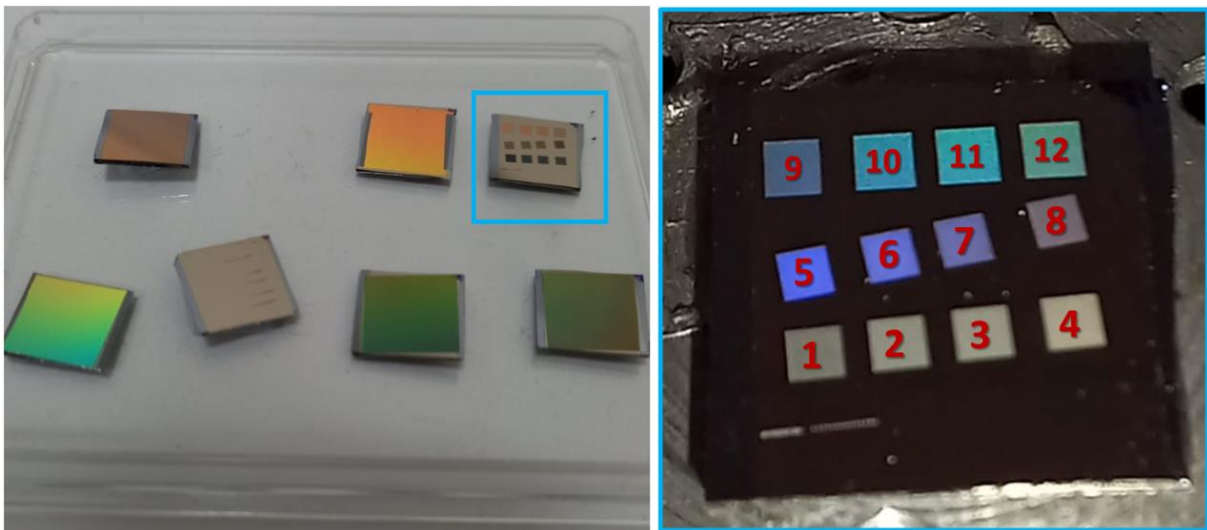
Afin d'offrir un caractère bactéricide (voire virucide) à ces échantillons, il serait nécessaire d'adapter les texturations générées par l'irradiation laser en fonction des bactéries (ou virus) visés. La taille, la forme, la période ou la concentration de ces structures jouent en effet un rôle clef dans l'action bactéricide qu'auront ces surfaces.

Enfin, le couplage d'une action topographique à une action chimique serait idéal pour le comportement bioactif des couches minces de verre métallique. La zone sans LSFL et sans gouttelettes d'eau sur la **Figure 97** offre une perspective intéressante en termes d'action chimique du film de Zr-Cu.

## II. OPTIMISATION DU PROCÉDÉ D'IRRADIATION LASER

### II. 1. TYPES DE STRUCTURES CRÉÉES

Les échantillons utilisés pour la réalisation des tests préliminaires de mouillabilité et de bioactivité possédaient une texturation hétérogène en surface. Ces hétérogénéités peuvent avoir un impact direct sur les propriétés de surface des films. De ce fait, des corrections d'alignement du dispositif d'irradiation ont été réalisées afin de remédier à ces hétérogénéités. De nouvelles irradiations laser ont été menées sur plusieurs échantillons du lot TFMG1 afin de tester différentes fluences et taux de recouvrement. La **Figure 99** expose des photos des échantillons irradiés. L'échantillon encadré en bleu contient 12 petites surfaces de dimensions égales à 1,2 mm et 1,5 mm. Chacune de ces surfaces a été irradiée avec des conditions spécifiques afin d'explorer les texturations possiblement créées.



*Figure 99 : Photos présentant les différents échantillons du lot TFMG1 irradiés par laser.*

Les **Tableaux 12** à **14** synthétisent les caractéristiques d'irradiations laser utilisées pour traiter chacune des petites surfaces numérotées de 1 à 12. Ces tableaux rassemblent des informations comme la fluence d'irradiation, le pas utilisé entre chaque tir, la taille de la surface et la durée d'irradiation nécessaire à la réaliser. Enfin, des images SEM présentent les types de structururations générées en surface de l'échantillon, et d'éventuelles remarques sont ajoutées.

Le **Tableau 12** montre des résultats d'irradiations très ablatives réalisées sur les surfaces numérotées de 1 à 4. Des LSFL sont observables pour les plus faibles fluences mais toujours avec

des grooves. Cela est dû au faible pas appliqué entre chaque tir, ce qui engendre un fort recouvrement.

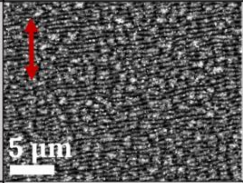
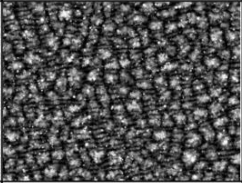
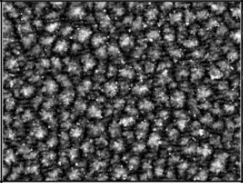
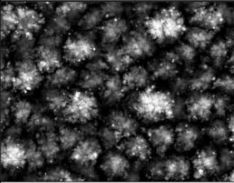
Matrice	1	2	3	4
Fluence d'irradiation	0,06 J/cm <sup>2</sup>	0,08 J/cm <sup>2</sup>	0,1 J/cm <sup>2</sup>	0,2 J/cm <sup>2</sup>
Espacement X et Y	3 µm	3 µm	3 µm	3 µm
Taille matrice en pixels / mm	400px x 400px 1,2mm x 1,2mm	400px x 400px 1,2mm x 1,2mm	400px x 400px 1,2mm x 1,2mm	400px x 400px 1,2mm x 1,2mm
Durée d'irradiation	~ 5 minutes (322'')	~ 5 minutes (322'')	~ 5 minutes (322'')	~ 5 minutes (322'')
Observation MEB				
Remarques	LSFL+ grooves Matrice homogène	LSFL+ grooves Matrice homogène	LSFL+ grooves Matrice homogène	grooves Matrice homogène

Tableau 12 : Synthèse des caractéristiques d'irradiation des surfaces 1 à 4 réalisées sur un échantillon du lot TFMG1.

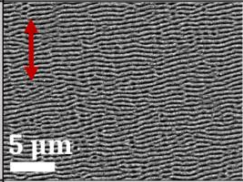
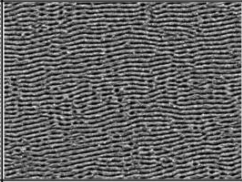
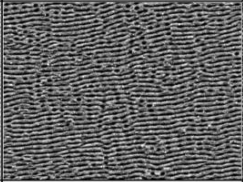
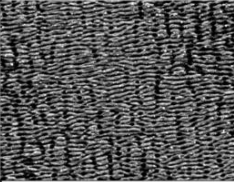
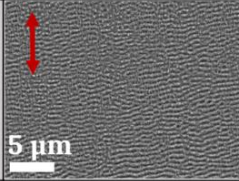
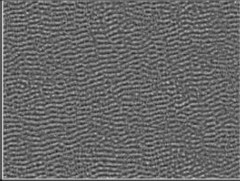
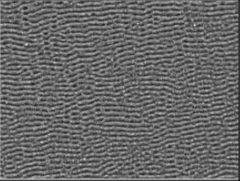
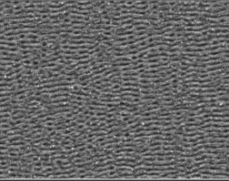
Matrice	5	6	7	8
Fluence d'irradiation	0,06 J/cm <sup>2</sup>	0,08 J/cm <sup>2</sup>	0,1 J/cm <sup>2</sup>	0,2 J/cm <sup>2</sup>
Espacement X et Y	6 µm	6 µm	6 µm	6 µm
Taille matrice en pixels / mm	200px x 200px 1,2mm x 1,2mm	200px x 200px 1,2mm x 1,2mm	200px x 200px 1,2mm x 1,2mm	200px x 200px 1,2mm x 1,2mm
Durée d'irradiation	~ 44''	~ 44''	~ 44''	~ 44''
Observation MEB				
Remarques	LSFL Matrice homogène	LSFL Matrice homogène	LSFL Matrice homogène	LSFL Matrice homogène Lignes de balayages visibles ?

Tableau 13 : Synthèse des caractéristiques d'irradiation des surfaces 5 à 8 réalisées sur un échantillon du lot TFMG1.

Le **Tableau 13** présente les caractéristiques des surfaces irradiées 5 à 8. Pour ces surfaces, les fluences d'irradiation sont les mêmes que celles utilisées pour les surfaces précédentes, en

revanche, les pas entre chaque tir ont été doublés. Cela a pour conséquence d'éliminer les grooves des types de structurations générées par l'irradiation laser et de réduire fortement la durée d'irradiation.

Enfin, le **Tableau 14** expose les paramètres et résultats d'irradiation des surfaces numérotées de 9 à 12. Le pas entre chaque tir a été augmenté de 6 à 10  $\mu\text{m}$  afin de diminuer le taux de recouvrement et ainsi d'améliorer la régularité des LSFL créés. La durée d'irradiation a encore été fortement réduite.

Matrice	9	10	11	12
Fluence d'irradiation	0,06 J/cm <sup>2</sup>	0,08 J/cm <sup>2</sup>	0,1 J/cm <sup>2</sup>	0,2 J/cm <sup>2</sup>
Espacement X et Y	10 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
Taille matrice en pixels / mm	150px x 150px 1,5mm x 1,5mm	150px x 150px 1,5mm x 1,5mm	150px x 150px 1,5mm x 1,5mm	150px x 150px 1,5mm x 1,5mm
Durée d'irradiation	~ 25''	~ 25''	~ 25''	~ 25''
Observation MEB				
Remarques	LSFL Matrice homogène	LSFL Matrice homogène	LSFL Matrice homogène	LSFL Matrice homogène

*Tableau 14 : Synthèse des caractéristiques d'irradiation des surfaces 9 à 12 réalisées sur un échantillon du lot TFMGL.*

Les tests d'irradiation ont été étendus à des surfaces d'une taille d'un centimètre de côté. Le réglage des défauts d'alignement a permis d'obtenir des surfaces de 1 cm<sup>2</sup> homogène sur l'ensemble de la zone irradiée.

## II. 2. TESTS ENVISAGÉS

L'ensemble des types de structurations générées dans la partie précédente sont à prendre en considération pour les tests de caractérisations des propriétés surfaciques. L'une ou l'autre peut être plus adaptée en fonction du type d'application visée.

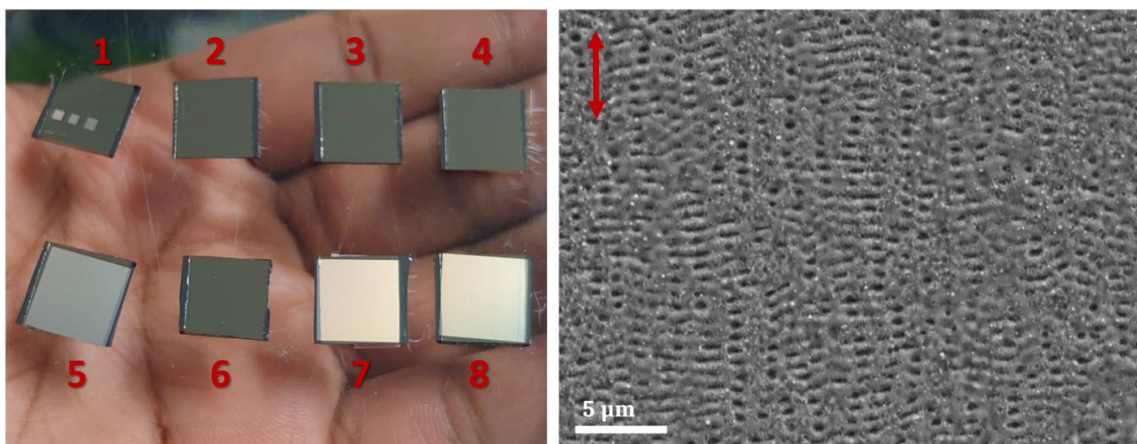
Pour la réalisation de tests de biocompatibilité et de comportement bioactif, des structures de type LSFL ont été d'abord sélectionnées pour effectuer ces caractérisations. En effet les grooves sont de très larges structures pouvant ne pas être adaptées à des applications bactéricides ou virucides. La taille des cellules bactériennes varie entre 500 nm et 5  $\mu\text{m}$  alors que celle des virus



de 20 à 300 nm. Ces espèces à repousser peuvent ainsi se faufiler entre les structurations, ce qui ne semble donc pas idéal.

Il est tout de même important de noter que les structurations peuvent agir de façon combinée contre les bactéries. Les modes d'actions stériques et électrostatiques combinés à l'influence de la mouillabilité sont bien connus [150, 151]. En revanche, d'autres types de surfaces mécano-bactéricides peuvent jouer un rôle déterminant sur l'action biocide d'un matériau. C'est le cas si la surface présente une forte concentration de structures, de dimensions inférieures à celles de l'espèce à repousser, et ayant un fort rapport de taille hauteur / largeur [17, 88, 99, 152, 153]. L'action mécano-bactéricide peut soit distordre la membrane de la cellule bactérienne conduisant à sa destruction, soit la couper. De ce fait, la taille, la périodicité, la densité, la rigidité et l'élasticité des structurations sont des paramètres clés impactant directement cette action [88]. Ces structures peuvent également affecter, sans les détruire, la mobilité des cellules bactériennes [154].

Outre l'effet de la mouillabilité pris en compte, il est globalement admis que les bactéries apprécient moins un milieu désordonné qu'un milieu parfaitement organisé. C'est pourquoi les LSFL que nous avons sélectionnés pour réaliser les tests de biocompatibilité et de comportement bioactif ne sont pas les plus réguliers que nous puissions obtenir. La **Figure 100** présente les échantillons du lot TFMG2 qui seront utilisés par la suite pour ces tests. L'échantillon 1 a servi de paramétrage alors que les échantillons 2, 3 et 4 serviront de témoins sans irradiations. Enfin les échantillons 5, 7 et 8 ont été irradiés avec une fluence de  $0,1 \text{ J/cm}^2$  avec un espacement de  $8 \mu\text{m}$  entre chaque tir laser. La taille de la zone d'irradiation sur chacun de ces échantillons est de  $9,6 \text{ mm}$  pour une durée d'irradiation d'environ 26 minutes. En plus des LSFL formés par l'irradiation, l'image SEM de la **Figure 100** révèle la présence de HSFL légers s'orientant perpendiculairement aux LSFL. L'ensemble donne un mélange de structures assez hétérogènes. Ces trois échantillons seront testés avec les échantillons témoins pour des tests de biocompatibilité dans un premier temps. D'autres échantillons identiques seront ensuite réalisés pour les tests de bioactivité.



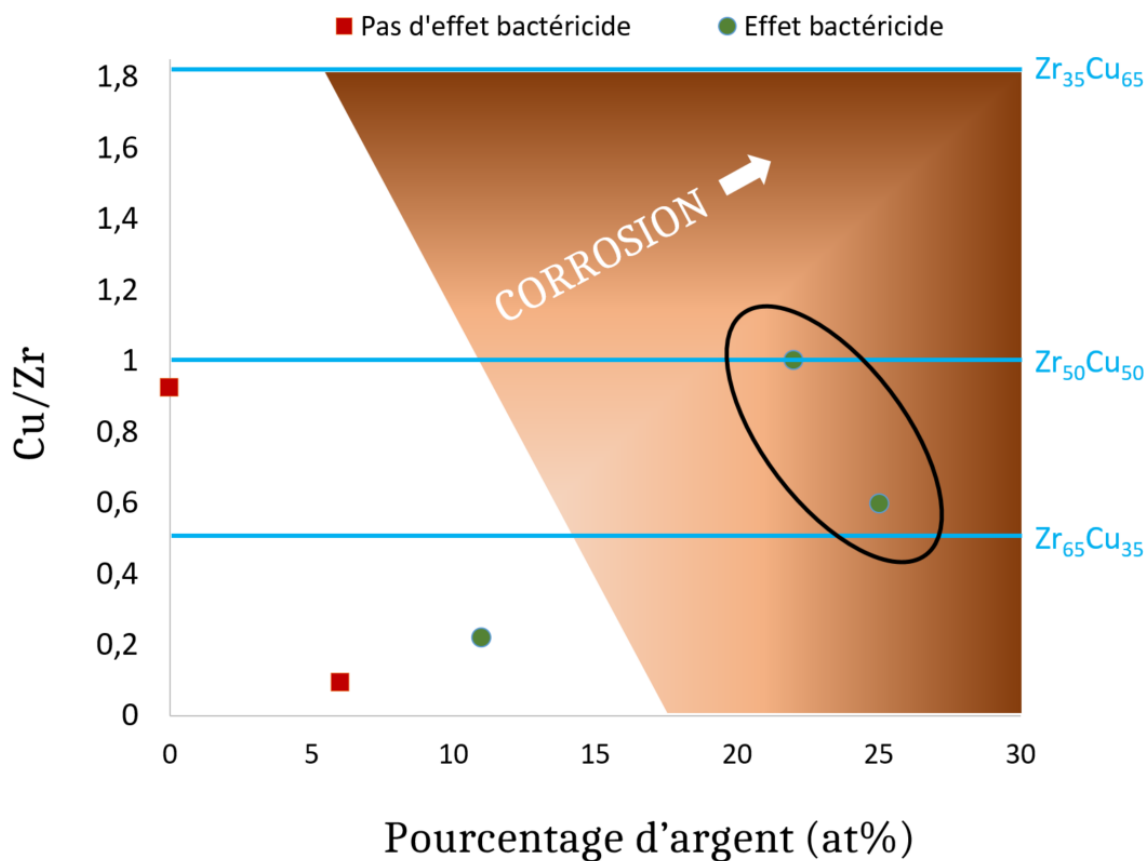
*Figure 100 : Photo des échantillons du lot TFMG2 irradiés ou non qui seront utilisés pour les tests de biocompatibilité. Image SEM des structurations créées par irradiation laser des échantillons 5, 7 et 8.*



### III. PERSPECTIVES APPLICATIVES

En plus des effets topographiques, les effets chimiques ont un rôle à jouer dans l'action bioactive des matériaux. C'est pourquoi d'autres compositions de films minces de verres métalliques contenant des éléments naturellement bactéricides peuvent être envisagés pour l'amélioration des propriétés biologiques.

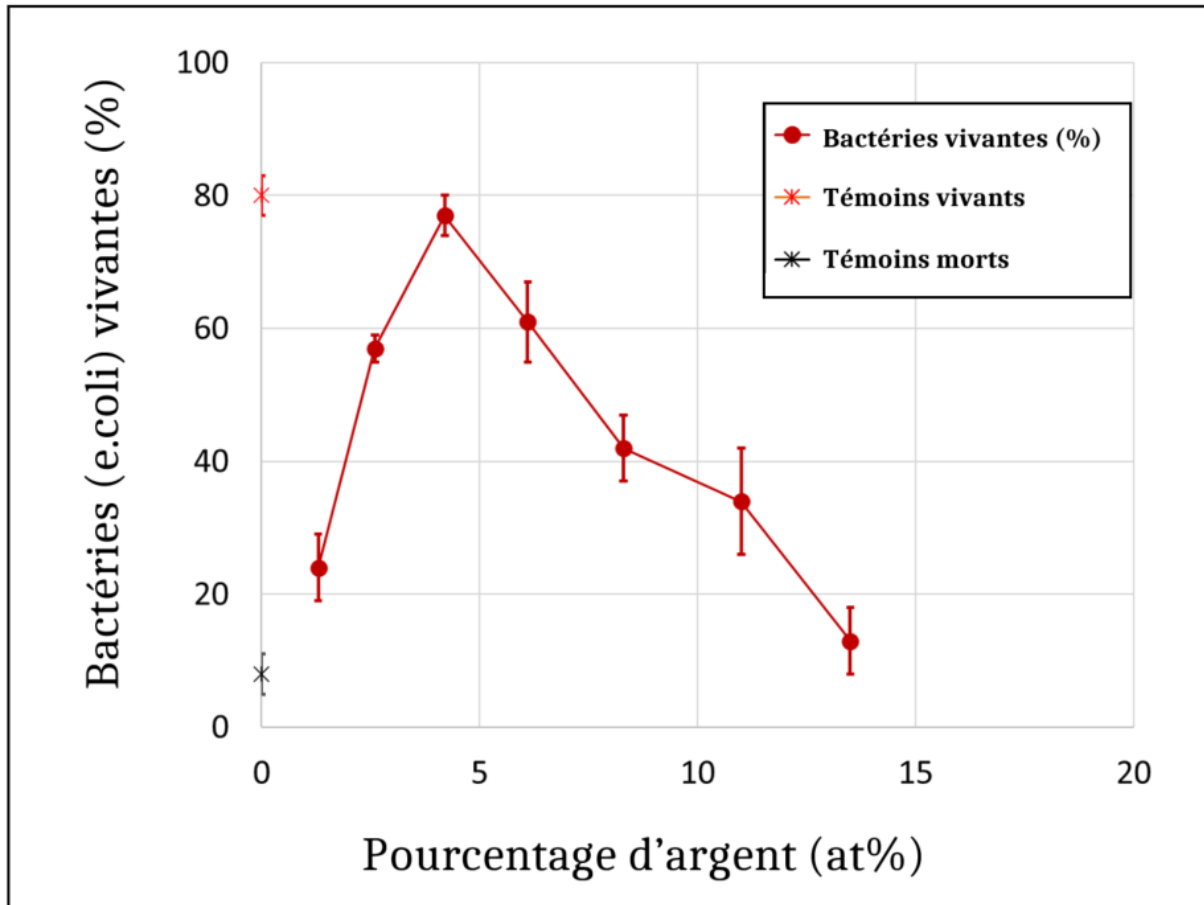
Dans notre cas, nous nous sommes intéressés au système Zr-Cu-Ag, l'argent étant connu pour ses propriétés antimicrobiennes, germicides et bactéricides. Les tests de screening pour différentes compositions du système Zr-Cu-Ag ont permis de mettre en évidence des effets bactéricides ou non de certaines compositions, comme il est possible d'observer sur le graphe en [Figure 101](#). Trois compositions se sont dégagées, une à très faible teneur en cuivre et deux autres faisant partie de nos compositions de verres métalliques principales ( $Zr_{65}Cu_{35}$  et  $Zr_{50}Cu_{50}$ ) avec un pourcentage relatif d'argent proche de 25 at%.



*Figure 101 : Graphe présentant les compositions Zr-Cu-Ag ayant des effets bactéricides et une forte aptitude à la corrosion en fonction du pourcentage d'argent inclus dans la composition.*

Le pourcentage d'argent joue également sur les propriétés mécaniques des films et sur leur aptitude à la corrosion. En l'occurrence, les films dont il s'agit se corrodent facilement. Le

système  $Zr_{65}Cu_{35}$  semble posséder une gamme plus large (pour les faibles pourcentages d'argent) où les films sont moins sensibles à la corrosion. L'étude plus détaillée du comportement bactéricide de ces films non irradiés en fonction du pourcentage d'argent est présentée en [Figure 102 \[155\]](#).



[Figure 102](#) : Graphe présentant le pourcentage de bactéries (*e. coli*) vivantes pour les échantillons non irradiés  $Zr_{65}Cu_{35}$  en fonction du pourcentage d'argent entrant dans la composition des films (adapté de [155]).

Pour des pourcentages d'argent variant entre 2 et 4 %, le nombre de bactéries vivantes augmente. Après ce seuil, leur nombre diminue jusqu'à un peu moins de 15 % d'argent. Cependant, pour un seuil d'argent supérieur à 10 % l'aptitude à la corrosion de ces films est augmentée [155]. Des compositions incluant une teneur d'argent comprise entre 4 et 10 % ou égale à 2 % peuvent s'avérer intéressantes pour le potentiel bactéricide des films sans irradiation. Un effet biostatique pourrait également être recherché afin de ne pas complètement tuer les bactéries (cela pouvant être également néfaste pour les cellules saines), mais éviter leur prolifération. Le film possédant 4 % d'argent semble être globalement non bactéricide mais peut se révéler intéressant pour l'étude de l'effet des texturations sur le comportement bioactif des échantillons.

Il est à noter qu'à la fois, les propriétés antibactériennes, les propriétés mécaniques et l'aptitude à la corrosion des films de Zr-Cu-Ag sont toutes à prendre en considération. La combinaison

adéquate de ces trois principales propriétés est nécessaire afin de fabriquer un film résistant et mécaniquement et à la corrosion (dans le temps et dans son milieu), et ayant des propriétés bactéricides [155, 156].

Enfin, une dernière composition de verre métallique à base de zirconium, très stable en termes de structure amorphe, a été considérée pour la réalisation de tests mécaniques (résistance à la corrosion dans différents milieux et résistance à l'érosion). Il s'agit de la composition  $Zr_{52,5}Al_{10}Cu_{27}Ni_8Ti_{2,5}$ . Les tests mécaniques décrits dans le Chapitre 2 seront réalisés prochainement par des collaborateurs externes en utilisant des échantillons texturés et non irradiés. Les substrats de dépôt ont été adaptés en fonction de l'application visée.

---

## IV. CONCLUSION

---

Ce Chapitre 6 a présenté les résultats de tests préliminaires de caractérisation, notamment des tests d'évaluation de la mouillabilité à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique ainsi que des tests de bioactivité. Ces tests ont été menés sur des films de composition  $Zr_{50}Cu_{50}$  dont les résultats d'irradiation s'étaient révélés inhomogènes sur la surface irradiée par laser à impulsions femtosecondes. Les premiers défauts de réglage optique, ayant été solutionnés, d'autres échantillons ont été irradiés en vue de renouveler ces caractérisations et d'en effectuer de nouvelles.

De nouvelles compositions sont envisagées pour la poursuite des différents tests. D'autres structurations que les classiques LSFL, HSFL et grooves pourront également être considérées. En effet, les nanopuits créés par laser, explicités au Chapitre 4, pourraient être générés sur de larges surfaces afin de contrôler d'éventuels changements de comportement mécanique ou de mouillabilité. Il serait également intéressant de vérifier la possibilité de stockage d'espèces chimiquement actives dans ces nanopuits et, le cas échéant, de contrôler la cinétique de relargage de ces espèces.

---

---

## **Conclusion générale**

---

---

Les couches minces de verre métallique à base de zirconium et de cuivre constituent des matériaux innovants pour nombre d'applications. Le caractère biocompatible et les propriétés mécaniques intéressantes du zirconium, couplées aux propriétés bactéricides du cuivre, font de ces films minces des candidats idéaux pour l'amélioration des propriétés des matériaux sur lesquels ils sont déposés.

L'objectif de ces travaux était de travailler avec ces verres métalliques sous forme de couches minces et de les fonctionnaliser par traitement laser ultracourt. Ce procédé de fonctionnalisation, en une étape et reproductible, présente de nombreux avantages tels que la diversité des texturations de surface générées et la préservation de l'intégrité du matériau en profondeur. Cependant, les interactions de ce type de laser avec les verres métalliques restent encore peu étudiées alors qu'elles présentent des spécificités les distinguant des interactions laser – métaux cristallisés. Là se révélait tout le challenge de cette thèse.

Notre démarche d'expérimentation a d'abord été de tester le plus possible de conditions d'irradiations afin d'explorer le plus grand nombre de texturations qu'il est possible de générer et de comprendre les mécanismes rentrant en jeu. Après cela, les conditions ont été affinées, et des irradiations spécifiques ont été menées.

Les expériences de texturation des couches minces de verre métallique du système Zr-Cu ont révélé de nombreux résultats. Ces travaux de recherche ont été répertoriés en trois catégories :

1. Les résultats traitant de l'influence de la morphologie des échantillons sur les résultats d'irradiation (Chapitre 3)
2. Les résultats de l'irradiation laser en régime peu ablatif (Chapitre 4)
3. Les résultats de l'irradiation laser en régime ablatif (Chapitre 5)

Dans le Chapitre 3, traitant de l'influence de la morphologie initiale des échantillons, deux types d'échantillons ont été utilisés pour les caractérisations : un massif et des couches minces déposées avec deux aspects morphologiques. Ces irradiations ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les irradiations du massif ont révélé l'apparition de LSFL très réguliers avec peu de bifurcations, confirmant les résultats observés dans l'état de l'art. Le polissage préalable à l'irradiation était non parfait, bien que, de très bonne qualité avec des valeurs de rugosité moyenne quadratique oscillant autour de 4 nm. Ce polissage semble moins affecter les résultats d'irradiations que les défauts linéaires présents sur les métaux cristallisés tels que les joints de grains ou les dislocations.
- Les irradiations sur les couches minces ont été faites sur deux échantillons qui présentaient une morphologie colonnaire typique de ceux observables avec des dépôts réalisés par co-pulvérisation magnétron. Deux profils de rugosités ont été observés par microscopies SEM et AFM, avec des petites colonnes régulièrement distribuées (échantillon TFMG1) et des



colonnes plus grossières avec de larges disparités de taille (échantillon TFMG2). Ces deux profils présentaient tout deux des valeurs moyennes de rugosité quadratique inférieures à 2 nm. Ces deux échantillons ont montré des réponses différentes en termes d'absorption, marquées par des variations de fluences seuils de dommage et d'indices optiques. L'évolution de l'apparition des structures en fonction du nombre de tirs à fluence égale est la même pour les deux échantillons mais la dynamique est retardée pour l'échantillon TFMG2. En régime ablatif les différences de mécanismes sont moindres en comparaison des régimes de fluences faibles.

Le Chapitre 4 a présenté les résultats d'irradiation de l'échantillon TFMG1 en régime peu ablatif. Ces irradiations ont abouti sur les conclusions suivantes :

- L'irradiation induit un phénomène de cavitation dans le matériau. Cela a été confirmé par les expériences laser couplée à une simulation de dynamique moléculaire.
- La morphologie colonnaire des films permet la génération de nanopuits de dimensions d'environ 20 nm. Ces nanopuits résultent de la présence de bulles de cavitation en sous surface du matériau et débouchant dans l'interstice des colonnes du film, ce qui leur offre une morphologie singulière.
- Ces nanopuits ont une forte concentration en surface, contrôlable par le nombre de tirs lasers et par la morphologie initiale du film.
- Une mise en forme temporelle d'impulsion permet de générer une double morphologie constituée de nanopuits et de HSFL.
- L'irradiation laser a favorisé une oxydation préférentielle du zirconium en zircone monoclinique en surface et autour des nanopuits ; et possiblement des phénomènes de diffusion du cuivre.

Les résultats du Chapitre 4 montrent un procédé complet de génération de nanopuits, allant de la fabrication des couches minces de verre métallique à leur irradiation, en maîtrisant l'ensemble des étapes. Cela ouvre la voie à de nombreuses possibilités applicatives comme le stockage d'espèces actives ou la modification de la mouillabilité et des propriétés mécaniques des films.

Les résultats des irradiations en régime ablatif de différents alliages binaires amorphes et cristallisés ont été présentés dans le Chapitre 5. Ces alliages contenaient tous un élément métallique ayant une forte affinité à l'oxydation et un métal plus noble. Les résultats d'irradiations ont amené les conclusions listées ci-dessous :

- Des LSFL sont générés sur l'ensemble des compositions ( $Zr_{50}Cu_{50}$ ,  $Ti_{50}Cu_{50}$ ,  $Zr_{67}Ag_{33}$  et  $Zr_{50}Au_{50}$ ) avec des aspects différents mais des périodicités proches avoisinant 600 nm.

- L'irradiation laser en régime ablatif de l'échantillon  $Zr_{50}Cu_{50}$  a généré de l'oxydation préférentielle du zirconium en zircone monoclinique et de la ségrégation de particules de cuivre d'une taille d'environ 50 nm en surface.
- L'irradiation en régime ablatif des autres alliages amorphe et cristallisés a révélé de probables phénomènes d'oxydation préférentielle et de ségrégation, mais d'autres analyses doivent être menées pour confirmer cela.

Les résultats de ce Chapitre 5 sont également très prometteurs pour différents secteurs d'application. Les particules de cuivre ségrégées en surface pourraient offrir un comportement antibactérien au film, couplé à une modification de la mouillabilité par la texturation de surface.

En tant que dernier chapitre de ce manuscrit, le Chapitre 6 a présenté des tests préliminaires d'évaluation des performances d'échantillons de couches minces de verre métallique Zr-Cu irradiées présentant des LSFL. Leur comportement de mouillabilité a été testé à l'échelle macroscopique avec le dépôt d'une gouttelette d'eau en surface des échantillons et à l'échelle microscopique par observation, sous SEM environnemental en mode hydraté, des modes de nucléations et d'étalement de microgouttelettes d'eau. Des tests de screening de comportement bactéricide face à la bactérie *E. coli* ont également été menés sur quatre échantillons de Zr-Cu (deux texturés avec des LSFL et deux non irradiés). L'ensemble des tests préliminaires ont abouti aux conclusions suivantes :

- Les échantillons de Zr-Cu texturés ont révélé un comportement plus hydrophobe à l'échelle macroscopique que ceux non irradiés.
- Les microgouttelettes d'eau se forment et croissent autour de la surface irradiée sous SEM environnemental. Une zone sans LSFL et sans microgouttelettes d'environ 25  $\mu\text{m}$  est présente autour de la zone irradiée, révélant de possibles modifications chimiques générées par l'irradiation laser dans cette zone.
- Les microgouttelettes d'eau générées sur les LSFL par un fort taux d'humidité dans le SEM s'allongent dans la direction de ces structures.
- Les couches minces de Zr-Cu non texturées ne présentent pas de comportement bactéricide.
- Les couches minces de Zr-Cu texturées avec des LSFL montrent un comportement encore moins bactéricide que les échantillons non irradiés, possiblement à cause du caractère plus hydrophobe de ces films.

Les principaux objectifs fixés au début de cette thèse sont remplis. Il est possible de générer à la fois des modifications topographiques et structurales dans les couches minces de verre métallique avec : soit un couplage de nanopuits (et HSFL) et de cristaux de zircone monoclinique, soit une alliance LSFL, zircone monoclinique et particules de cuivre en surface. Cependant de nombreuses questions persistent, notamment concernant les mécanismes alloués aux phénomènes

de ségrégation chimique et d'oxydation préférentielle. Des solutions sont envisagées pour répondre à ces questions :

- Réaliser des expériences d'irradiation sous vide et sous atmosphères contrôlées afin de voir l'influence d'une oxydation préférentielle sur la ségrégation de cuivre
- Réaliser des simulations avec un régime plus ablatif pour comprendre les mécanismes résultants de cette irradiation ainsi que les caractéristiques du matériau irradié (viscosité, température, pression, etc.). Une thèse sur la simulation d'irradiations de ces matériaux est réalisée en parallèle

Il reste enfin à évaluer les performances des échantillons irradiés par rapport à ceux non texturés. Les résultats des tests préliminaires du Chapitre 6 sont prometteurs pour la suite car ils montrent des changements intéressants de mouillabilité à l'échelle macroscopique et des modes de nucléation spécifiques lorsque les films sont irradiés avec des LSFL. Toutefois, ces tests doivent être refaits sur des surfaces plus homogènes présentant des texturations, et étendus à d'autres compositions de verres métalliques intéressantes. Le système Zr-Cu-Ag est un exemple de verre métallique prometteur pour des applications antibactériennes, notamment pour leurs propriétés physicochimiques et mécaniques durables [155, 157]. D'autres systèmes encore pourraient ouvrir la voie vers d'autres types d'applications. C'est le cas du système de verre métallique Zr-Cu-Ti qui peut servir, en tant que dépôt, de matériau d'encapsulation appliqués à des cellules solaires organiques flexibles. Ce système présente une excellente résistance à la corrosion notamment car le titane, présent dans la composition, réfère l'oxydation du zirconium et améliore la stabilité structurale du film. De plus, les films du système Zr-Cu-Ti présente une limite d'élasticité accrue par rapport aux couches minces de verre métallique binaire du système Zr-Cu [158].

Tous les types de structures (HSFL, LSFL, nanopuits, grooves) peuvent être envisagées pour moduler le comportement de mouillabilité, les propriétés mécaniques et les comportements biocompatible et bioactifs des films texturés. L'idéal serait de combiner les propriétés qu'offrent certaines compositions à l'action d'une texturation en surface générée et contrôlée par laser afin de cibler certains domaines. Plusieurs associations de compositions et de texturations peuvent être imaginées et testées. Par exemple des verres métalliques massifs du système Zr-Cu-Ni-Ti-Al, texturés par LIPSS et micro-trous, ont récemment montrés une réduction de l'adhésion de bactéries *E. coli* par rapport à un échantillon non irradié [159]. Cela fonctionne pour cette bactérie spécifique mais ces surfaces ne sont pas « universelles ». Le point fort du procédé d'irradiation laser à impulsions femtoseconde est qu'il est flexible et qu'ainsi il peut être adapté au matériau. La diversité des structurations de surfaces envisageables est large tout comme les compositions de verres métalliques, ce qui offre un large choix d'applications concernées par les verres métalliques, les texturations laser et la combinaison des deux.

Qui sait ? Un jour peut-être, une prothèse de hanche sera recouverte d'une couche mince de verre métallique biocompatible, texturée de nanopuits par laser, contenant des antibiotiques qu'ils libéreront localement dans le corps après implantation de façon contrôlée. Cela reste une

des possibilités applicatives de nos matériaux texturés. Il reste toutefois beaucoup à faire pour comprendre et maîtriser parfaitement l'ensemble du procédé, allant de la composition des verres métalliques au dispositif d'irradiation de larges surfaces dans une durée raisonnable.

---

---

## **Annexe – Analyses d'images**

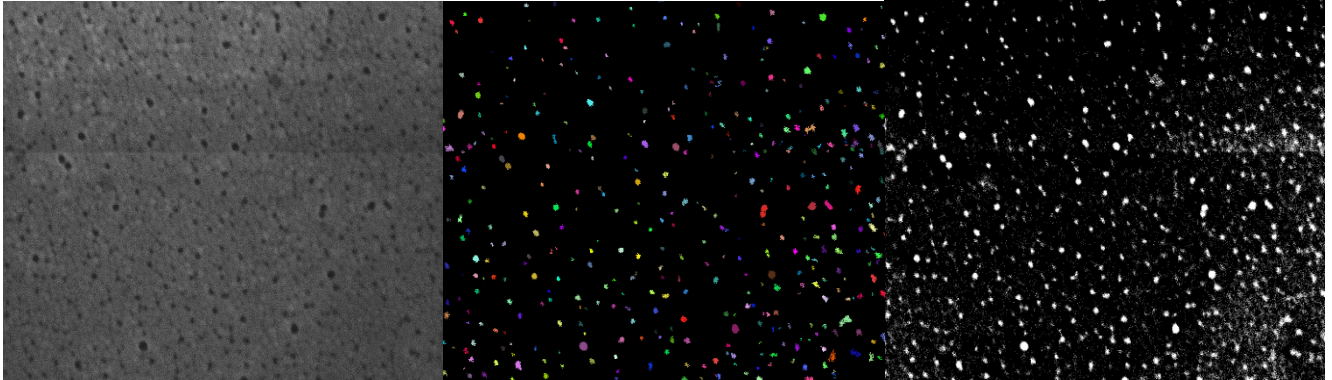
---

---

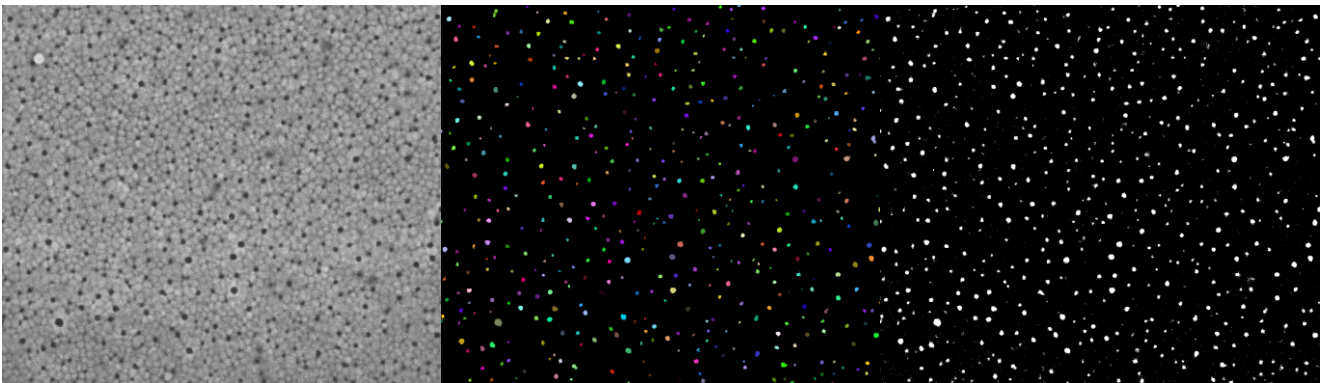


*Image SEM (étape 1) / Sélection des groupes de pixels (étape 3) / Image binaire (étape 2)*

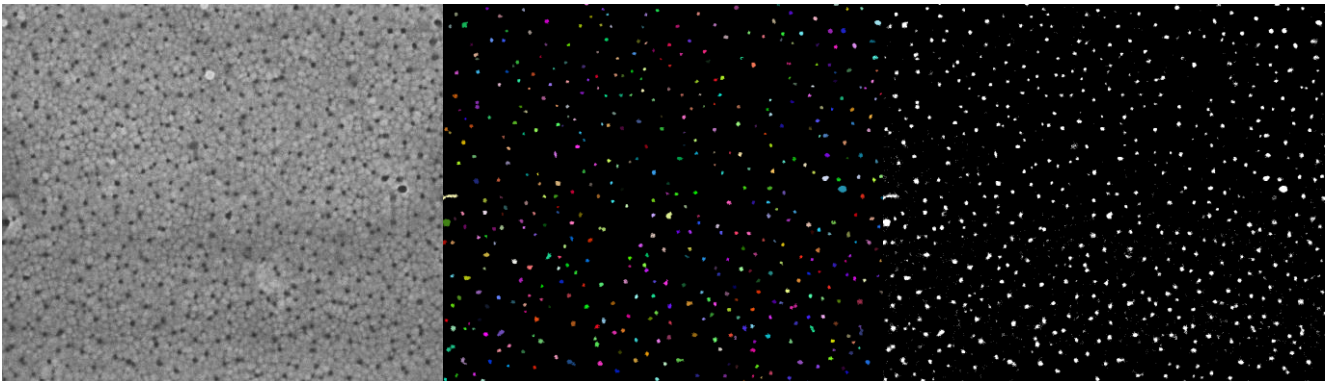
N=1



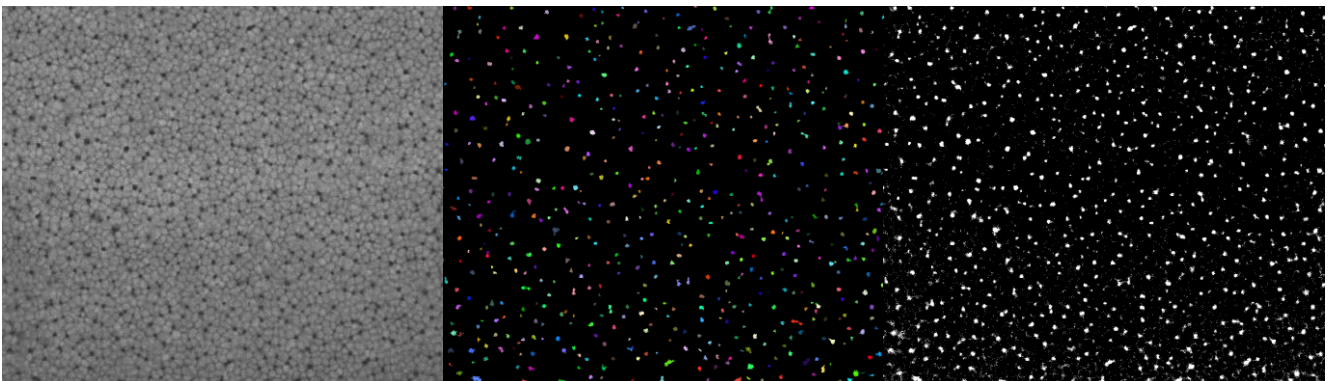
N=2



N=3

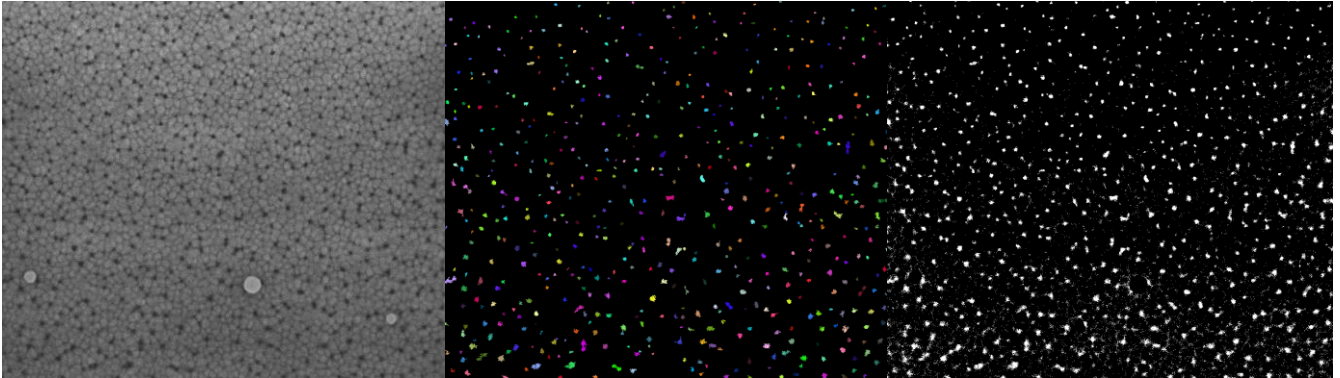


N=4

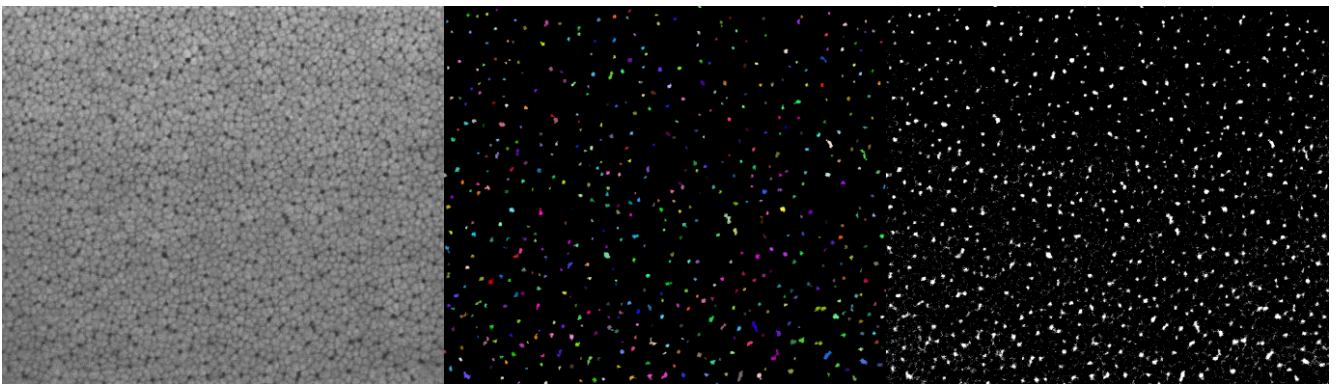


*Image SEM (étape 1) / Sélection des groupes de pixels (étape 3) / Image binaire (étape 2)*

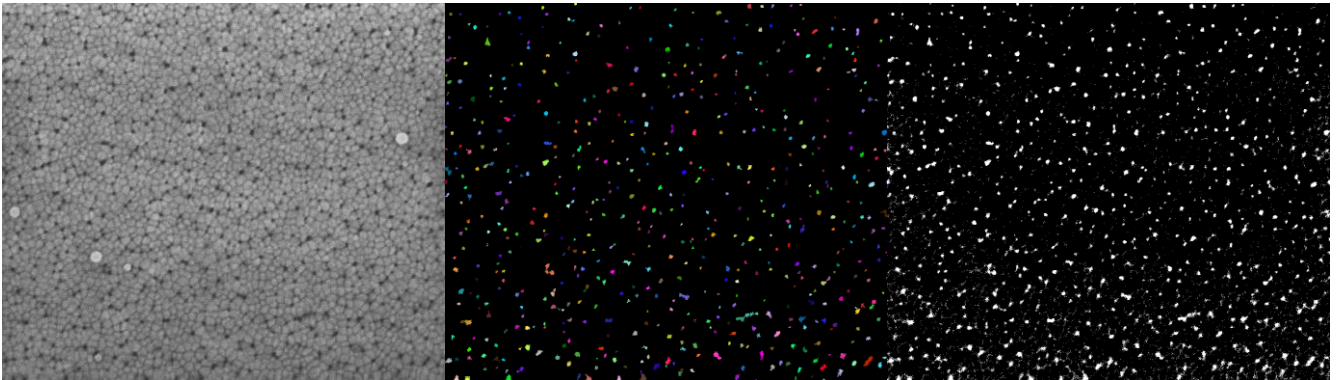
N=5



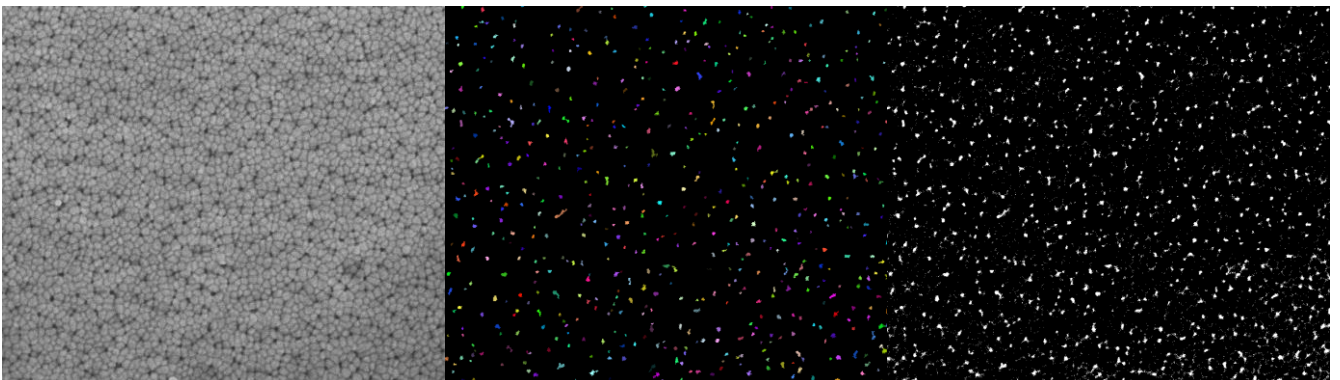
N=10



N=20



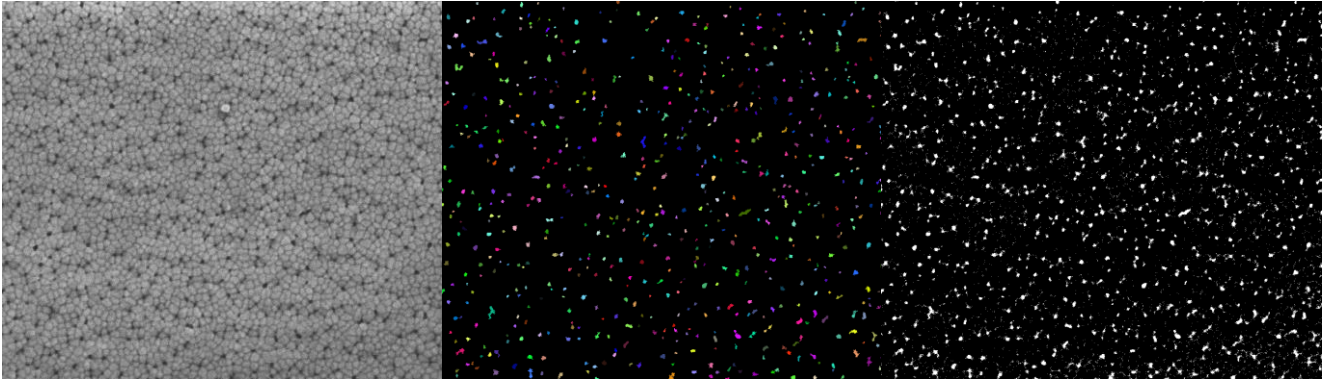
N=30



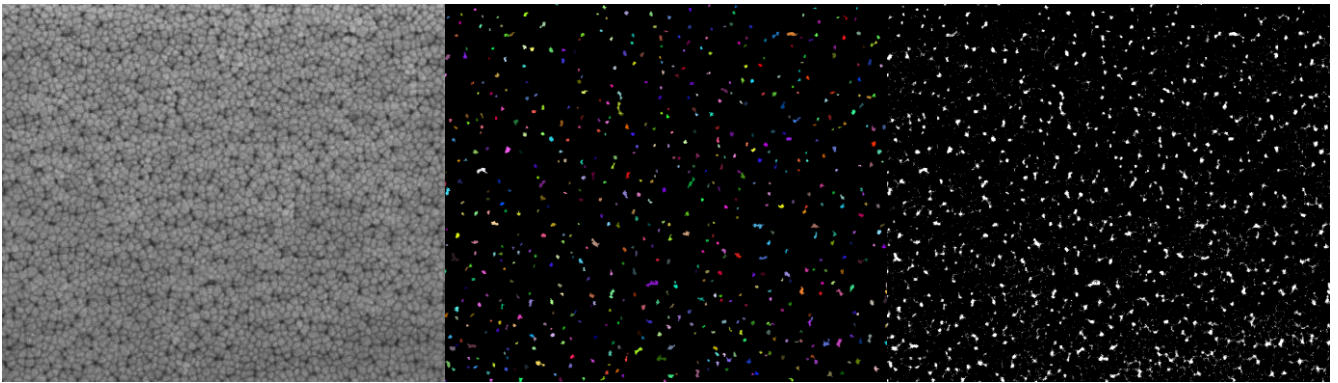


*Image SEM (étape 1) / Sélection des groupes de pixels (étape 3) / Image binaire (étape 2)*

N=40



N=50



# LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

## FIGURES

Figure 1 : Vue 2D de la structure d'un cristal (a) et d'un amorphe (b). .....	6
Figure 2 : a) Variation du volume spécifique en fonction de la température. b) : variation de la viscosité en fonction de la température pour des matériaux cristallisés et vitreux (adapté de [4, 5]). .....	7
Figure 3 : Allure de courbe DSC d'un verre métallique. ....	9
Figure 4 : Principales possibilités de modifications d'allures des courbes DSC. ....	10
Figure 5 : Exemples de formes de verres métalliques massifs [1, 3]. ....	11
Figure 6 : Schéma simplifié illustrant une technique de dépôt par pulvérisation cathodique. ....	12
Figure 7 : Diagramme des zones de différentes morphologies obtenues par PVD en fonction de la pression d'argon et de la température du substrat ; schéma représentant deux exemples de dépôt à deux pressions d'argons différentes (les flèches vertes représentant le libre parcours moyen des atomes arrachés de la cible et les points violets les atomes ionisés d'argons dans le plasma) (adapté de [19, 20]). ....	13
Figure 8 : Allure de courbes contraintes – déformations de différents matériaux. ....	16
Figure 9 : a) illustration du processus de fracture d'un verre métallique sous compression. Photo d'une fracture type d'un verre métallique b) sous compression c) sous tension [26]. ....	16
Figure 10 : Courbes contraintes-déformations d'un verre métallique à plusieurs températures. ....	17
Figure 11 : Photographies SEM de coupes transversales de dépôts de verres métalliques Zr-Cu présentant diverses compositions [9]. ....	18
Figure 12 : Exemples d'applications de verres métalliques massifs (adapté de [1, 21, 28]). ....	19
Figure 13 : a) Surface et b) Vue en coupe d'un verre métallique massif poreux (adapté de [28]). ....	20
Figure 14 : Tuyaux en aluminium revêtus d'un dépôt de verre métallique (avant ou sans polissage) ....	20
Figure 15 : Diffractogramme rayons X obtenus après analyses sur des films minces de verres métalliques Zr-Cu de différentes compositions (adapté de [17]). ....	22
Figure 16 : Configuration 3D d'un verre métallique massif $Zr_{54}Cu_{46}$ obtenue par dynamique moléculaire [1]. ....	23
Figure 17 : Schéma traduisant le fonctionnement d'un oscillateur laser femtoseconde. ....	26
Figure 18 : Schéma simplifié du système laser femtoseconde complet, composé d'un oscillateur, d'un émetteur, d'un amplificateur (type CPA) et d'un compresseur. ....	26
Figure 19 : a) Évolution des mécanismes conduisant à de l'ablation laser en fonction de la fluence d'irradiation. b) Simulation de dynamique moléculaire illustrant l'évolution de la surface d'un matériau irradié par laser ultracourt (adapté de [37, 46]). ....	28

Figure 20 : Principales catégories de LIPSS générés par irradiation laser ultracourt sur un métal. ....	29
Figure 21 : Images SEM de LIPSS-2D générés par irradiation laser ultracourt d'acier inoxydable avec deux configurations de mise en forme temporelle de faisceau mettant en jeu des polarisations linéaires croisées et circulaires (adapté de [50]). .....	31
Figure 22 : Nanostructures hexagonales obtenues sur du Nickel par irradiation laser femtoseconde en doubles impulsions avec des polarisations croisées séparées d'un délai $\Delta t$ . Les flèches blanches représentent les directions des polarisations du champ électrique (adapté de [63]). .....	32
Figure 23 : Figures SEM montrant l'aspect de LSFL obtenus après irradiation par laser femtoseconde d'un métal cristallisé et d'un verre métallique massif. ....	33
Figure 24 : Principaux LIPSS obtenus dans la littérature dans des études concernant l'irradiation par laser de verres métalliques massifs (adapté de [10, 70, 71, 73, 74]). .....	33
Figure 25 : Types de défauts ponctuels et linéaires pouvant être générés dans un métal cristallin par irradiation laser. ....	34
Figure 26 : Schéma illustrant les principales modifications structurales pouvant être générées à la surface d'un verre métallique irradié par laser femtoseconde. ....	35
Figure 27 : Techniques permettant de texturer la surface de matériaux, accompagnées de leurs spécificités. ....	36
Figure 28 : Principales propriétés modulables grâce à la texturation de matériaux. Chaque catégorie de matériau est associée à une couleur renvoyant aux propriétés concernées. ....	38
Figure 29 : Images de a) microscopie optique b) c) microscopie électronique à balayage d'une couche mince de verre métallique de composition $Zr_{35}Cu_{65}$ oxydée en surface. ....	39
Figure 30 : Schéma du montage expérimental en impulsions simples ; FS représente le laser femtoseconde, M un miroir, $\lambda/2$ une lame demi-onde, P un polariseur, L une lentille de 25 cm de focale et E l'échantillon. ....	45
Figure 31 : Schéma du montage expérimental de petites surfaces irradiées en impulsions simples ; FS représente le laser femtoseconde, M un miroir, $\lambda/2$ une lame demi-onde, P un polariseur, S le scanner et E l'échantillon. ....	46
Figure 32 : Distribution radiale de la fluence. $F_c$ représente la fluence pic (fluence crête ou fluence maximale), $F_{seuil}$ représente la fluence seuil de dommage, $\omega_o$ représente le rayon du spot laser et $r_{seuil}$ représente le rayon de la zone de dommage, $e$ représente la constante d'Euler. Le rayon $\omega_o$ correspond à une fluence égale à $F_c/e^2$ . ....	48
Figure 33 : Évolution du diamètre de la zone de dommage obtenue après irradiation à un tir laser de deux matériaux distincts à différentes énergies. ....	49



Figure 34 : Schéma du montage expérimental d'impacts réalisés en doubles impulsions avec mise en forme temporelle ; FS représente le laser femtoseconde, M un miroir, LS une lame séparatrice, $\lambda/2$ une lame demi-onde, P un polariseur, L une lentille de distance focale égale à 25 cm et E l'échantillon. ....	51
Figure 35 : Schéma du montage expérimental d'impacts réalisés en impulsions simples sous atmosphères contrôlées ; FS représente le laser femtoseconde, M un miroir, LS une lame séparatrice, $\lambda/2$ une lame demi-onde, P un polariseur, L une lentille de distance focale égale à 30 cm, VC la chambre à vide et E l'échantillon.....	52
Figure 36 : Images SEM d'un échantillon oxydé de couche mince de verre métallique de composition $Zr_{35}Cu_{65}$ avant et après irradiation par laser femtoseconde.....	54
Figure 37 : Images STEM a) HAADF et b) BF d'une lame FIB contenant une couche mince de verre métallique déposée sur un substrat de silicium (100). Les clichés montrent les colonnes d'atomes de silicium contenu dans le substrat. ....	56
Figure 38 : Schéma de la poire d'interaction entre le faisceau incident d'électrons générés dans un TEM et la surface de l'échantillon. ....	57
Figure 39 : a) Images SEM de structurations obtenues après irradiation par laser femtoseconde en doubles impulsions d'un verre métallique massif ; les flèches rouges représentent les directions des polarisations du champ électrique. b) Transformée de Fourier 2D de l'image SEM présentée en a. c) Tracé du profil en pointillés blancs de la transformée de Fourier 2D en b. ....	60
Figure 40 : a) Image STEM HAADF représentant des colonnes d'atomes de silicium du substrat de dépôt des verres métalliques. b) Transformée de Fourier 2D de l'image STEM présentée en a. c) Représentation en 2D de la structure Si (100) à l'aide du logiciel Vesta. ....	60
Figure 41 : a) Image SEM d'une zone irradiée d'une couche mince de verre métallique Zr-Cu. b) Seuillage binaire de la photo présentée en a. c) Sélection d'une taille minimale de groupes de pixels blancs. ....	61
Figure 42 : Schéma de principe de réalisation des différents tests de propriétés .....	64
Figure 43 : a) Photo de l'échantillon de verre métallique massif BMG. b) Cartographie d'images et c) Image de la surface acquise au microscope optique. d) Image SEM de la surface. ....	68
Figure 44 : Évolution de la morphologie des couches minces de Zr-Cu déposées en fonction de la composition et de la pression d'argon.....	69
Figure 45 : a) Images SEM et b) AFM de la surface de l'échantillon TFMG1. c) profil de distribution de rugosités de la ligne blanche visible sur l'image b. d) Images SEM et e) AFM de la surface de l'échantillon TFMG2. f) profil de distribution de rugosités de la ligne blanche visible sur l'image e. ....	70
Figure 46 : Évolution de la réflectivité et de la résistivité des couches minces de Zr-Cu déposées sous deux pressions d'argon en fonction de leur composition. ....	71

Figure 47 : Matrice d'impacts réalisée par irradiations du verre métallique BMG en faisant varier la fluence d'irradiation laser et le nombre d'impulsions.....	73
Figure 48 : Images SEM des impacts obtenus par irradiation du verre métallique BMG en monoimpact à différentes fluences : a) 0,05 J/cm <sup>2</sup> ; b) 0,08 J/cm <sup>2</sup> et c) 0,16 J/cm <sup>2</sup> . Les images b, d et f présentent des zooms respectifs des impacts des figures a, c et e. La polarisation du champ électrique est représentée par une flèche rouge.....	74
Figure 49 : a) Images SEM et AFM de LSFL obtenus après irradiation dynamique par laser femtoseconde d'un verre métallique massif de composition Zr <sub>44</sub> Ti <sub>11</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>25</sub> . b) Image SEM et sa projection 3D des LSFL obtenus dans notre étude après irradiation statique du verre métallique BMG. La flèche rouge représente la direction de la polarisation du champ électrique (adapté de [70]).....	74
Figure 50 : Évolution des types de structurations générées en fonction du nombre de tir laser émis sur le verre métallique massif BMG irradié à la fluence 0,16 J/cm <sup>2</sup> . La flèche rouge représente la direction de la polarisation du champ électrique.....	75
Figure 51 : Images SEM présentant l'évolution des structurations générées par irradiations en doubles impulsions avec des polarisations croisées séparées par un délai temporel. Les transformées de Fourier des clichés SEM sont exposées en encadré en bas à droite de chaque photo. Les flèches rouges caractérisent les directions de polarisation des impulsions. ....	76
Figure 52 : Bilan des types de structures créées après irradiation par laser femtoseconde du verre métallique massif BMG. ....	77
Figure 53 : Évolution du diamètre au carré de l'impact formé par irradiation avec un tir laser en fonction de l'énergie utilisée. Les images SEM montrent l'aspect de l'impact créé pour les deux échantillons après une irradiation avec une fluence de 0,25 J/cm <sup>2</sup> correspondant à $\ln(E/E_0) = 2$ (avec $E_0 = 1 \mu\text{J}$ ). ....	78
Figure 54 : Images SEM et projections 3D des structures de surface obtenues après irradiation des échantillons TFMG1 et TFMG2 avec une fluence moyenne de 0,12 J/cm <sup>2</sup> et différents nombres d'impulsions. Pour l'échantillon TFMG1, apparaissent successivement des filaments désorganisés induits par spallation (N = 1), des filaments orientés (N = 2), des HSFL parallèles à la polarisation, entrelacés entre des LSFL perpendiculaires à la polarisation (N = 5 et N =15). Pour l'échantillon TFMG2, apparaissent successivement des bulles de cavitation (N = 2), des LSFL (N = 3), des HSFL horizontaux et des LSFL verticaux (N = 4 et N = 15). La flèche rouge représente la polarisation du champ électrique. ....	80
Figure 55 : Images SEM et projections 3D des structures de surface obtenues après irradiation des échantillons TFMG1 et TFMG2 avec une fluence moyenne de 0,08 J/cm <sup>2</sup> et différents nombres d'impulsions. Pour l'échantillon TFMG1, apparaissent successivement des bulles de cavitation (N = 1), des filaments désorganisés (N = 3), des HSFL parallèles à la polarisation, entrelacés entre des LSFL	

perpendiculaires à la polarisation ( $N = 5$  et  $N = 20$ ). Pour l'échantillon TFMG2, apparaissent successivement une surface non texturée ( $N = 4$ ), des effets de spallation ( $N = 20$ ), des HSFL horizontaux et des LSFL verticaux ( $N = 30$  et  $N = 50$ ). La flèche rouge représente la polarisation du champ électrique.

.....	82
Figure 56 : a) Images SEM de la zone de l'échantillon TFMG1 irradiée avec 50 impulsions simples à 0,06 J/cm <sup>2</sup> avec les transformées de Fourier 2D associées. b) Images SEM de la zone de l'échantillon TFMG1 irradiée avec 50 impulsions doubles séparées par 16 ps de délai et avec une fluence totale de 0,06 J/cm <sup>2</sup> ; les transformées de Fourier 2D associées sont également présentées. Les flèches rouges représentent les polarisations du champ électrique. ....	84
Figure 57 : a) Images SEM de la zone de l'échantillon TFMG2 irradiée avec 50 impulsions simples à 0,06 J/cm <sup>2</sup> avec les transformées de Fourier 2D associées. b) Images SEM de la zone de l'échantillon TFMG2 irradiée avec 50 impulsions doubles séparées par 16 ps de délai et avec une fluence totale de 0,06 J/cm <sup>2</sup> ; les transformées de Fourier 2D associées sont également présentées. Les flèches rouges représentent les polarisations du champ électrique. ....	85
Figure 58 : Images SEM de a) la surface et b) la section transversale de la couche mince du verre métallique TFMG1 non irradié et déposé par pulvérisation magnétron. ....	92
Figure 59 : a) b) c) d) Images STEM en mode HAADF avec différents grossissements d'une lame FIB extraite d'une zone non irradiée de l'échantillon TFMG1. d) Image réalisée en haute résolution révélant une absence d'ordre caractéristique d'une structure amorphe. e) Image SEM de la zone non irradiée où la lame FIB a été extraite. ....	92
Figure 60 : a) Images STEM prises en modes BF, HAADF STEM et HR-STEM de la lame FIB extraite d'une zone non irradiée ; une transformée de Fourier 2D réalisée sur la zone encadrée en blanc sur l'image HR-STEM confirme une structure amorphe dans la zone étudiée. b) Cartographies EDS de la zone présentée en image a. ....	94
Figure 61 : Images SEM de l'évolution de la microstructure surfacique de l'échantillon TFMG1 irradié à 0,06 J/cm <sup>2</sup> en fonction du nombre de tirs laser. Les transformées de Fourier 2D de chaque image SEM sont également présentées. La flèche rouge représente la direction de la polarisation du champ électrique. ....	96
Figure 62 : Évolution de la densité des nanopuits et de la distance moyenne entre ces derniers en fonction de l'augmentation du nombre de tirs laser. Les dispersions de mesure sont représentées par la zone colorée autour des points de mesure. ....	97
Figure 63 : a) b) c) d) Images STEM prises en mode HAADF de la lame FIB extraite d'une zone de l'échantillon TFMG1 irradié à 0,06 J/cm <sup>2</sup> avec 50 tirs laser. Ces images montrent des nanopuits en surface de la zone d'irradiation de l'échantillon ; h) montre un nanopuit « ouvert » ; i) montre des rangées de	

colonnes d'atomes, caractéristiques d'une structure cristalline entourant un nanopuit. j) Image SEM de la zone d'extraction de la lame FIB. ....	97
Figure 64 : a) Images STEM acquises en mode BF, HAADF STEM et HR-STEM d'un nanopuit « ouvert » ; une transformée de Fourier 2D de la zone encadrée en blanc sur l'image HR-STEM est également présentée et révèle une structure cristalline. b) Cartographies EDS de la zone présentée sur les images STEM en a.....	99
Figure 65 : a) Cartographie EDS superposant les distributions du zirconium, du cuivre et de l'oxygène. b) Évolution des intensités relatives des pics $K_{\alpha}$ du zirconium et $L_{\alpha}$ du cuivre dans la zone encadrée en blanc visible en a.....	100
Figure 66 : Images STEM acquises en mode BF et cartographies EDS d'une zone contenant un nanopuit « fermé ». ....	100
Figure 67 : Simulations de dynamique moléculaire montrant le développement de nanocavités en sous-surface d'un verre métallique Zr-Cu après irradiation par laser ultracourt avec une seule impulsion et une fluence de $0,06 \text{ J/cm}^2$ . ....	103
Figure 68 : Cartographie de l'évolution de la température autour d'une nanopuit 165 ps après le début de la simulation d'irradiation laser. ....	105
Figure 69 : Cartographie d'évolution de la pression autour d'un nanopuit 165 ps après le début de la simulation d'irradiation laser. ....	105
Figure 70 : Images SEM de l'échantillon TFMG1 irradié par 50 doubles impulsions laser avec des polarisations colinéaires horizontales représentées par des flèches rouges. L'énergie totale utilisée est de $0,06 \text{ J/cm}^2$ . Des transformées de Fourier 2D réalisées sur chaque cliché sont également présentées. ....	107
Figure 71 : a) b) c) d) Images STEM HAADF avec différents grossissements d'une lame FIB extraite d'une zone irradiée sous une fluence de $0,06 \text{ J/cm}^2$ avec 50 doubles impulsions, montrant des HSFL et des nanopuits en sous-surface du film. d) montre des rangées atomiques caractéristiques d'une structure cristalline entourant un nanopuit. e) Image SEM de la zone d'extraction de la lame FIB.....	108
Figure 72 : Images SEM d'un nanopuit obtenu par irradiation laser en doubles impulsions. Cartographie EELS dans la zone de ce nanopuit montrant successivement les distributions de tous les éléments, puis du zirconium, du cuivre et de l'oxygène. ....	108
Figure 73 : Cartographie EDS d'une zone présentant des nanopuits obtenus par irradiation laser en doubles impulsions. Ces cartographies montrent successivement les distributions de tous les éléments, du zirconium, du cuivre et de l'oxygène. ....	109
Figure 74 : Images SEM présentant des irradiations de lignes à une fluence de $0,1 \text{ J/cm}^2$ avec différents taux de recouvrement.....	112

Figure 75 : a) b) Images SEM d'une ligne de LSFL réalisée à partir d'une irradiation par laser femtoseconde de la couche mince de verre métallique TFMG3 avec une fluence de 0,1 J/cm <sup>2</sup> et un taux de recouvrement de 96,6%. c) Projection 3D de l'image SEM zoomée correspondant à l'encadré visible en b. ....	114
Figure 76 : a) Image STEM acquise en mode BF de la lame FIB extraite parallèlement aux LSFL créés par irradiation laser de l'échantillon TFMG3. b) Cartographie EDS montrant la superposition des éléments Cu, Zr et O. c) Cartographies EDS de la distribution de chaque élément.....	115
Figure 77 : a) Image STEM acquise en mode BF de la lame FIB extraite perpendiculairement aux LSFL créés par irradiation laser de l'échantillon TFMG3. b) Cartographie EDS montrant la superposition des éléments Cu, Zr et O. c) Cartographies EDS de la distribution de chaque élément.....	116
Figure 78 : Image STEM de la lame FIB montrant une coupe transversale des LSFL générés par irradiation laser du film de verre métallique TFMG3. Clichés de diffraction réalisés sur les zones entourées sur l'image STEM BF. ....	118
Figure 79 : Image STEM BF et cartographie EDS montrant la superposition des éléments cuivre, zirconium et oxygène sous une bosse de LSFL.....	119
Figure 80 : Image STEM BF d'une zone contenant une particule de cuivre. Deux clichés HR-STEM et leurs figures de diffraction montrent des colonnes d'atomes représentatifs des structures de la zirconite monoclinique et du cuivre FCC. ....	119
Figure 81 : Photos des échantillons Ti-Cu, Zr-Ag et Zr-Au avant irradiation, accompagnés des diffractogrammes obtenus lors de l'analyse par diffraction des rayons X de ces échantillons. ....	121
Figure 82 : Images SEM avec différents grossissements de la ligne irradiée obtenue sur l'échantillon TFMG6 .....	122
Figure 83 : Images STEM de la lame FIB montrant une coupe transversale des LSFL générés par irradiation laser du film de verre métallique TFMG6. Clichés de diffraction réalisés sur les zones entourées sur l'image STEM. ....	123
Figure 84 : a) Image STEM acquise en mode DF de la lame FIB extraite perpendiculairement aux LSFL créés par irradiation laser de l'échantillon TFMG6. b) Cartographie EDS montrant la superposition des éléments Cu, Ti et O. c) Cartographies EDS de la distribution de chaque élément. ....	124
Figure 85 : Images SEM avec différents grossissements de la ligne irradiée obtenue sur l'échantillon A1 .....	125
Figure 86 : Image STEM de la lame FIB montrant une coupe transversale des LSFL générés par irradiation laser de l'alliage A1. Clichés de diffraction réalisés sur les zones entourées sur l'image STEM. ....	126
Figure 87 : a) Image STEM acquise en mode DF de la lame FIB extraite perpendiculairement aux LSFL créés par irradiation laser de l'échantillon A1. b) Cartographie EDS montrant la superposition des éléments Ag, Zr et O. c) Cartographies EDS de la distribution de chaque élément. ....	127



Figure 88 : Images SEM avec différents grossissements de la ligne irradiée obtenue sur l'échantillon A2 .....	128
Figure 89 : Images STEM BF et DF de la lame FIB montrant une coupe transversale des LSFL générés par irradiation laser de l'alliage A2. Un cliché de diffraction réalisé sur la zone entourée de rouge accompagne ces images STEM.....	129
Figure 90 : Image STEM acquise en mode DF de la lame FIB extraite perpendiculairement aux LSFL créés par irradiation laser de l'échantillon A2. b) Cartographie EDS montrant la superposition des éléments Au, Zr et O. c) Cartographies EDS de la distribution de chaque élément. ....	130
Figure 91 : Images SEM montrant la surface des différents échantillons avant et après irradiations laser. .....	131
Figure 92 : Images SEM d'un échantillon de film mince de verre métallique Zr-Cu irradié sous air et sous vide secondaire .....	132
Figure 93 : Photos et images SEM de trois échantillons de verre métallique du lot TFMG3 irradiés par balayage de faisceau point par point avec différentes fluences et taux de recouvrement. ....	135
Figure 94 : Photo et images SEM d'un échantillon de verre métallique du lot TFMG3 irradié avec une fluence de 0,1 J/cm <sup>2</sup> et un espacement de 3 µm entre chaque tir laser. ....	135
Figure 95 : Photos de deux échantillons non irradiés et de deux échantillons irradiés du lot TFMG3 utilisés pour des tests de mouillabilité à l'échelle macroscopique. ....	136
Figure 96 : Image SEM en mode hydraté (98 % d'humidité relative) de la surface d'un échantillon du lot TFMG3 présentant des LSFL. ....	137
Figure 97 : Images SEM montrant la chronologie (de gauche à droite) de la nucléation et de la croissance de gouttelettes d'eau à la surface d'un échantillon du lot TFMG3 texturé avec des LSFL.....	138
Figure 98 : Graphe présentant le pourcentage de bactéries (E. coli) vivantes pour les échantillons non irradiés par laser et ceux texturés présentant des LSFL en surface.....	139
Figure 99 : Photos présentant les différents échantillons du lot TFMG1 irradiés par laser. ....	140
Figure 100 : Photo des échantillons du lot TFMG2 irradiés ou non qui seront utilisés pour les tests de biocompatibilité. Image SEM des structurations créées par irradiation laser des échantillons 5, 7 et 8. 143	
Figure 101 : Graphe présentant les compositions Zr-Cu-Ag ayant des effets bactéricides et une forte aptitude à la corrosion en fonction du pourcentage d'argent inclus dans la composition. ....	144
Figure 102 : Graphe présentant le pourcentage de bactéries (e. coli) vivantes pour les échantillons non irradiés Zr <sub>65</sub> Cu <sub>35</sub> en fonction du pourcentage d'argent entrant dans la composition des films (adapté de [155]).....	145

## TABLEAUX

Tableau 1 : Synthèse de l'évolution des compositions des verres métalliques depuis leur création (adapté de [1, 8]).	8
Tableau 2 : Comparaison des propriétés des métaux, des verres et des verres métalliques (adapté de [3, 21, 22]).	14
Tableau 3 : Principaux types de laser et leurs caractéristiques (adapté de [34, 36]).	25
Tableau 4 : Tableau récapitulatif des différents LIPSS et de leurs mécanismes de formation (adapté de [60]).	30
Tableau 5 : Récapitulatif des échantillons utilisés et de leurs caractéristiques	42
Tableau 6 : Valeurs de rugosités des échantillons déterminées par AFM et par profilométrie	44
Tableau 7 : Récapitulatif des principaux paramètres d'irradiation	46
Tableau 8 : Bilan des échantillons irradiés et de leurs caractéristiques utilisés pour l'évaluation des différentes propriétés macroscopiques.	63
Tableau 9 : Mesures de rugosités au profilomètre de l'échantillon de verre métallique BMG après polissage.	68
Tableau 10 : Indices optiques des couches minces de verres métalliques Zr-Cu mesurés à 800 nm par ellipsométrie.	72
Tableau 11 : Synthèse des caractéristiques des alliages métalliques binaires irradiés par laser en régime ablatif.	131
Tableau 12 : Synthèse des caractéristiques d'irradiation des surfaces 1 à 4 réalisées sur un échantillon du lot TFMG1.	141
Tableau 13 : Synthèse des caractéristiques d'irradiation des surfaces 5 à 8 réalisées sur un échantillon du lot TFMG1.	141
Tableau 14 : Synthèse des caractéristiques d'irradiation des surfaces 9 à 12 réalisées sur un échantillon du lot TFMG1.	142



---

---

## Références

---

---

- [1] W. Klement, R. H. Willens, et P. Duwez, « Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys », *Nature*, vol. 187, n° 4740, p. 869-870, sept. 1960, doi: 10.1038/187869b0.
- [2] E. Axinte, « Metallic glasses from “alchemy” to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals », *Materials & Design*, vol. 35, p. 518-556, mars 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2011.09.028.
- [3] C. Suryanarayana et A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses*. CRC Press, 2017.
- [4] W. L. Johnson, « Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology », *MRS Bulletin*, vol. 24, n° 10, p. 42-56, oct. 1999, doi: 10.1557/S0883769400053252.
- [5] A. Inoue et A. Takeuchi, « Recent development and application products of bulk glassy alloys », *Acta Materialia*, vol. 59, n° 6, p. 2243-2267, avr. 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2010.11.027.
- [6] F. Szuecs, C. P. Kim, et W. L. Johnson, « Mechanical properties of Zr56.2Ti13.8Nb5.0Cu6.9Ni5.6Be12.5 ductile phase reinforced bulk metallic glass composite », *Acta Materialia*, vol. 49, n° 9, p. 1507-1513, mai 2001, doi: 10.1016/S1359-6454(01)00068-4.
- [7] H. A. Bruck, T. Christman, A. J. Rosakis, et W. L. Johnson, « Quasi-static constitutive behavior of Zr41.25Ti13.75Ni10Cu12.5Be22.5 bulk amorphous alloys », *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 30, n° 4, p. 429-434, févr. 1994, doi: 10.1016/0956-716X(94)90598-3.
- [8] H. A. Bruck, A. J. Rosakis, et W. L. Johnson, « The dynamic compressive behavior of beryllium bearing bulk metallic glasses », *Journal of Materials Research*, vol. 11, n° 2, p. 503-511, févr. 1996, doi: 10.1557/JMR.1996.0060.
- [9] S. V. Ketov *et al.*, « Nanostructured Zr-Pd Metallic Glass Thin Film for Biochemical Applications », *Sci Rep*, vol. 5, n° 1, p. 1-7, janv. 2015, doi: 10.1038/srep07799.
- [10] A. Inoue, T. Zhang, et T. Masumoto, « Glass-forming ability of alloys », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 156-158, p. 473-480, mai 1993, doi: 10.1016/0022-3093(93)90003-G.
- [11] J. P. Chu *et al.*, « Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 16, p. 5097-5122, juin 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.03.092.
- [12] M. Apreutesei, P. Steyer, A. Billard, L. Joly-Pottuz, et C. Esnouf, « Zr–Cu thin film metallic glasses: An assessment of the thermal stability and phases’ transformation mechanisms », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 619, p. 284-292, janv. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.08.253.



- [13] A. Etiemble *et al.*, « Innovative Zr-Cu-Ag thin film metallic glass deposited by magnetron PVD sputtering for antibacterial applications », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 707, p. 155-161, juin 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.259.
- [14] M. Apreutesei *et al.*, « Microstructural, thermal and mechanical behavior of co-sputtered binary Zr–Cu thin film metallic glasses », *Thin Solid Films*, vol. 561, p. 53-59, juin 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.05.177.
- [15] S. Y. Kim *et al.*, « Large-Area Nanosquare Arrays from Shear-Aligned Block Copolymer Thin Films », *Nano Lett.*, vol. 14, n° 10, p. 5698-5705, oct. 2014, doi: 10.1021/nl502416b.
- [16] Paul Hervier, Fonctionnalisation de surface de verres métalliques base zirconium, PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2006.
- [17] J. Hasan *et al.*, « Antiviral Nanostructured Surfaces Reduce the Viability of SARS-CoV-2 », *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 6, n° 9, p. 4858-4861, sept. 2020, doi: 10.1021/acsbiomaterials.0c01091.
- [18] F. Fraggelakis, G. Mincuzzi, J. Lopez, I. Manek-Hönninger, et R. Kling, « Controlling 2D laser nano structuring over large area with double femtosecond pulses », *Applied Surface Science*, vol. 470, p. 677-686, mars 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.106.
- [19] A. Nakhoul *et al.*, « Self-Organization Regimes Induced by Ultrafast Laser on Surfaces in the Tens of Nanometer Scales », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 4, p. 1020, avr. 2021, doi: 10.3390/nano11041020.
- [20] P. Dominic, F. Bourquard, S. Reynaud, A. Weck, J.-P. Colombier, et F. Garrelie, « On the Insignificant Role of the Oxidation Process on Ultrafast High-Spatial-Frequency LIPSS Formation on Tungsten », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 5, p. 1069, mai 2021, doi: 10.3390/nano11051069.
- [21] A. Rudenko *et al.*, « High-frequency periodic patterns driven by non-radiative fields coupled with Marangoni convection instabilities on laser-excited metal surfaces », *Acta Materialia*, vol. 194, p. 93-105, août 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.04.058.
- [22] W. Zhang, G. Cheng, X. D. Hui, et Q. Feng, « Abnormal ripple patterns with enhanced regularity and continuity in a bulk metallic glass induced by femtosecond laser irradiation », *Appl. Phys. A*, vol. 115, n° 4, p. 1451-1455, juin 2014, doi: 10.1007/s00339-013-8062-z.
- [23] A.-M. Kietzig, S. G. Hatzikiriakos, et P. Englezos, « Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces », *Langmuir*, vol. 25, n° 8, p. 4821-4827, avr. 2009, doi: 10.1021/la8037582.
- [24] Y.-H. Jeong, H.-C. Choe, et W. A. Brantley, « Nanostructured thin film formation on femtosecond laser-textured Ti–35Nb–xZr alloy for biomedical applications », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 15, p. 4668-4675, mai 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.014.

- [25] E. Williams et N. Lavery, « Laser processing of bulk metallic glass: A review », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 247, p. 73-91, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.03.034.
- [26] M. Cable, « Classical Glass Technology », in *Materials Science and Technology*, R. W. Cahn, P. Haasen, et E. J. Kramer, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. doi: 10.1002/9783527603978.mst0090.
- [27] H. S. Chen, « Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses », *Acta Metallurgica*, vol. 22, n° 12, p. 1505-1511, déc. 1974, doi: 10.1016/0001-6160(74)90112-6.
- [28] A. Inoue, « Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys », *Acta Materialia*, vol. 48, n° 1, p. 279-306, janv. 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00300-6.
- [29] D. Kim, B.-J. Lee, et N. J. Kim, « Thermodynamic approach for predicting the glass forming ability of amorphous alloys », *Intermetallics*, vol. 12, n° 10, p. 1103-1107, oct. 2004, doi: 10.1016/j.intermet.2004.04.001.
- [30] Z. P. Lu et C. T. Liu, « Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A Review », *Journal of Materials Science*, vol. 39, n° 12, p. 3965-3974, juin 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000031478.73621.64.
- [31] A. Peker et W. L. Johnson, « A highly processable metallic glass:  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$  », *Applied Physics Letters*, vol. 63, n° 17, p. 2342-2344, oct. 1993, doi: 10.1063/1.110520.
- [32] C. Li, « Ultrafast laser-induced nanostructuring of metals in regular patterns », p. 167.
- [33] D. M. Mattox, « Physical vapor deposition (PVD) processes », *Metal Finishing*, vol. 100, p. 394-408, janv. 2002, doi: 10.1016/S0026-0576(02)82043-8.
- [34] J. A. Thornton, « High Rate Thick Film Growth », *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 7, n° 1, p. 239-260, août 1977, doi: 10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.
- [35] Q. J. Wang et Y.-W. Chung, Éd., *Encyclopedia of Tribology*. Boston, MA: Springer US, 2013. doi: 10.1007/978-0-387-92897-5.
- [36] M. Yamasaki, S. Kagao, et Y. Kawamura, « Thermal diffusivity and conductivity of  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glass », *Scripta Materialia*, vol. 53, n° 1, p. 63-67, juill. 2005, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.03.021.
- [37] M. F. Ashby et A. L. Greer, « Metallic glasses as structural materials », *Scripta Materialia*, vol. 54, n° 3, p. 321-326, févr. 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.09.051.
- [38] Sébastien Gravier, Comportement mécanique des verres métalliques massifs - Effet d'une cristallisation partielle, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2006.

- [39] Z. F. Zhang, J. Eckert, et L. Schultz, « Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of Zr<sub>59</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>8</sub>Ti<sub>3</sub> bulk metallic glass », *Acta Materialia*, vol. 51, n° 4, p. 1167-1179, févr. 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00521-9.
- [40] T. K. Han, S. J. Kim, Y. S. Yang, A. Inoue, Y. H. Kim, et I. B. Kim, « Nanocrystallization and high tensile strength of amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloys », *Metals and Materials International*, vol. 7, n° 2, p. 91-94, avr. 2001, doi: 10.1007/BF03026945.
- [41] H. Okumura, A. Inoue, et T. Masumoto, « Glass Transition and Viscoelastic Behaviors of La<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub> and La<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Cu<sub>20</sub> Amorphous Alloys », *Mater. Trans., JIM*, vol. 32, n° 7, p. 593-598, 1991, doi: 10.2320/matertrans1989.32.593.
- [42] J. Qin *et al.*, « Zr-Cu Amorphous Films Prepared by Magnetron Co-sputtering Deposition of Pure Zr and Cu », *Chinese Phys. Lett.*, vol. 26, n° 8, p. 086109, août 2009, doi: 10.1088/0256-307X/26/8/086109.
- [43] L. Allen, *Essentials of Lasers: The Commonwealth and International Library: Selected Readings in Physics*. Elsevier, 2017.
- [44] P. Laporte, F. Salin, et S. Mottin, *Systèmes femtosecondes*. Université de Saint-Etienne, 2001.
- [45] G. Mourou, « Nobel Lecture: Extreme light physics and application », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 91, n° 3, p. 030501, juill. 2019, doi: 10.1103/RevModPhys.91.030501.
- [46] G. Hée, I. Balty, A. Mayer, INRS, Cahier de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail, 1998.
- [47] G. O'Connor *et al.*, « Relation entre auto-organisation et création/résorption de défauts microstructuraux sous irradiation laser ultrabrèves », p. 148.
- [48] Vanessa Belaud, Structuration de surfaces au moyen d'un traitement laser femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation, École Centrale de Lyon, 2014.
- [49] F. Hache, « Chapitre 5 Effet Kerr optique », in *Chapitre 5 Effet Kerr optique*, EDP Sciences, 2021, p. 71-90. Consulté le: 19 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1051/978-2-7598-2007-8.c008/html>
- [50] D. Strickland et G. Mourou, « Compression of amplified chirped optical pulses », *Optics Communications*, vol. 55, n° 6, p. 447-449, oct. 1985, doi: 10.1016/0030-4018(85)90151-8.
- [51] L. V. Zhigilei, P. B. S. Kodali, et B. J. Garrison, « Molecular Dynamics Model for Laser Ablation and Desorption of Organic Solids », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 11, p. 2028-2037, mars 1997, doi: 10.1021/jp9634013.
- [52] S. I. Anisimov, « Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses », p. 3.

- [53] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, et A. Tünnermann, « Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids », *Appl. Phys. A*, vol. 63, n° 2, p. 109-115, août 1996, doi: 10.1007/BF01567637.
- [54] S. Marinier, « Ablation laser femtoseconde de verres métalliques de  $Cu_xZr_{1-x}$  : une étude par dynamique moléculaire », p. 79.
- [55] A. Abou-Saleh *et al.*, « Spallation-induced roughness promoting high spatial frequency nanostructure formation on Cr », *Applied Physics A*, vol. 124, n° 4, avr. 2018, doi: 10.1007/s00339-018-1716-0.
- [56] M. Birnbaum, « Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers », *Journal of Applied Physics*, vol. 36, n° 11, p. 3688-3689, nov. 1965, doi: 10.1063/1.1703071.
- [57] G. Giannuzzi *et al.*, « Short and long term surface chemistry and wetting behaviour of stainless steel with 1D and 2D periodic structures induced by bursts of femtosecond laser pulses », *Applied Surface Science*, vol. 494, p. 1055-1065, nov. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.07.126.
- [58] A. Rudenko *et al.*, « Spontaneous periodic ordering on the surface and in the bulk of dielectrics irradiated by ultrafast laser: a shared electromagnetic origin », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, p. 12306, sept. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-12502-4.
- [59] J. Bonse, S. Höhm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, et J. Krüger, « Laser-Induced Periodic Surface Structures— A Scientific Evergreen », *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 23, n° 3, mai 2017, doi: 10.1109/JSTQE.2016.2614183.
- [60] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, et H. M. van Driel, « Laser-induced periodic surface structure. I. Theory », *Physical Review B*, vol. 27, n° 2, p. 1141-1154, janv. 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.27.1141.
- [61] L. T. Canguero, A. J. Cavaleiro, J. Morgiel, et R. Vilar, « Mechanisms of the formation of low spatial frequency LIPSS on Ni/Ti reactive multilayers », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, n° 36, p. 365103, août 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/36/365103.
- [62] T. J. Y. Derrien, T. Sarnet, M. Sentis, et T. E. Itina, « Application of a two-temperature model for the investigation of the periodic structure formation on Si surface in femtosecond laser interaction », *arXiv:1110.0368 [cond-mat, physics:physics]*, oct. 2011, Consulté le: 23 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://arxiv.org/abs/1110.0368>
- [63] T. J.-Y. Derrien, T. E. Itina, R. Torres, T. Sarnet, et M. Sentis, « Possible surface plasmon polariton excitation under femtosecond laser irradiation of silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 8, p. 083104, août 2013, doi: 10.1063/1.4818433.
- [64] J. Bonse, A. Rosenfeld, et J. Krüger, « On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by

- femtosecond-laser pulses », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, n° 10, p. 104910, nov. 2009, doi: 10.1063/1.3261734.
- [65] F. Garrelie *et al.*, « Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples », *Opt. Express, OE*, vol. 19, n° 10, p. 9035-9043, mai 2011, doi: 10.1364/OE.19.009035.
- [66] N. C. Kerr, B. A. Omar, S. E. Clark, et D. C. Emmony, « The topography of laser-induced ripple structures », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 23, n° 7, p. 884–889, juill. 1990, doi: 10.1088/0022-3727/23/7/020.
- [67] J.-P. Colombier *et al.*, « Mixing periodic topographies and structural patterns on silicon surfaces mediated by ultrafast photoexcited charge carriers », *Phys. Rev. Research*, vol. 2, n° 4, p. 043080, oct. 2020, doi: 10.1103/PhysRevResearch.2.043080.
- [68] E. Stratakis *et al.*, « Laser engineering of biomimetic surfaces », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 141, p. 100562, juill. 2020, doi: 10.1016/j.mser.2020.100562.
- [69] A. Abou Saleh, A. Rudenko, S. Reynaud, F. Pigeon, F. Garrelie, et J.-P. Colombier, « Sub-100 nm 2D nanopatterning on a large scale by ultrafast laser energy regulation », *Nanoscale*, vol. 12, n° 12, p. 6609-6616, 2020, doi: 10.1039/C9NR09625F.
- [70] S. Togo *et al.*, « Femtosecond and Nanosecond Laser Irradiation for Microstructure Formation on Bulk Metallic Glass », n° 1, p. 5, 2009.
- [71] F. Ma, J. Yang, XiaonongZhu, C. Liang, et H. Wang, « Femtosecond laser-induced concentric ring microstructures on Zr-based metallic glass », *Applied Surface Science*, vol. 256, n° 11, p. 3653-3660, mars 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.01.003.
- [72] L. Ran et S. Qu, « Femtosecond laser induced surface structures on amorphous alloys », in *2011 Academic International Symposium on Optoelectronics and Microelectronics Technology*, Harbin, China, oct. 2011, p. 134-137. doi: 10.1109/AISMOT.2011.6159336.
- [73] L. I. Chen et C. Guang-hua, « Linearly, Radially and Azimuthally Polarized Femtosecond Laser Induced Periodic Surface Structures on Amorphous Alloy », *Acta Photonica Sinica*, vol. 45, n° 8, p. 832001, août 2016, doi: 10.3788/gzxb20164508.0832001.
- [74] J. S. Hoppius, D. Bialuschewski, S. Mathur, A. Ostendorf, et E. L. Gurevich, « Femtosecond laser crystallization of amorphous titanium oxide thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, n° 7, p. 071904, août 2018, doi: 10.1063/1.5027899.
- [75] Y. Lei, J. Yang, C. Cong, et C. Guo, « Fabrication of homogenous subwavelength grating structures on metallic glass using double-pulsed femtosecond lasers », *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 134, p. 106273, nov. 2020, doi: 10.1016/j.optlaseng.2020.106273.

- [76] C. Li *et al.*, « Scattering effects and high-spatial-frequency nanostructures on ultrafast laser irradiated surfaces of zirconium metallic alloys with nano-scaled topographies », *Optics Express*, vol. 24, n° 11, p. 11558, mai 2016, doi: 10.1364/OE.24.011558.
- [77] C. Li *et al.*, « Scattering effects and high-spatial-frequency nanostructures on ultrafast laser irradiated surfaces of zirconium metallic alloys with nano-scaled topographies », *Optics Express*, vol. 24, n° 11, p. 11558, mai 2016, doi: 10.1364/OE.24.011558.
- [78] C. Li, « Ultrafast laser-induced nanostructuring of metals in regular patterns », p. 167.
- [79] M. C. Gupta, L. V. Zhigilei, M. He, et Z. Sun, « Generation and Annealing of Crystalline Disorder in Laser Processing of Silicon », in *Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering*, K. Sugioka, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 1-31. doi: 10.1007/978-3-319-69537-2\_15-1.
- [80] Z. Altounian, T. Guo-hua, et J. O. Strom-Olsen, « Crystallization characteristics of Cu-Zr metallic glasses from Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> to Cu<sub>25</sub>Zr<sub>75</sub> », *Journal of Applied Physics*, vol. 53, n° 7, p. 4755-4760, juill. 1982, doi: 10.1063/1.331304.
- [81] J. K. Jain et S. P. Gupta, « Intermetallic compound formation in the Zr–Al–Si ternary system », *Materials Characterization*, vol. 49, n° 2, p. 139-148, sept. 2002, doi: 10.1016/S1044-5803(02)00343-1.
- [82] J. Antonowicz *et al.*, « Devitrification of thin film Cu–Zr metallic glass via ultrashort pulsed laser annealing », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 887, p. 161437, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161437.
- [83] P. Angenendt *et al.*, « Cell-Free Protein Expression and Functional Assay in Nanowell Chip Format », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 7, p. 1844-1849, avr. 2004, doi: 10.1021/ac035114i.
- [84] M. Yan et M. A. Bartlett, « Micro/Nanowell Arrays Fabricated from Covalently Immobilized Polymer Thin Films on a Flat Substrate », *Nano Lett.*, vol. 2, n° 4, p. 275-278, avr. 2002, doi: 10.1021/nl0156742.
- [85] B. Öktem *et al.*, « Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses », *Nature Photonics*, vol. 7, n° 11, p. 897-901, nov. 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.272.
- [86] R. Wang, L. Wang, Z. T. Callaway, H. Lu, T. J. Huang, et Y. Li, « A nanowell-based QCM aptasensor for rapid and sensitive detection of avian influenza virus », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 240, p. 934-940, mars 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.09.067.
- [87] K. Taki, Y. Waratani, et M. Ohshima, « Preparation of Nanowells on a PS-b-PMMA Copolymer Thin Film by CO<sub>2</sub> Treatment », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 293, n° 7, p. 589-597, 2008, doi: 10.1002/mame.200700428.



- [88] D. P. Linklater, V. A. Baulin, S. Juodkazis, R. J. Crawford, P. Stoodley, et E. P. Ivanova, « Mechano-bactericidal actions of nanostructured surfaces », *Nature Reviews Microbiology*, vol. 19, n° 1, p. 8-22, janv. 2021, doi: 10.1038/s41579-020-0414-z.
- [89] Y. H. Jeong, I. B. Son, et H. C. Choe, « Formation of Surface Roughness on the Ti-35Nb-xZr Alloy Using Femtosecond Laser for Biocompatibility », *Procedia Engineering*, vol. 10, p. 2393-2398, janv. 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.04.394.
- [90] Y.-H. Jeong, H.-C. Choe, W. A. Brantley, et I.-B. Sohn, « Hydroxyapatite thin film coatings on nanotube-formed Ti–35Nb–10Zr alloys after femtosecond laser texturing », *Surface and Coatings Technology*, vol. 217, p. 13-22, févr. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.11.066.
- [91] J. H. Warner, A. Hoshino, K. Yamamoto, et R. D. Tilley, « Water-Soluble Photoluminescent Silicon Quantum Dots », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, n° 29, p. 4550-4554, 2005, doi: 10.1002/anie.200501256.
- [92] A. Peter Amalathas et M. M. Alkaiji, « Nanostructures for Light Trapping in Thin Film Solar Cells », *Micromachines*, vol. 10, n° 9, p. 619, sept. 2019, doi: 10.3390/mi10090619.
- [93] M. Dou *et al.*, « Nanowell-mediated two-dimensional liquid chromatography enables deep proteome profiling of <1000 mammalian cells », *Chemical Science*, vol. 9, n° 34, p. 6944-6951, 2018, doi: 10.1039/C8SC02680G.
- [94] H. H. Wang, K.-I. Son, B. Lee, J. Lu, et C. Han, « AAO Nanowells: Synthesis, in-situ Growth Study, and Applications in Ultra-sensitive Chemical Detection », *MRS Proc.*, vol. 951, p. 0951-E09-10, 2006, doi: 10.1557/PROC-0951-E09-10.
- [95] M.-L. Visnapuu, T. Fazio, S. Wind, et E. C. Greene, « Parallel Arrays of Geometric Nanowells for Assembling Curtains of DNA with Controlled Lateral Dispersion », *Langmuir*, vol. 24, n° 19, p. 11293-11299, oct. 2008, doi: 10.1021/la8017634.
- [96] L. D. Goldstein *et al.*, « Massively parallel nanowell-based single-cell gene expression profiling », *BMC Genomics*, vol. 18, n° 1, p. 519, déc. 2017, doi: 10.1186/s12864-017-3893-1.
- [97] F. Rumiche, H. H. Wang, W. S. Hu, J. E. Indacochea, et M. L. Wang, « Anodized aluminum oxide (AAO) nanowell sensors for hydrogen detection », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 134, n° 2, p. 869-877, sept. 2008, doi: 10.1016/j.snb.2008.06.054.
- [98] L. Zheng, P. Yu, K. Hu, F. Teng, H. Chen, et X. Fang, « Scalable-Production, Self-Powered TiO<sub>2</sub> Nanowell–Organic Hybrid UV Photodetectors with Tunable Performances », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 49, p. 33924-33932, déc. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b11012.
- [99] S. M. Imani, L. Ladouceur, T. Marshall, R. Maclachlan, L. Soleymani, et T. F. Didar, « Antimicrobial Nanomaterials and Coatings: Current Mechanisms and Future Perspectives

- to Control the Spread of Viruses Including SARS-CoV-2 », *ACS Nano*, vol. 14, n° 10, p. 12341-12369, oct. 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c05937.
- [100] J. M. Liu, « Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes », *Optics Letters*, vol. 7, n° 5, p. 196, mai 1982, doi: 10.1364/OL.7.000196.
- [101] K. Wu, E. Otoo, et K. Suzuki, « Optimizing two-pass connected-component labeling algorithms », *Pattern Analysis and Applications*, vol. 12, n° 2, p. 117-135, juin 2009, doi: 10.1007/s10044-008-0109-y.
- [102] Buehler, Guide de polissage, FN01465\_Polishing\_Application\_Guide, 2018.
- [103] A. Aguilar, C. Mauclair, N. Faure, J.-P. Colombier, et R. Stoian, « In-situ high-resolution visualization of laser-induced periodic nanostructures driven by optical feedback », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, p. 16509, nov. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16646-1.
- [104] A. Žemaitis *et al.*, « Controlling the wettability of stainless steel from highly-hydrophilic to super-hydrophobic by femtosecond laser-induced ripples and nanopikes », *RSC Advances*, vol. 10, n° 62, p. 37956-37961, 2020, doi: 10.1039/D0RA05665K.
- [105] Y.-H. Liu, S.-C. Yeh, et C.-W. Cheng, « Two-Dimensional Periodic Nanostructure Fabricated on Titanium by Femtosecond Green Laser », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 9, p. 1820, sept. 2020, doi: 10.3390/nano10091820.
- [106] J.-P. Colombier *et al.*, « Mixing periodic topographies and structural patterns on silicon surfaces mediated by ultrafast photoexcited charge carriers », *Phys. Rev. Research*, vol. 2, n° 4, p. 043080, oct. 2020, doi: 10.1103/PhysRevResearch.2.043080.
- [107] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, et M. Lenzner, « Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology », *Appl Phys A*, vol. 74, n° 1, p. 19-25, janv. 2002, doi: 10.1007/s003390100893.
- [108] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, et A. Rosenfeld, « Femtosecond laser-induced periodic surface structures », *Journal of Laser Applications*, vol. 24, n° 4, p. 042006, juill. 2012, doi: 10.2351/1.4712658.
- [109] R. Buividas, M. Mikutis, et S. Juodkasis, « Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances », *Progress in Quantum Electronics*, vol. 38, n° 3, p. 119-156, mai 2014, doi: 10.1016/j.pquantelec.2014.03.002.
- [110] H. Zhang, J.-P. Colombier, C. Li, N. Faure, G. Cheng, et R. Stoian, « Coherence in ultrafast laser-induced periodic surface structures », *Physical Review B*, vol. 92, n° 17, nov. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.174109.
- [111] J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, et J. E. Sipe, « Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass », *Phys. Rev. B*, vol. 27, n° 2, p. 1155-1172, janv. 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.27.1155.

- [112] C. Lopez-Santos *et al.*, « Anisotropic Resistivity Surfaces Produced in ITO Films by Laser-Induced Nanoscale Self-organization », *Advanced Optical Materials*, vol. 9, n° 2, p. 2001086, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/adom.202001086>.
- [113] X. J. Han et H. R. Schober, « Transport properties and Stokes-Einstein relation in a computer-simulated glass-forming Cu<sub>33</sub>.3Zr<sub>66</sub>.7 melt », *Physical Review B*, vol. 83, n° 22, juin 2011, doi: [10.1103/PhysRevB.83.224201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.224201).
- [114] T. Wen, M. Wang, M. Luo, N. Yu, H. Xiong, et H. Peng, « A nanowell-based molecularly imprinted electrochemical sensor for highly sensitive and selective detection of 17 $\beta$ -estradiol in food samples », *Food Chemistry*, vol. 297, p. 124968, nov. 2019, doi: [10.1016/j.foodchem.2019.124968](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.124968).
- [115] X. Sedao *et al.*, « Self-Arranged Periodic Nanovoids by Ultrafast Laser-Induced Near-Field Enhancement », *ACS Photonics*, vol. 5, n° 4, p. 1418-1426, avr. 2018, doi: [10.1021/acsp Photonics.7b01438](https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01438).
- [116] A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, A. E. Ligachev, S. V. Makarov, L. V. Seleznev, et D. V. Sinitsyn, « Nanoscale cavitation instability of the surface melt along the grooves of one-dimensional nanorelief gratings on an aluminum surface », *Jetp Lett.*, vol. 94, n° 4, p. 266, oct. 2011, doi: [10.1134/S0021364011160065](https://doi.org/10.1134/S0021364011160065).
- [117] N. A. Inogamov *et al.*, « Spallative ablation of dielectrics by X-ray laser », *Appl. Phys. A*, vol. 101, n° 1, p. 87-96, oct. 2010, doi: [10.1007/s00339-010-5764-3](https://doi.org/10.1007/s00339-010-5764-3).
- [118] V. V. Zhakhovskii, N. A. Inogamov, et K. Nishihara, « New mechanism of the formation of the nanorelief on a surface irradiated by a femtosecond laser pulse », *Jetp Lett.*, vol. 87, n° 8, p. 423-427, juin 2008, doi: [10.1134/S0021364008080079](https://doi.org/10.1134/S0021364008080079).
- [119] J. Bonse et S. Gräf, « Maxwell Meets Marangoni—A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures », *Laser & Photonics Reviews*, vol. 14, n° 10, p. 2000215, 2020, doi: [10.1002/lpor.202000215](https://doi.org/10.1002/lpor.202000215).
- [120] C. Wu, M. S. Christensen, J.-M. Savolainen, P. Balling, et L. V. Zhigilei, « Generation of subsurface voids and a nanocrystalline surface layer in femtosecond laser irradiation of a single-crystal Ag target », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 3, p. 035413, janv. 2015, doi: [10.1103/PhysRevB.91.035413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.035413).
- [121] M. Prudent, F. Bourquard, A. Borroto, J.-F. Pierson, F. Garrelie, et J.-P. Colombier, « Initial Morphology and Feedback Effects on Laser-Induced Periodic Nanostructuring of Thin-Film Metallic Glasses », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 5, p. 1076, mai 2021, doi: [10.3390/nano11051076](https://doi.org/10.3390/nano11051076).
- [122] S. Plimpton, « Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics », *Journal of Computational Physics*, vol. 117, n° 1, p. 1-19, mars 1995, doi: [10.1006/jcph.1995.1039](https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039).

- [123] A. P. Thompson *et al.*, « LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales », *Computer Physics Communications*, vol. 271, p. 108171, févr. 2022, doi: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [124] D. M. Duffy et A. M. Rutherford, « Including the effects of electronic stopping and electron–ion interactions in radiation damage simulations », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, n° 1, p. 016207, janv. 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/1/016207.
- [125] A. M. Rutherford et D. M. Duffy, « The effect of electron–ion interactions on radiation damage simulations », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, n° 49, p. 496201, nov. 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/49/496201.
- [126] M. I. Mendeleev, Y. Sun, F. Zhang, C. Z. Wang, et K. M. Ho, « Development of a semi-empirical potential suitable for molecular dynamics simulation of vitrification in Cu-Zr alloys », *J. Chem. Phys.*, vol. 151, n° 21, p. 214502, déc. 2019, doi: 10.1063/1.5131500.
- [127] P. Li, I.-W. Chen, et J. E. Penner-Hahn, « X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures », *Physical Review B*, vol. 48, n° 14, p. 10063-10073, oct. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.10063.
- [128] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, et B. C. Muddle, « Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, n° 3, p. 461-487, 2000, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x.
- [129] D. A. Harrison, D. Yan, et S. Blairs, « The surface tension of liquid copper », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 9, n° 12, p. 1111-1119, déc. 1977, doi: 10.1016/0021-9614(77)90112-4.
- [130] P.-F. Paradis, T. Ishikawa, et S. Yoda, « Non-Contact Measurements of Surface Tension and Viscosity of Niobium, Zirconium, and Titanium Using an Electrostatic Levitation Furnace », *International Journal of Thermophysics*, vol. 23, n° 3, p. 825-842, mai 2002, doi: 10.1023/A:1015459222027.
- [131] W. Köhler et K. I. Morozov, « The Soret Effect in Liquid Mixtures – A Review », *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, vol. 41, n° 3, janv. 2016, doi: 10.1515/jnet-2016-0024.
- [132] A. Stukowski, « Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool », *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, n° 1, p. 015012, déc. 2009, doi: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
- [133] R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, et D. Stöver, « Overview on advanced thermal barrier coatings », *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n° 4, p. 938-942, nov. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.151.
- [134] K. Yamahara, T. Z. Sholklapper, C. P. Jacobson, S. J. Visco, et L. C. De Jonghe, « Ionic conductivity of stabilized zirconia networks in composite SOFC electrodes », *Solid State Ionics*, vol. 176, n° 15, p. 1359-1364, mai 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.03.010.

- [135] K. E. Sickafus *et al.*, « Radiation damage effects in zirconia », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 274, n° 1, p. 66-77, août 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(99)00041-0.
- [136] Y.-W. Chen, J. Moussi, J. L. Drury, et J. C. Wataha, « Zirconia in biomedical applications », *Expert Review of Medical Devices*, vol. 13, n° 10, p. 945-963, oct. 2016, doi: 10.1080/17434440.2016.1230017.
- [137] A. R. de la Cruz, R. Lahoz, J. Siegel, G. F. de la Fuente, et J. Solis, « High speed inscription of uniform, large-area laser-induced periodic surface structures in Cr films using a high repetition rate fs laser », *Opt. Lett., OL*, vol. 39, n° 8, p. 2491-2494, avr. 2014, doi: 10.1364/OL.39.002491.
- [138] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, et Z. Xu, « Origin of Laser-Induced Near-Subwavelength Ripples: Interference between Surface Plasmons and Incident Laser », *ACS Nano*, vol. 3, n° 12, p. 4062-4070, déc. 2009, doi: 10.1021/nn900654v.
- [139] A. Kaldos, H. J. Pieper, E. Wolf, et M. Krause, « Laser machining in die making—a modern rapid tooling process », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 155-156, p. 1815-1820, nov. 2004, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2004.04.258.
- [140] C. Y. Tam et C. H. Shek, « Oxidation Behavior of Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> Bulk Metallic Glass », *Journal of Materials Research*, vol. 20, n° 6, p. 1396-1403, juin 2005, doi: 10.1557/JMR.2005.0182.
- [141] C. Y. Tam et C. H. Shek, « Oxidation-induced copper segregation in Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> bulk metallic glass », *Journal of Materials Research*, vol. 21, n° 4, p. 851-855, avr. 2006, doi: 10.1557/jmr.2006.0120.
- [142] L. Liu et K. C. Chan, « Oxidation of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> bulk metallic glass in the glassy state and the supercooled liquid state », *Appl. Phys. A*, vol. 80, n° 8, p. 1737-1744, mai 2005, doi: 10.1007/s00339-003-2470-4.
- [143] B. Sarac, S. Bera, S. Balakin, M. Stoica, M. Calin, et J. Eckert, « Hierarchical surface patterning of Ni- and Be-free Ti- and Zr-based bulk metallic glasses by thermoplastic net-shaping », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 73, p. 398-405, avr. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.12.059.
- [144] U. Köster et L. Jastrow, « Oxidation of Zr-based metallic glasses and nanocrystalline alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 449-451, p. 57-62, mars 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.02.316.
- [145] R. Schulz, K. Samwer, et W. L. Johnson, « Kinetics of phase separation in Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> metallic glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 61-62, p. 997-1002, janv. 1984, doi: 10.1016/0022-3093(84)90673-2.

- [146] H. J. Kang, C. H. Kim, N. S. Park, D. J. O'Connor, et R. MacDonald, « Preferential sputtering and surface segregation of CuZr alloys », *Applied Surface Science*, vol. 100-101, p. 329-332, juill. 1996, doi: 10.1016/0169-4332(96)00235-8.
- [147] D. H. Kim, W. T. Kim, E. S. Park, N. Mattern, et J. Eckert, « Phase separation in metallic glasses », *Progress in Materials Science*, vol. 58, n° 8, p. 1103-1172, oct. 2013, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.04.002.
- [148] G. I. Nkou Bouala *et al.*, « Structural and microstructural evolution of amorphous Zr-Cu-Ag thin-film alloys under thermal constraint: An in situ approach », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 851, p. 156908, janv. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156908.
- [149] M. Faustini *et al.*, « Dynamic Shaping of Femtoliter Dew Droplets », *ACS Nano*, vol. 12, n° 4, p. 3243-3252, avr. 2018, doi: 10.1021/acsnano.7b07699.
- [150] Y. Jiao *et al.*, « Investigations in the fabrication of surface patterns for wettability modification on a Zr-based bulk metallic glass by nanosecond laser surface texturing », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 283, p. 116714, sept. 2020, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2020.116714.
- [151] V. M. Villapún *et al.*, « Optimizing the antimicrobial performance of metallic glass composites through surface texturing », *Materials Today Communications*, vol. 23, p. 101074, juin 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101074.
- [152] I. Shivakoti, G. Kibria, R. Cep, B. B. Pradhan, et A. Sharma, « Laser Surface Texturing for Biomedical Applications: A Review », *Coatings*, vol. 11, n° 2, p. 124, févr. 2021, doi: 10.3390/coatings11020124.
- [153] W. Liu, S. Liu, et L. Wang, « Surface Modification of Biomedical Titanium Alloy: Micromorphology, Microstructure Evolution and Biomedical Applications », *Coatings*, vol. 9, n° 4, p. 249, avr. 2019, doi: 10.3390/coatings9040249.
- [154] M. Martínez-Calderon *et al.*, « Surface micro- and nano-texturing of stainless steel by femtosecond laser for the control of cell migration », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 36296, nov. 2016, doi: 10.1038/srep36296.
- [155] S. Comby-Dassonneville *et al.*, « ZrCuAg Thin-Film Metallic Glasses: Toward Biostatic Durable Advanced Surfaces », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 14, p. 17062-17074, avr. 2021, doi: 10.1021/acsam.1c01127.
- [156] Y. Liu *et al.*, « Combinatorial development of antibacterial Zr-Cu-Al-Ag thin film metallic glasses », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 26950, mai 2016, doi: 10.1038/srep26950.
- [157] A. Etiemble *et al.*, « Innovative Zr-Cu-Ag thin film metallic glass deposited by magnetron PVD sputtering for antibacterial applications », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 707, p. 155-161, juin 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.259.



- [158] J.-H. Woo, S.-Y. Park, D. Koo, M. H. Song, H. Park, et J.-Y. Kim, « Highly Elastic and Corrosion-Resistive Metallic Glass Thin Films for Flexible Encapsulation », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, n° 4, p. 5578-5585, févr. 2022, doi: 10.1021/acsami.1c20551.
- [159] H. Huang, P. Zhang, Z. Yu, L. Shen, H. Shi, et Y. Tian, « Femtosecond laser-induced transformation mechanism from 1D groove structure to 2D microholes structure on the surface of Zr-based metallic glasses », *Optics & Laser Technology*, vol. 146, p. 107555, févr. 2022, doi: 10.1016/j.optlastec.2021.107555.



# PRODUCTION SCIENTIFIQUE

## PUBLICATIONS

- M. Prudent, F. Bourquard, A. Borroto, J.-F. Pierson, F. Garrelie, et J.-P. Colombier, “Initial Morphology and Feedback Effects on Laser-Induced Periodic Nanostructuring of Thin-Film Metallic Glasses”, *Nanomaterials*, vol. 11, no 5, p. 1076, mai 2021, doi: 10.3390/nano11051076.
- M. Prudent, D. Iabbaden, F. Bourquard, S. Reynaud, Y. Lefkir, A. Borroto, J.-F. Pierson, F. Garrelie, and J.-P. Colombier, “High-Density Nanowells Formation in Ultrafast Laser-Irradiated Thin Film Metallic Glass”, *Nano-Micro Lett.*, vol. 14, no 1, p. 103, avr. 2022, doi: 10.1007/s40820-022-00850-4.

## BREVET

- Procédé de génération de nanoparticules en surface d'un substrat et pièce comportant un tel substrat, déposé en 2021.

## CONFÉRENCES INTERNATIONALES : CONTRIBUTED TALKS

- (POSTER) M. Prudent, F. Bourquard, X. Sedao, F. Garrelie, and J.-P. Colombier, “Surface texturing of metallic glasses by ultrashort laser pulses”, **Liquid and Amorphous Metals, LAM17**, Lyon (France) – août 2019
- (ORAL) M. Prudent, F. Bourquard, A. Borroto, J.-F. Pierson, F. Garrelie, and J.-P. Colombier, “Nanowells and nanoripples formation in ultrafast laser irradiated thin film metallic glass”, **European Materials Research Society, EMRS 2020**, Strasbourg (France) – mai 2021 – Visioconférence
- (ORAL) M. Prudent, F. Bourquard, A. Borroto, J.-F. Pierson, F. Garrelie, and J.-P. Colombier, “Multiscale surface texturing of zirconium based thin film metallic glasses by femtosecond laser pulses”, **Advanced Laser Technologies, ALT21**, Moscow (Russie) – septembre 2021 – Visioconférence





## RÉSUMÉ

Ces travaux de thèse s'axent autour de la fonctionnalisation de surface, par laser femtoseconde, de films minces de verres métalliques, principalement à base de zirconium et de cuivre. Cette fonctionnalisation se décompose en deux sous-catégories : la création de modifications topographiques et la génération de modifications structurales et chimiques. Pour ce faire, différents dispositifs d'irradiation et une large gamme de paramètres ont été testés. Les résultats d'irradiations s'orientent autour de deux pôles, à savoir, les irradiations en régime de fluences de nanostructuration et d'ablation. En régime peu ablatif, nous avons révélé la possibilité de générer une forte concentration de nanopuits en surface du matériau irradié. Le point fort des résultats est que l'ensemble du procédé et des caractéristiques de ces nanopuits peuvent être maîtrisés : de la formation des films minces avec la morphologie adéquate, à leur irradiation. Une mise en forme temporelle d'impulsion a permis de créer une double structuration constituée de nanopuits et de HSFL. Les régimes ablatifs d'irradiation ont révélé des structures plus marquées comme des LSFL. Cependant, ils ont surtout mis en lumière des phénomènes chimiques de ségrégation d'espèces et d'oxydation préférentielle se produisant dans le matériau irradié. Ces résultats de recherche ouvrent des perspectives applicatives combinant les domaines de prédilection des verres métalliques à ceux des texturations laser. Nos couches minces de verre métallique texturées par laser pourront présenter des propriétés mécaniques accrues, une mouillabilité contrôlée, un comportement antibactérien, ou seront également aptes à stocker des liquides actifs.

Mots-clés : couche mince de verre métallique ; interaction laser – verre métallique ; laser femtoseconde ; LIPSS ; mise en forme temporelle ; nanostructuration ; nanopuit ; fonctionnalisation de surface ; modification structurale ; ségrégation chimique.

## ABSTRACT

This research focuses on the surface functionalization of Zr- and Cu-based thin film metallic glasses by femtosecond laser pulses. This functionalization can be classified into two sub-categories: the creation of topographical modifications and the generation of structural and chemical changes. To achieve this objective, different irradiation systems and a range of parameters were tested. The irradiation results are oriented around two axes, namely, irradiations in the nanostructuration fluence regime and those in the ablative regime. In the non-ablative regime, we revealed the possibility to generate a high concentration of nanowells on the surface of the irradiated material. The strength of our results is that the whole process and the control of the characteristics of these nanowells can be monitored: from the formation of thin films with the appropriate morphology, to their irradiation. A temporal pulse shaping allowed for the creation of a multiscale surface structure made of nanowells and HSFL. The ablative irradiation regimes revealed more pronounced structures such as LSFL. However, they mainly highlighted the occurrence of chemical phenomena in the irradiated material, including chemical species segregation and preferential oxidation. These research results open up new application perspectives combining the focus domains of both metallic glasses and laser texturing. Our laser-textured thin film metallic glasses may exhibit advanced mechanical properties, controlled wettability, antibacterial behaviour, or they may also store active liquids.

Keywords: thin film metallic glass; laser – metallic glass interaction; femtosecond laser; LIPSS; temporal beam shaping; nanostructuration; nanowell; surface functionalisation; structural modification; chemical segregation.