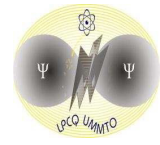


MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MEMOIRE DE MASTER

Filière : Physique

Option : Nanophysique

Présenté par :

RABHI Farid

Thème

*Texturisation d'une surface par laser femtoseconde
pour des applications en photovoltaïques.*

Devant le jury d'examen composé de :

Lounis	Amel	Maître de Conférences B	U.M.M.T.O.	Président
Deghiche	Djamel	Professeur	U.M.M.T.O.	Rapporteur
Djouder	Madjid	Maître de Conférences A	U.M.M.T.O.	Co-Rapporteur
Lamrous	Omar	Professeur	U.M.M.T.O.	Examineur
Mitiche	M. Djerdjer	Professeur	U.M.M.T.O.	Examineur
Bekda	Ahmed	Maître de Conférences B	U.M.M.T.O.	Examineur

Soutenu publiquement le : 11/07/2023

Année universitaire : 2022/2023

Remerciements

Ce travail préliminaire à la recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi Ouzou .

Avant d'entamer la présentation du travail en question, je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et d'achever ce mémoire .

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon promoteur, Deghiche Djamel, et mon co-promoteur, Madjid Djouder. Leur collaboration et leur engagement ont été d'une importance capitale dans la réalisation de ce mémoire. Malgré leurs multiples responsabilités, ils ont su trouver du temps pour me soutenir et me conseiller. Leur disponibilité et leur expertise ont grandement enrichi mon travail. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour leur dévouement et leur contribution précieuse à ce projet.

Je tiens à remercier vivement le Professeur Mezeghrane AbdeLaziz, directeur du laboratoire LPCQ pour son accueil, au sein du Laboratoire (LPCQ) .

Je remercie également l'ensemble des enseignants de l'UMMTO qui ont contribué à ma formation tout au long de mon cursus au sein de cette université.

Je suis honoré et je remercie madame Lounis Amel d'avoir accepté de présider le jury, et Mr. Lamrous Omar , Mr. mitiche M.Djerdjer ,Mr. Bekda Ahmed d'examiner ce travail. Merci pour votre disponibilité.

Je remercie l'ensemble de mes amis de la promotion, pour vos agréables souvenirs .Sans oublier les doctorants pour vos conseils et votre disponibilité à tout moments.

Mes sincère remerciements sont adressés à mes parents, pour tous les conseils, les encouragements et leurs soutiens tout au long de mes études .

Dédicace

*je dédie ce travail
à mes parents
à toute la famille à mes amis*

Résumé :

Ce mémoire se focalise sur l'ablation de matériaux à l'aide d'impulsions laser femtoseconde, une technique à la fois intrigante d'un point de vue théorique et pratique. L'ablation femtoseconde, en induisant des modifications de surface et la création de nanostructures, présente des avantages significatifs pour diverses applications, notamment dans le domaine médical.

Dans cette étude, nous examinons numériquement la morphologie des cratères et des structures engendrées par une ou deux impulsions laser femtoseconde. Notre approche, basée sur la méthode particulaire Particle-in-cell (PIC), nous permet de modéliser l'interaction entre une onde électromagnétique et un matériau solide.

L'ensemble de nos travaux offre un aperçu essentiel de l'impact de l'ablation femtoseconde sur la morphologie des surfaces et ouvre la voie à des applications innovantes, en particulier dans le domaine médical.

Mots-clés : *Laser femtoseconde, nanostructure, ablation, PIC, stries*

Abstract :

This thesis focuses on the ablation of materials using femtosecond laser pulses, a technique that is both intriguing from both a theoretical and practical standpoint. Femtosecond ablation, by inducing surface modifications and creating nanostructures, offers significant advantages for various applications, notably in the medical field.

In this study, we numerically examine the morphology of craters and structures generated by one or two femtosecond laser pulses. Our approach, based on the particle-in-cell (PIC) method, allows us to model the interaction between an electromagnetic wave and solid material.

Our work as a whole provides essential insights into the impact of femtosecond ablation on surface morphology and opens the way to innovative applications, particularly in the medical field.

keywords : *Laser femtosecond, nanostructure, ablation, PIC, ripples,*

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	iii
Liste des tableaux	v
Introduction Générale	1
1 Nanostructuration par impulsion femtoseconde et ses applications.	3
1.1 Introduction :	3
1.2 L’ablation laser :	3
1.3 Génération des pulses ultracourte :	4
1.4 Nanostructuration de la surface ablatée :	5
1.5 Formation des LIPSS :	6
1.5.1 Orientation des LIPSS :	6
1.5.2 Influence du nombre d’impulsions et de l’énergie déposée sur la formation des LIPSS :	7
1.6 Intérêt des nanostructures :	8
1.6.1 Intérêt des nanostructures dans les cellules photovoltaïques :	9
1.6.2 Intérêt des nanostructures dans le domaine médicale :	10
1.6.3 Fabrication de nanoparticules :	12
1.7 Conclusion :	14
2 Modalisation numérique de l’ablation laser.	15
2.1 Introduction :	15
2.2 Méthode particulière PIC (Particles-In-cell) :	15
2.3 Modèle adopté :	16

2.3.1	Condition aux bords :	17
2.3.2	Algorithme de la méthode PIC :	18
2.4	Méthode FDTD :	19
2.5	Conclusion :	19
3	Propriétés morphologiques des surfaces ablatée.	20
3.1	Introduction :	20
3.2	Paramétrés des simulations :	20
3.3	Ablation à une impulsion :	21
3.4	La variation de la profondeur :	24
3.5	La distance moyenne des stries :	25
3.6	Ablation a deux impulsions :	26
	Conclusion Générale	28
	Bibliographie	29

Table des figures

1.1	Exemple de perçage par des lasers de différentes durées d'impulsion (de ns à fs) et aussi un laser continue (WC) [3].	4
1.2	mécanisme d'ablation.	4
1.3	Exemple pour huit modes en phase [4]	5
1.4	Observation de deux structures LIPSS présentant une orientation différente par rapport à la polarisation (double flèche rouge) après une irradiation laser par 103 impulsions femtosecondes et 1012 W/cm ² sur une cible de BaF ₂ [5]	7
1.5	Différents types de LIPSS à la surface du cuivre en fonction de la fluence laser et du nombre d'impulsions d'après[5].	8
1.6	Spectre du soleil. Le gap du Silicium est de 1,07 eV, un photon d'énergie Inférieure à cette valeur n'est pas absorbé (sauf par des processus multi-photoniques, qui restent cependant très faibles dans ce domaine d'intensité lumineuse). Ceci correspond à des longueurs d'ondes supérieures à 1100 nm.[4]	9
1.7	Réflexion, transmission et absorption comparées d'une surface de n-Si non Structurée et une autre traitée par 500 pulses laser de 100 fs, à une longueur d'onde centrale de 800 nm et à une fluence de 0,8 J/cm ² dans un environnement de SF ₆ . [4]	10
1.8	les applications du titane et de ses alliages dans la fabrication de prothèses de hanche (a), de genou (b), d'implants dentaires (c), de stents vasculaires (d) et de vis et plaques pour la fixation osseuse (e),[8]	11
1.9	l'adsorption de fluides et de protéines corporels et de l'adhérence cellulaire sur la surface de l'implant pendant les premiers stades de la formation osseuse, où la mouillabilité joue un rôle crucial.[8]	11

1.10	Croissance des cellules de fibroblastes NIH 3T3 sur des surfaces en acier inoxydable à motifs. Les fibroblastes ont été cultivés pendant 3 et 5 jours sur des surfaces en acier inoxydable induit par laser.[7]	12
1.11	Méthode et principe de séparation.[9] Impression à jet d'encre. (a) Composition de l'encre pour l'impression à jet d'encre; (b) structures imprimées sur du verre avec des encres bleues ($d = 100-120$ nm), illumination allumée. (c) Éclairage éteint.	13
1.12	Impression 3D. (a) Compositions d'encre pour l'impression 3D; (b) Processus d'impression sur verre à l'aide d'une fraction verte de NP de Si ($d = 120-150$ nm). (c) Structures imprimées sur verre sans arrière-plan, éclairage éteint, (d) avec fond noir, éclairage éteint, (e) avec éclairage et finalement (f) Éclairage allumé avec un fond noir [9].	14
2.1	Schéma de la réflexion spéculaire sur un bord. La position de la particule tracée avec une ligne discontinue, à gauche du bord, et la vitesse associée sont ceux correspondant à l'instant $t + \Delta t$ ($t + \Delta t = 2$ pour la vitesse) si le bord n'existait pas [4].	18
2.2	Organigramme de la méthode PIC.	19
3.1	(a) schéma du domaine de simulation (b) enveloppe temporelle de l'impulsion	21
3.2	Densité électronique pour différentes intensités	23
3.3	(a) onde de choc électronique se propageant à l'intérieur de la matière. (b) Charge électrique nette	24
3.4	(a) composante v_x . (b) composante v_y	24
3.5	variation de profondeur des cratères , en fonction,(a) l'intensité laser, (b) données expérimentales [sakabe [10]].	25
3.6	Distance moyenne entre la strie en fonction : (a) l'intensité laser, (b) données expérimentales [sakabe [10]].	26
3.7	surface initiale pour la seconde ablation. Elle est tracée à partir des simulations à une impulsion.	27
3.8	Densité des électrons. La surface bleu claire est la partie ablatée par la seconde impulsion.	27

Liste des tableaux

3.1 paramètre de la simulation. 21

Introduction Générale :

L'ablation de matériaux par des impulsions laser femtoseconde est une technique très intéressante non seulement d'un point de vue théorique mais aussi d'un point de vue pratique. En effet la compréhension de l'interaction rayonnement-matière à l'échelle femtoseconde est toujours un sujet de nombreux travaux de recherche. Pour la pratique, les impulsions femtoseconde génèrent des ablations non-thermiques, donc « très propre », parfaite pour les applications médicales notamment en ophtalmologie.

De plus, l'ablation femtoseconde change la nature de la surface du matériau et change sa morphologie. On y observe la création de nanostructures très intéressantes dans des applications industrielles telles que : la photovoltaïque, les prothèses médicales, ... etc.

Dans le travail que l'on présente ici, notre but est d'étudier numériquement la morphologie des cratères et des structures produites par une impulsion puis par deux impulsions laser femtoseconde.

Pour modéliser l'interaction d'une onde électromagnétique avec un solide, on peut avoir recours à plusieurs approches : approche particulaire, approche fluide et approche cinétique. Nous avons choisi l'approche particulaire dite Particle-in-cell (PIC). Elle se base sur le mouvement de pseudo- particules dans l'espace des phases du système physique couplé aux équations de Maxwell. C'est une méthode qui est très utilisée en physique des plasmas et en astrophysique.

Dans le premier chapitre on présente le phénomène d'ablation par des impulsions laser d'une durée de quelques dizaines de femtoseconde ($10^{-15}s$). On exposera aussi le principe de la production des impulsions femtosecondes et l'effet de l'ablation femtoseconde sur la formation de nanostructures sur la surface des cratères. On terminera le chapitre par exposer quelques utilisations pratiques de l'ablation femtoseconde et l'utilité de la nanostructuration qui résulte de l'ablation notamment dans le domaine médical.

Dans le deuxième chapitre, on présente le modèle numérique que nous avons adopté (PIC)

avec un rappel des équations de Maxwell.

Dans le dernier chapitre on présente les résultats obtenus dans deux cas : ablation à une impulsion et l'ablation à deux impulsions. En effet, un article récent montre l'intérêt des nanostructures produites par deux impulsions femtosecondes successives pour l'adhérence des tissus biologiques.

Nanostructuration par impulsion femtoseconde et ses applications.

1.1 Introduction :

La nanostructuration par impulsion femtoseconde est une technique très prometteuse qui ouvre de nombreuses possibilités d'innovation et d'avancement dans divers domaines. Dans ce chapitre, nous allons découvrir une méthode avancée appelée "nanostructuration par impulsion femtoseconde" et comment elle est utilisée dans de nombreux domaines.

1.2 L'ablation laser :

L'ablation laser constitue l'une des applications importantes des lasers, c'est une méthode polyvalente utilisée dans de nombreux domaines. L'ablation est le processus où l'énergie du laser est utilisée pour enlever de la matière à la surface d'un matériau : lorsque la densité d'énergie déposée dans la matière dépasse celle associée à la cohésion des atomes ou des molécules, on assiste à une évaporation de la matière, les particules sont alors éjectées à des vitesses très élevées [1].

Pour l'ablation, on peut utiliser des lasers pulsés avec des durées d'impulsion variables, allant de quelques femtosecondes à quelques microsecondes en général. Les impulsions ultracourtes de l'ordre de la femtoseconde sont plus efficaces car elles produisent des densités d'énergie plus élevées avec la même puissance de laser que les impulsions plus longues en nanosecondes . [2].

Les impulsions ultracourtes ont une durée plus courte que le temps nécessaire pour que les électrons se refroidissent ($\tau_L \ll \tau_e$). Ainsi, l'ablation se produit avant que la chaleur ne se propage et ne s'accumule dans le reste du matériau, évitant ainsi les dommages collatéraux.

1.3. GÉNÉRATION DES PULSES ULTRACOURTE :

Cela en fait une technique idéale pour l'usinage à l'échelle microscopique et nanoscopique, car elle minimise les dommages causés au reste de la pièce pendant le processus, comme on peut le voir dans la Figure (1.1) qui présente les résultats de perçage obtenus avec différents types de lasers[2].

Pour être plus précis, lorsqu'un matériau est exposé à un rayonnement laser, il subit un processus d'ablation figure (1.2). L'impulsion laser est absorbée par les électrons en surface de la cible, qui ont une masse plus faible que les ions. Cela entraîne une augmentation initiale de la température électronique par rapport à la température ionique. Si l'énergie est suffisante, une partie du matériau est éjectée sous la forme de plasma composé d'électrons, d'ions et d'agrégats.

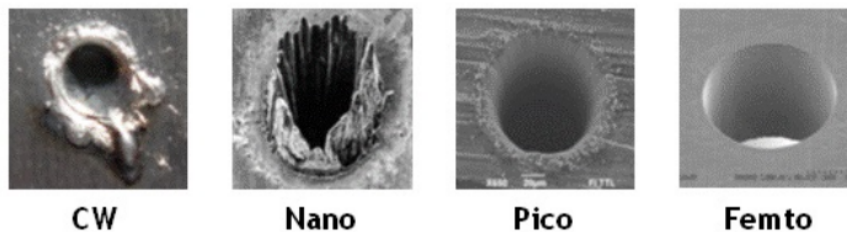


FIGURE 1.1 – Exemple de perçage par des lasers de différentes durées d'impulsion (de ns à fs) et aussi un laser continue (WC) [3].

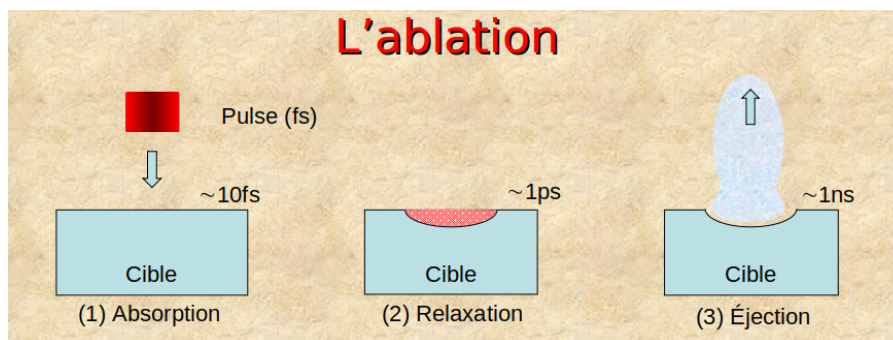


FIGURE 1.2 – mécanisme d'ablation.

1.3 Génération des pulses ultracourte :

Depuis l'apparition du premier laser à rubis de Theodore Maiman en 1960, les lasers ont eu un impact considérable sur la technologie et la recherche. Les premiers lasers ont été utilisés pour transformer la matière et pour produire des impulsions de haute puissance grâce à la technique de commutation. Dans les années 1960, le laser a été utilisé pour l'évaporation d'une surface solide pour l'analyse par spectroscopie d'émission. En 1964, l'utilisation d'un laser

pour former un plasma dans un gaz a été documentée pour la première fois. Dans les années 1980, la révolution des lasers a eu lieu avec l'invention de la technique CPA (Chirped Pulse Amplification, ou amplification à dérive de fréquence), qui a permis de produire des impulsions ultra-courtes de l'ordre de femtosecondes ($10^{-15}s$) avec une puissance considérablement accrue.

La production d'impulsions laser de forte puissance et de courte durée, suit deux étapes : la production d'impulsions courtes suivie de leur amplification. Un faisceau laser femtoseconde est équipé d'un milieu amplificateur capable d'émettre dans une large bande de plusieurs centaines de nanomètres, avec un mécanisme de blocage de modes et une compensation de la dispersion. Dans une cavité laser ordinaire, différents modes de phases aléatoires et d'amplitudes irrégulières peuvent se propager, produisant un rayonnement laser. Grâce au processus de blocage de mode, ces modes sont mis en phase à un moment précis, ce qui crée un train d'impulsions extrêmement fin (figure 1.3). Les impulsions courtes sont ensuite amplifiées tandis que le bruit indésirable entre deux pics successifs est éliminé, ce qui permet d'obtenir un verrouillage de mode et de produire des impulsions de forte puissance et de courte durée [4].

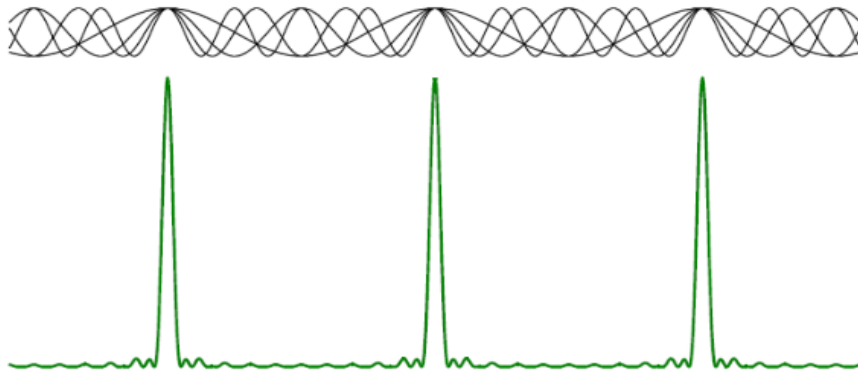


FIGURE 1.3 – Exemple pour huit modes en phase [4]

1.4 Nanostructuration de la surface ablatée :

Lorsqu'un matériau est irradié par un rayonnement laser, une partie de cette énergie est absorbée par les électrons de conduction et le réseau cristallin, la température de la cible augmente très rapidement. Si l'intensité est suffisante, une partie du matériau est éjectée violemment sous forme de plasma d'électrons, d'ions et d'agrégats. Un cratère se forme sur la surface de la cible avec des dimensions, profondeur et rayon, qui dépendent de la forme du faisceau laser et de sa fluence. Après cette ablation, souvent on observe sur le fond du cratère et sur les bords, la formation de structures périodiques de période spatiale proche de la longueur d'onde du laser, à savoir, quelques centaines de nanomètres. Ces structures périodiques sont désignées par

l'acronyme LIPSS pour Laser-Induced Periodic Surface Structures, que l'on peut traduire par : Structures périodiques de surface induites par laser [4].

1.5 Formation des LIPSS :

Le premier qui a observé la formation de structures périodiques filiformes (stries ou ondulations, ripples en anglais) nanométriques sur la surface d'un semi-conducteur irradié par un laser impulsionnel est Birnbaum en 1965. Depuis, le grand nombre de travaux effectués a montré les propriétés suivantes des stries :

- elles se forment sur les matériaux métalliques, semi-conducteurs et diélectriques.
- les stries sont généralement perpendiculaires à la polarisation du laser, bien que des stries parallèles peuvent être observées dans certains cas, elles restent toutefois rares.
- la période des stries est proche de la longueur d'onde du laser.
- elles sont obtenues pour des durées d'impulsions allant du nano au femtoseconde .
- elles se forment à des fluences légèrement au dessus du seuil d'ablation à un pulse ou avec un nombre de pulses modéré.

Avec l'avènement du laser femtoseconde, la situation s'est un peu compliquée. L'expérience a montré que les LIPSS formés par des impulsions femtosecondes (< 500 fs) ont une périodicité spatiale inférieure à la longueur d'onde du laser [4],[5].

1.5.1 Orientation des LIPSS :

Dans toutes les expériences de formation de LIPSS, la polarisation du laser est un paramètre important qui influence la forme et l'orientation des LIPSS. Les LIPSS présentent deux orientations différentes, une perpendiculaire et l'autre parallèle au champ électrique de la polarisation linéaire du faisceau laser. Ces deux structures s'additionnent perpendiculairement les unes aux autres. Cette information est illustrée sur cette figure(1.4).

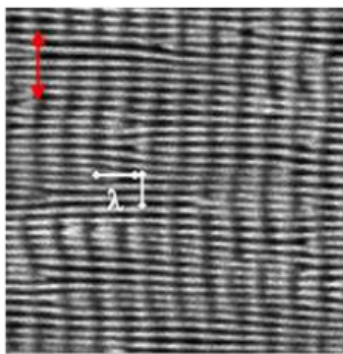


FIGURE 1.4 – Observation de deux structures LIPSS présentant une orientation différente par rapport à la polarisation (double flèche rouge) après une irradiation laser par 103 impulsions femtosecondes et 1012 W/cm² sur une cible de BaF₂ [5]

Autre spécificité liée au régime femtoseconde, la coexistence de deux types de LIPSS selon leurs périodes spatiales :

- Les LIPSS à faible fréquence, ou LSFL pour «Low Spatial Frequency LIPSS» , sont les structures mentionnées auparavant, qui ont une période proche de la longueur d'onde .
- Les LIPSS à fréquence élevée, ou HSFL pour «High Spatial Frequency LIPSS», toujours perpendiculaires à la polarisation, mais qui ont une période beaucoup plus petite que la longueur d'onde du laser , à la différence des LSFL, et dans le cas des semiconducteurs, ces structures n'apparaissent généralement que lorsque l'énergie du photon est inférieure au gap [4].

1.5.2 Influence du nombre d'impulsions et de l'énergie déposée sur la formation des LIPSS :

Les LIPSS sont formées en fonction de la dose d'énergie accumulée à partir du nombre d'impulsions et de l'énergie par impulsion. La présence de LIPSS est soumise à un seuil dépendant de la fluence laser et du nombre d'impulsions, et cela est vrai pour les métaux, les semi-conducteurs et les diélectriques. Selon les articles traitant du sujet, la formation de LIPSS nécessite plusieurs séries d'impulsions incidentes, mais le Laboratoire Hubert Curien a récemment démontré l'observation des LIPSS avec une seule impulsion laser [5].

Les études menées sur l'influence de la dose d'énergie déposée dans différents matériaux ont montré une corrélation entre la période des LIPSS et la dose d'énergie déposée, qui dépend de la fluence laser et du nombre d'impulsions. Selon une expérience rapportée dans la référence[6],il existe quatre types de LIPSS, qui sont représentés dans la Figure(1.5).

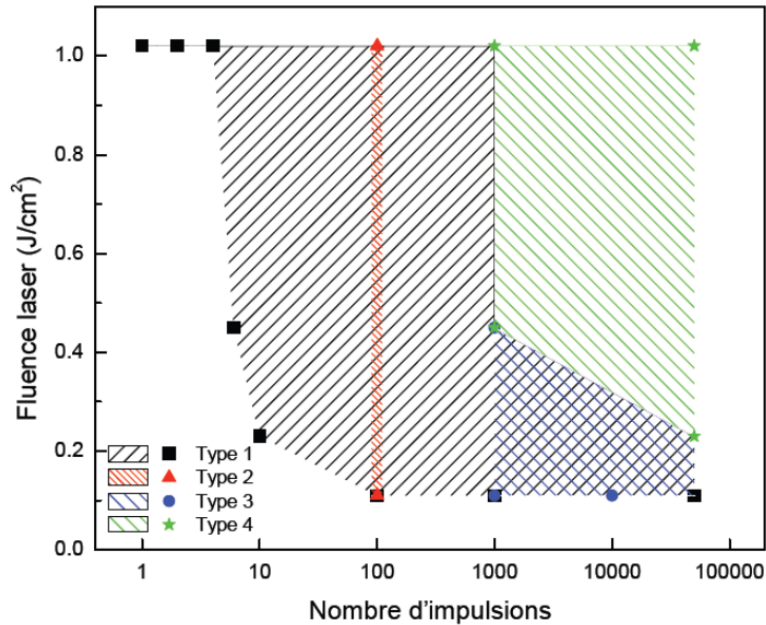


FIGURE 1.5 – Différents types de LIPSS à la surface du cuivre en fonction de la fluence laser et du nombre d'impulsions d'après[5].

Type 1 : LIPSS avec des périodes autour de la longueur d'onde, d'orientation perpendiculaire à la polarisation du champ incident.

Type 2 : LIPSS avec des périodes supérieures à la longueur d'onde (1-2 μm) et d'orientation parallèle à la polarisation du champ incident.

Type 3 : LIPSS sous forme de morphologies de type « worm-like » avec des périodes d'une longueur typique d'environ 2 μm .

Type 4 : LIPSS orientées dans la direction du perçage. Elles sont plus prononcées lorsque la polarisation du laser est parallèle à la surface de la paroi.

La dose d'énergie s'avère donc être un paramètre influent dans la formation des LIPSS.

1.6 Intérêt des nanostructures :

Les nanostructures présentent un grand intérêt dans diverses applications dans les domaines de la science, de la technologie et de l'industrie. Les structures périodiques de surface induites par laser (LIPSS) ont été largement étudiées ces dernières années, en raison de leur capacité à modifier les propriétés optiques, mécaniques et chimiques des surfaces. Les nanostructures peuvent également être utilisées pour contrôler les propriétés de mouillage et les interactions avec les cellules biologiques [7], ou encore pour augmenter l'efficacité de la conversion d'énergie

solaire dans les cellules photovoltaïques.

1.6.1 Intérêt des nanostructures dans les cellules photovoltaïques :

Les propriétés optiques de ces surfaces nano- ou micro-structurées sont très différentes de celles des surfaces non-structurées.

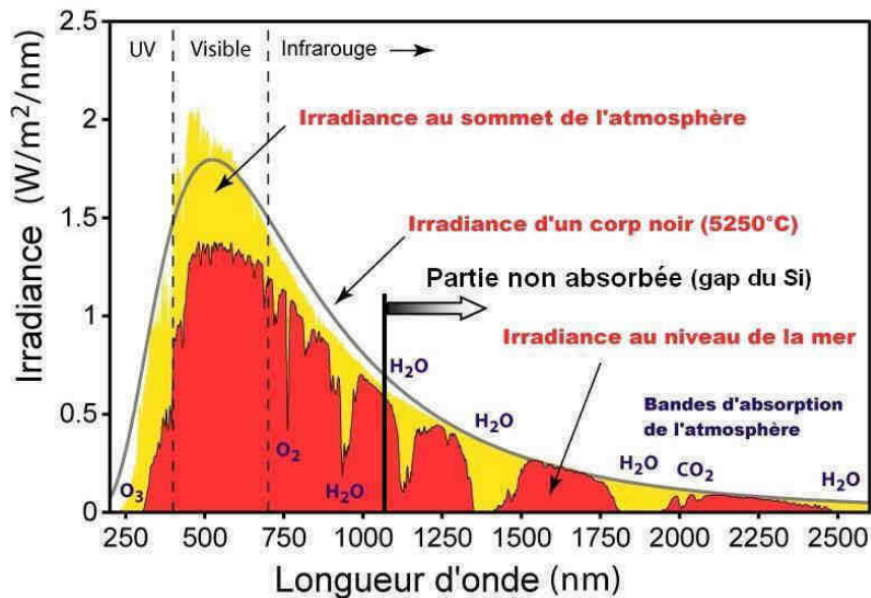


FIGURE 1.6 – Spectre du soleil. Le gap du Silicium est de 1,1 eV, un photon d'énergie Inférieure à cette valeur n'est pas absorbé (sauf par des processus multi-photoniques, qui restent cependant très faibles dans ce domaine d'intensité lumineuse). Ceci correspond à des longueurs d'ondes supérieures à 1100 nm.[4]

Le silicium est un matériau largement utilisé dans l'industrie optoélectronique car il absorbe bien la lumière dans le domaine visible, est abondant dans la nature et est relativement peu coûteux à produire. Cependant, l'utilisation de silicium dans les photodiodes est limitée au spectre de détection en dessous du proche infrarouge ($<1,1 \mu\text{m}$) et dans les cellules photovoltaïques, environ un tiers du rayonnement solaire n'est pas converti en électricité figure (1.6). La texturisation du silicium par laser femtoseconde peut résoudre ces problèmes en créant des microstructures qui changent la structure du cristal, ce qui modifie également la structure de la bande d'énergie. Cela peut améliorer la capacité de détection de la photodiode dans le spectre infrarouge proche et augmenter l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en électricité dans les cellules photovoltaïques.

La figure 1.7 illustre la différence d'absorption de lumière entre une surface traitée par laser dans un environnement de SF₆ (avec des cônes pointus appelés "spikes") et une surface non traitée. On peut observer clairement que la surface traitée présente un saut d'absorption de lumière dans l'infrarouge d'environ 0,10 à plus de 0,90, avec une relative stabilité, et dans

l'ultraviolet d'environ 0,30 à 0,95. Ce type de comportement est particulièrement intéressant pour la fabrication de diodes.

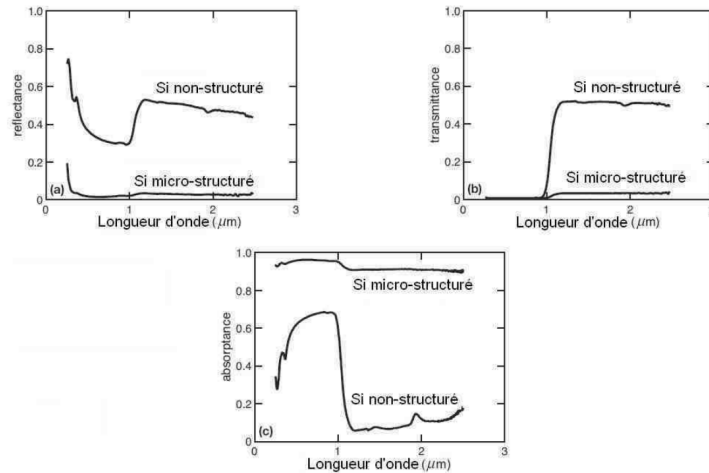


FIGURE 1.7 – Réflexion, transmission et absorption comparées d'une surface de n-Si non Structurée et une autre traitée par 500 pulses laser de 100 fs, à une longueur d'onde centrale de 800 nm et à une fluence de 0 :8 J= cm2 dans un environnement de SF6.[4]

1.6.2 Intérêt des nanostructures dans le domaine médicale :

Le marché mondial des implants dentaires et orthopédiques (figure 1.8) connaît une croissance significative en raison du vieillissement de la population et de la nécessité de traiter des patients de plus en plus jeunes. Malgré les progrès réalisés, ces implants sont confrontés à des problèmes tels que l'inflammation, l'infection, la corrosion, la rupture et le manque d'ostéo-intégration. Parmi ces problèmes, l'ostéo-intégration insuffisante et les infections représentent des défis majeurs. L'ostéo-intégration est le contact étroit entre l'os et le matériau de l'implant, et son absence peut entraîner le rejet de celui-ci. Les infections osseuses, principalement causées par des bactéries sont fréquentes et entravent l'intégration appropriée de l'implant, entraînant des dommages articulaires et osseux dus à l'inflammation.

Plusieurs méthodes (physiques, chimiques et mécaniques) ont été étudiées pour la modification de surface des alliages titane, cependant elles présentent des limites en termes de pollution, de modification structurelle et de géométrie. Les lasers ultra-rapides offrent une solution prometteuse en permettant la création de surfaces micro et nano structurées de manière (figure 1.8) reproductible, améliorant ainsi la biocompatibilité, l'ostéo-intégration et réduisant la colonisation bactérienne.

La texturisation de surface est également un facteur important dans la réussite des implants. Les textures de surface créent des zones de rugosité et d'anisotropie, qui peuvent influencer la mouillabilité de la surface, l'adsorption des protéines et la réponse cellulaire (figure 1.9).

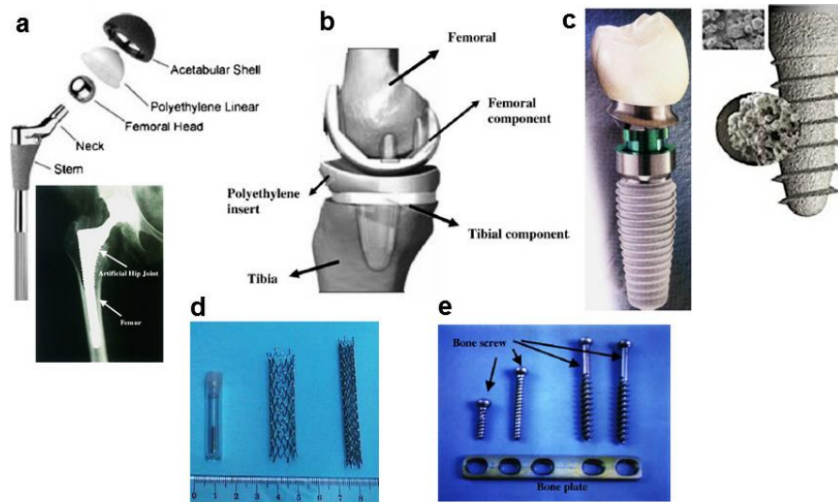


FIGURE 1.8 – les applications du titane et de ses alliages dans la fabrication de prothèses de hanche (a), de genou (b), d'implants dentaires (c), de stents vasculaires (d) et de vis et plaques pour la fixation osseuse (e),[8]

7

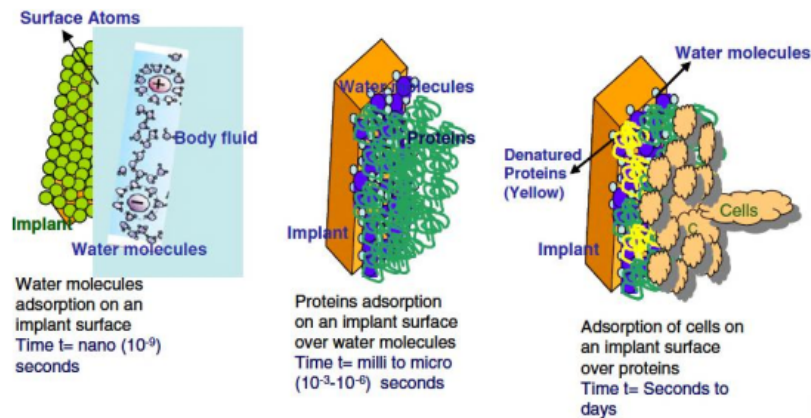


FIGURE 1.9 – l'adsorption de fluides et de protéines corporels et de l'adhérence cellulaire sur la surface de l'implant pendant les premiers stades de la formation osseuse, où la mouillabilité joue un rôle crucial.[8]

La mouillabilité des implants joue un rôle important dans la dispersion des fluides biologiques et l'adsorption de molécules essentielles lors des premières étapes de la formation osseuse. Lorsqu'un implant est placé dans le corps, il entre en contact avec des fluides biologiques. La manière dont ces fluides se répandent sur la surface de l'implant et les molécules importantes qui s'y fixent peuvent influencer la formation osseuse autour de l'implant. Les protéines présentes dans les tissus environnants s'attachent à la surface de l'implant et forment une couche. Les cellules du corps interagissent ensuite avec cette couche de protéines plutôt qu'avec la surface de l'implant elle-même [8].

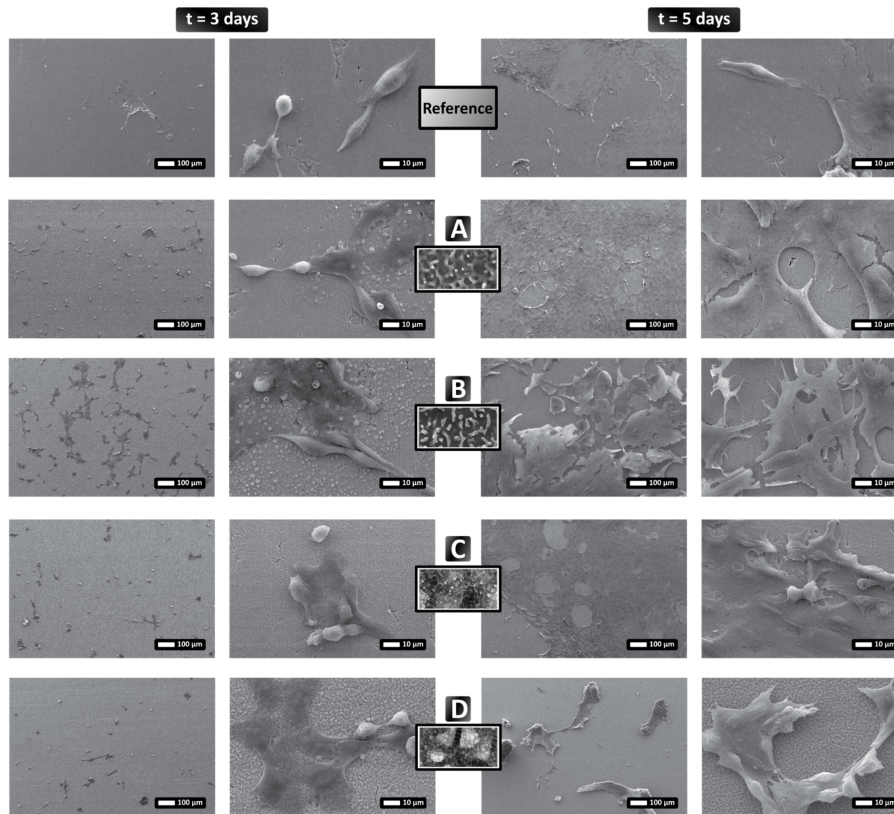


FIGURE 1.10 – Croissance des cellules de fibroblastes NIH 3T3 sur des surfaces en acier inoxydable à motifs. Les fibroblastes ont été cultivés pendant 3 et 5 jours sur des surfaces en acier inoxydable induit par laser.[7]

D'après la figure (1.10), les cellules NIH 3T3 présentent des interactions différentes avec différents surfaces structurées. Après 3 jours, on observe une meilleurs adhérence des cellules à la structure représentée dans la (figure 1.10-B) caractérisée par une surface texturée contenant un mélange de HSFL (Haute fréquence spatiale induite par laser) et de nanopoints, tandis que les autres surfaces présentant une adhérence plus faibles avec un mélange des cellules globulaires et aplaties. Après 5 jours les cellules se sont bien développées sur les surfaces contenant HSFL et des LSFL (basse fréquence spatiale induite par laser). [7].

1.6.3 Fabrication de nanoparticules :

La méthode d'ablation laser en milieu liquide permet une synthèse continue à grande échelle de nanoparticules de silicium. Ces nanoparticules obtenues sont pures, sans contaminants, et prêtes à être utilisées immédiatement. De plus, La méthode d'ablation laser en milieu liquide est respectueuse d l'environnement car elle n'utilise pas de réactifs chimiques nocifs [9].

La figure (2.1) illustre le processus de la synthèse et de séparation des nanoparticules [9]. Un laser femtoseconde est focalisé sur un point spécifique sur la surface de la cible placée dans une cellule. Deux canaux permettent la circulation du liquide et acheminer les nanoparticules vers

1.6. INTÉRÊT DES NANOSTRUCTURES :

l'extérieur. Pour la production de masse des nanoparticules la cellule est déplacée à l'aide d'un système de motorisation. Une fois la génération des nanoparticules terminée, elles sont séparées en fonction de leur taille en utilisant la centrifugation.

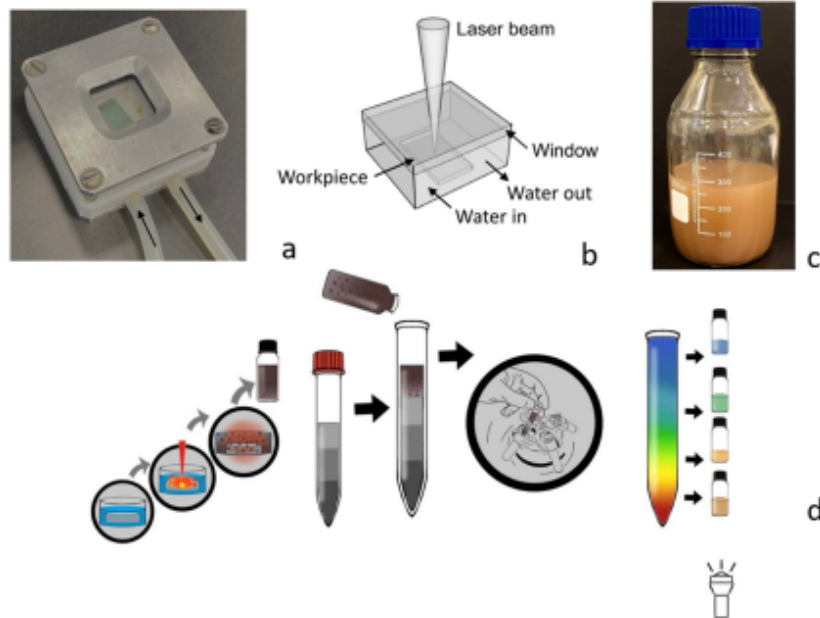


FIGURE 1.11 – Méthode et principe de séparation.[9] Impression à jet d'encre. (a) Composition de l'encre pour l'impression à jet d'encre ; (b) structures imprimées sur du verre avec des encres bleues ($d = 100-120$ nm), illumination allumée. (c) Éclairage éteint.

Les nanoparticules se séparent en fonction de leur densité, formant différentes couches dans la cuvette. En aspirant les nanoparticules des différentes couches, il est possible d'isoler les particules selon leurs tailles.

Les applications de ces nanoparticules sont très diverses. Par exemple la fabrication d'encre pour l'impression 3D comme on peut le voir sur la figure (1.12).

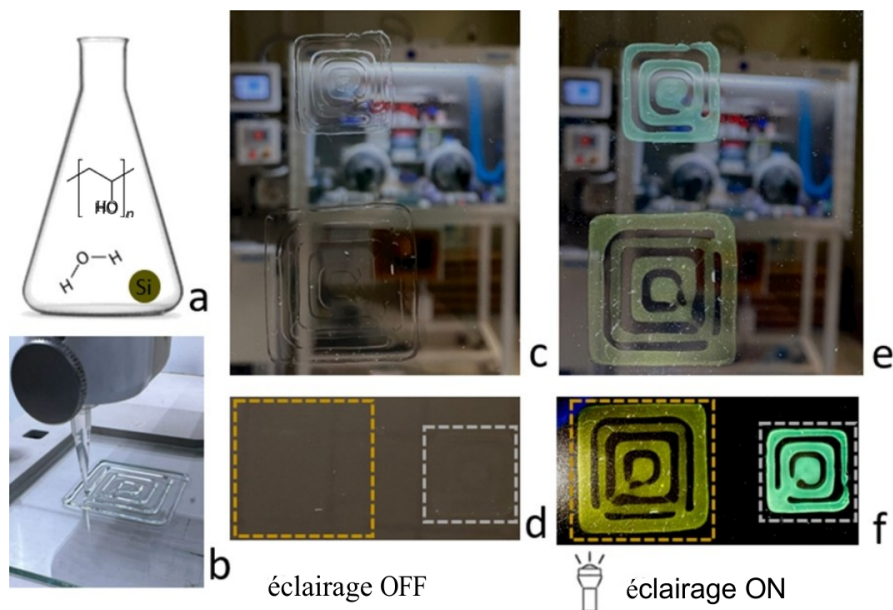


FIGURE 1.12 – Impression 3D. (a) Compositions d’encre pour l’impression 3D ; (b) Processus d’impression sur verre à l’aide d’une fraction verte de NP de Si ($d = 120-150$ nm). (c) Structures imprimées sur verre sans arrière-plan, éclairage éteint, (d) avec fond noir, éclairage éteint, (e) avec éclairage et finalement (f) Éclairage allumé avec un fond noir [9].

1.7 Conclusion :

Après l’ablation laser on obtient des nanostructures qui peuvent être utilisées pour améliorer l’efficacité des cellules solaires en augmentant l’absorption de la lumière ou pour créer des surfaces super-hydrophobes qui repoussent l’eau. Elles peuvent également être utilisées pour contrôler les interactions entre les surfaces et les cellules biologiques, ce qui peut avoir des applications dans le domaine médical. Comme on peut utiliser cette méthode d’ablation en milieu liquide pour synthétiser des nanoparticules dans le but de l’impression 3D à jet d’encre.

Modalisation numérique de l'ablation laser.

2.1 Introduction :

Il existe plusieurs méthodes pour simuler la formation des nanostructures, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients. La méthode particulaire offre une précision élevée, mais elle est souvent plus lente pour obtenir des résultats. La méthode fluide est plus rapide, mais elle peut manquer de précision dans certains cas. Notre étude dans ce chapitre se concentrera principalement sur la méthode PIC (Particle-in-Cell) qui offre un compromis entre les deux approches particulaire et fluide. Cette méthode nous permettra d'obtenir des résultats relativement précis tout en simplifiant le processus de calcul.

2.2 Méthode particulaire PIC (Particles-In-cell) :

La méthode PIC est une méthode numérique utilisée pour simuler des phénomènes physiques impliquant des interactions à longue portée. Elle est basée sur la division de l'espace de simulation en petites cellules contenant un grand nombre de particules simulées, qui sont résolues individuellement en prenant en compte les interactions à longue portée. On peut dire que la méthode PIC est une méthode intermédiaire entre les modélisations particulaire et fluides, et elle est particulièrement utile pour simuler des phénomènes en physique des plasmas et en astrophysique.

Depuis les premières simulations PIC des années 1950, où le nombre de particules ne dépassait pas le millier, l'utilisation de calculateurs permet aujourd'hui de simuler jusqu'à 10^{10} particules.

Les équations (2.1), (2.2), (2.3) et (2.4) décrivent comment les cellules changent avec le temps dans l'espace des phases. Elles peuvent être interprétées comme la formule de la deuxième loi

de Newton pour des objets qui se déplacent en réponse à des forces.

$$\frac{dN_p}{dt} = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{dx_p}{dt} = v_p \quad (2.2)$$

$$\frac{dv_p}{dt} = \frac{F_p}{m} \quad (2.3)$$

$$F_p(x_p) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_x(x - x_p)F(x)dx \quad (2.4)$$

L'étude d'un système avec la méthode pic se ramène à l'étude d'un système de pseudo-particules.

2.3 Modèle adopté :

Pour simuler la formation de nanostructures, on utilise la méthode PIC 2D pour modéliser un solide comme un réseau cristallin d'ions immobiles et d'un gaz d'électrons libres, où les électrons absorbent l'énergie du laser par le processus de Bremsstrahlung inverse. Les modèles fluides et à deux températures ne sont pas adaptés dans ce contexte hors équilibre thermodynamique.

En raison de l'intensité élevée du laser, un modèle relativiste couplé avec les équations de Maxwell est utilisé pour décrire le mouvement des électrons dans un champ électromagnétique.

$$\frac{du}{dt} = \frac{-e}{m_e}(E + V \times B) \quad (2.5)$$

$$\frac{dr}{dt} = v = \gamma^{-1}u \quad (2.6)$$

$$\gamma = \sqrt{1 + \frac{u^2}{c^2}} \quad (2.7)$$

-Les équation de Maxwell :

$$DivB = 0 \quad (2.8)$$

$$DivD = \rho \quad (2.9)$$

$$rotE = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (2.10)$$

$$rotH = \frac{\partial D}{\partial t} + J \quad (2.11)$$

B : l'induction magnétique (Wbm^{-2} ou tesla)

D : le déplacement électrique (Cm^{-2})

E : le champ électrique (Vm^{-1})

H : le champ magnétique (Am^{-1})

J : densité de courant électrique (Am^{-2})

ρ densité volumique de charge électrique (Cm^{-3})

L'effet du champ magnétique n'a pas été pris en compte dans l'étude car il est plus faible que celui du champ électrique. La force de Lorentz a été donc simplifiée à son premier terme . Les profils spatial et temporel de l'impulsion sont des profils gaussiens :

-L'enveloppe temporelle est donnée par l'expression :

$$I(t) = I_0 \exp \left(-2 \ln 2 \left(\frac{t - t_{max}}{\tau_p} \right)^2 \right) \quad (2.12)$$

-L'intensité en terme de champ électrique :

$$E_x(t) = E_0(t) \exp \left(- \ln 2 \left(\frac{t - t_{max}}{\tau_p} \right)^2 \right) \quad (2.13)$$

La conductivité électrique d'un solide dépend de la fréquence de collision et de la fonction diélectrique selon les relations (2.14) et (2.15), respectivement. Ces deux expressions combinées permettent d'obtenir une expression générale pour la conductivité électrique.

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_e} + \frac{1}{v_e - P_h} \quad (2.14)$$

$$\xi(w) = 1 - \frac{w_{pe}^2}{w^2 + i \frac{w}{\tau}} \quad (2.15)$$

$$\sigma = \frac{\xi_0 \nu w_{pe}^2}{w^2 + \nu^2} \quad (2.16)$$

La fréquence ν et la fréquence plasma w_{pe} dépendent de la densité des électrons n_e .

2.3.1 Condition aux bords :

Il existe trois types de condition aux bords utilisées dans la méthode PIC : la périodicité, l'échange des particules, et la réflexion spéculaire.

La condition de réflexion sur les bords est la seule applicable car il n'y a pas de symétrie dans notre problème, donc la condition de périodicité n'a pas lieu d'être.

Lorsque la particule est arrivée sur les bords, elle est réfléchiée comme une boule de billard. Les composantes de sa vitesse sont inversées par une symétrie miroir par rapport à l'axe du bord (figure 2.1).

-La composante parallèle reste inchangé $v_{\parallel}^* = v_{\parallel}$.

-La composante perpendiculaire de la vitesse est transformée par $v_{\perp}^* = -v_{\perp}$.

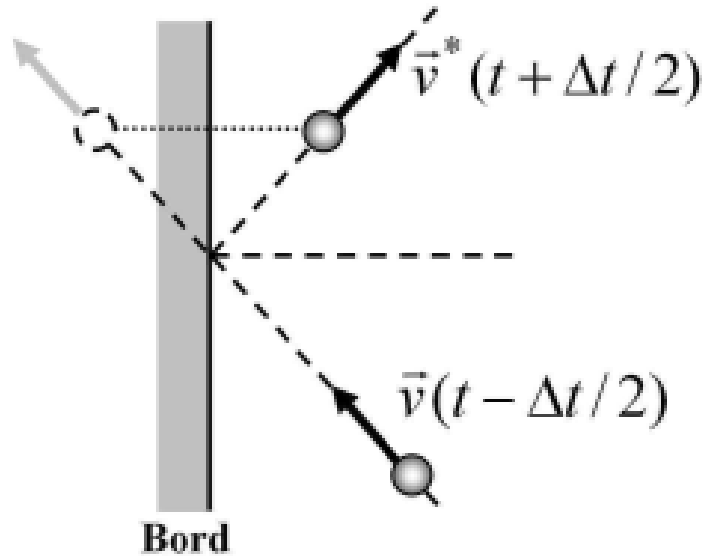


FIGURE 2.1 – Schéma de la réflexion spéculaire sur un bord. La position de la particule tracée avec une ligne discontinue, à gauche du bord, et la vitesse associée sont ceux correspondant à l'instant $t + \Delta t$ ($t + \Delta t = 2$ pour la vitesse) si le bord n'existait pas [4].

2.3.2 Algorithme de la méthode PIC :

À partir des valeurs initiales, on calcule les propriétés du solide (densité électronique, fréquence de collision et conductivité, ...etc) à partir des positions des pseudo-particules, ces propriétés sont utilisées comme entrées dans les équations de Maxwell. On interpole ensuite le champ électrique aux positions des particules à l'aide d'un algorithme particulier (CIC) pour calculer les nouvelles positions et vitesses des particules. On applique les conditions aux bords et on recalcule les propriétés du métal avec les nouvelles positions.

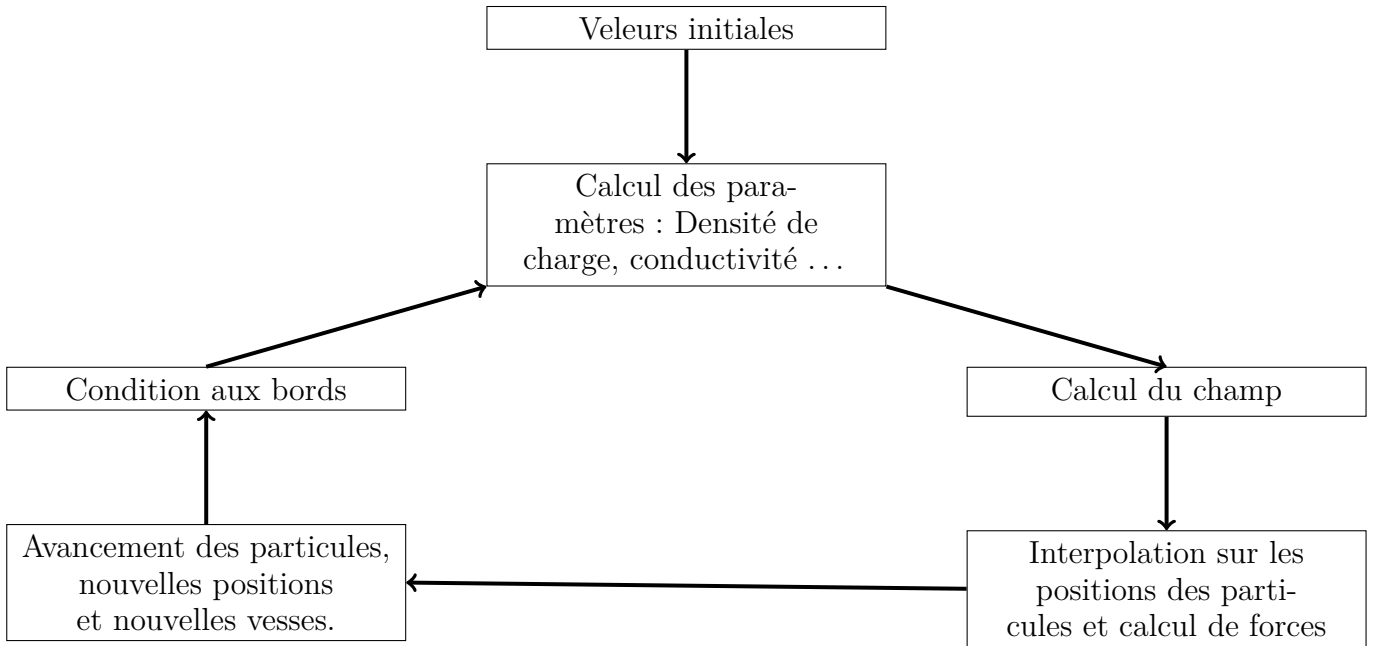


FIGURE 2.2 – Organigramme de la méthode PIC.

2.4 Méthode FDTD :

La méthode FDTD a été développée dans les années 1960 pour des applications militaires et a été relancée dans les années 1990 pour les simulations optoélectroniques industrielles. La condition aux bords PML a grandement amélioré la précision de la méthode FDTD.

Le maillage de Yee à deux dimensions permet de discrétiser les équations de Maxwell. Les composantes du champ électrique E_x et du champ magnétique E_y sont calculées respectivement aux points $(i, j+1/2)$ et $(i+1/2, j)$. La composante du champ magnétique H_z est calculée au nœud (i, j) . Les équations d'Ampère et de Faraday sont également discrétisées en utilisant le schéma leap-frog en temps et une discrétisation spatiale des dérivées du deuxième ordre, ce qui signifie que l'erreur est proportionnelle au carré de la taille de la discrétisation. Les approximations sont faites pour les composantes du champ électrique E calculées à l'instant $n\Delta t$.

2.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté le modèle que nous avons utilisé pour simuler l'ablation par une impulsion laser. Il est basé sur le couplage de la méthode PIC et des équations de Maxwell.

Propriétés morphologiques des surfaces ablatée.

3.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons simuler l'ablation d'un métal par une impulsion laser femto-seconde, dans un premier temps, puis une ablation par deux impulsions successives. Pour cela nous avons utilisé le code PIC-électromagnétique à deux dimensions propre à l'équipe 3 du LPCQ.

Nous avons lancé une vingtaine de simulations à différents intensité du laser. Chacune de ces simulations a une durée environ 30h sur la station de calcul.

3.2 Paramétrés des simulations :

Dans la première série de simulations nous avons utilisé une seule impulsion gaussienne de 20 fs et on a fait varier l'intensité du laser. Cette impulsion vient après un temps de retard d'environ 60fs pour permettre une stabilisation du système. Après l'impulsion, nous avons laissé plus de 200fs pour que le système évolue librement (Figure.3.1b).

Nombre de pseudo-particules	376 613
Nombre de particules par pseudo-particules (pp)	20
Nombre de particules	7532 260
Largeur	20 μm
Profondeur	1 μm
Angle d'incidence	0°
Surface de la Grille	(2748x136)
Pas en temps (fs)	0.0121
Pas en espace (nm)	7.275
La largeur de faisceau laser	2 μm
Langueur d'onde du laser	400 nm

Tableau 3.1 – paramètre de la simulation.

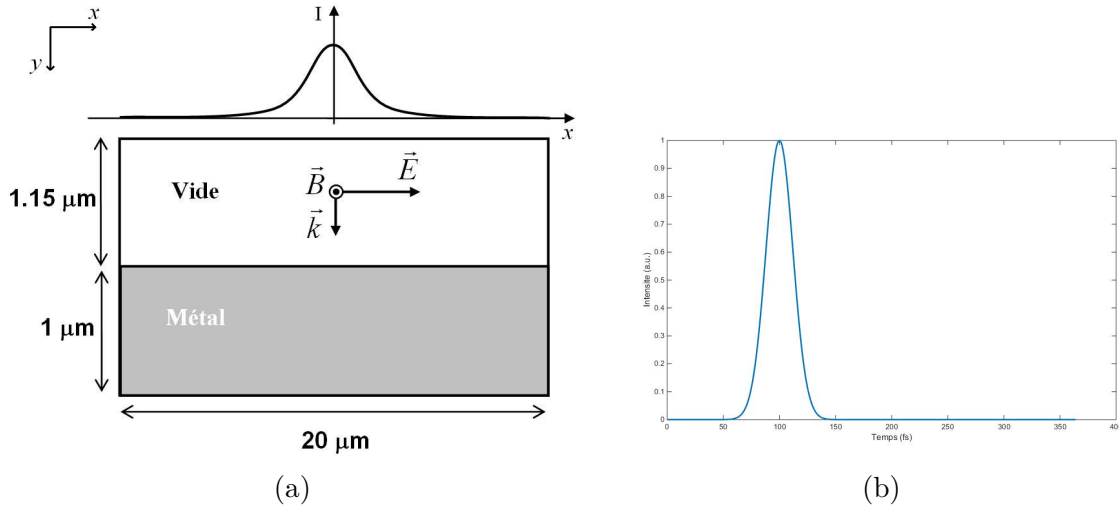


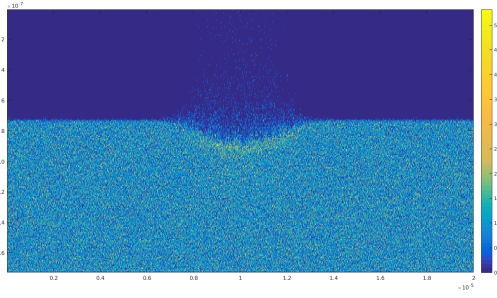
FIGURE 3.1 – (a) schéma du domaine de simulation (b) enveloppe temporelle de l'impulsion

La cible utilisée pour nos expériences est le cuivre, avec une densité électronique de $6 \times 10^{28} m^{-3}$. Les autres paramètres de la simulation sont récapitulés dans le tableau (3.1) :

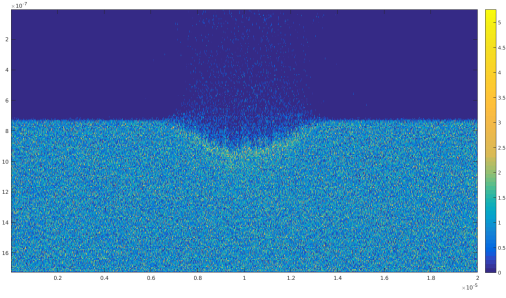
3.3 Ablation à une impulsion :

La figure (3.2) présente les résultats obtenus à partir de nos simulations utilisant les paramètres précédents. Ces résultats montrent la formation de cratères sur la surface du cuivre avec des profondeurs en fonction de l'intensité du laser. De plus, nous observons la présence de structures périodiques (les stries) sur le fond et les bords de ces cratères. Ces stries présentent aussi des distances moyennes variables.

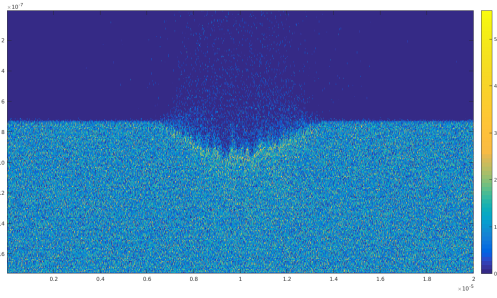
3.3. ABLATION À UNE IMPULSION :



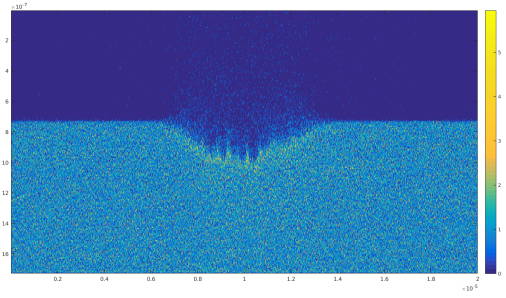
(a) $I = 0,5 \times 10^{20} w/m^2$



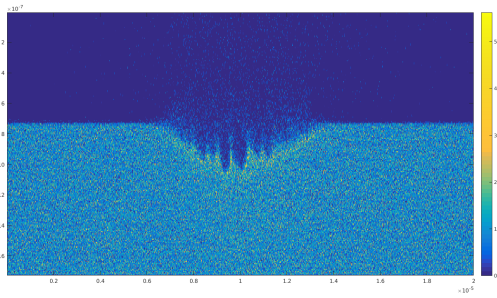
(b) $I = 1,12 \times 10^{20} w/m^2$



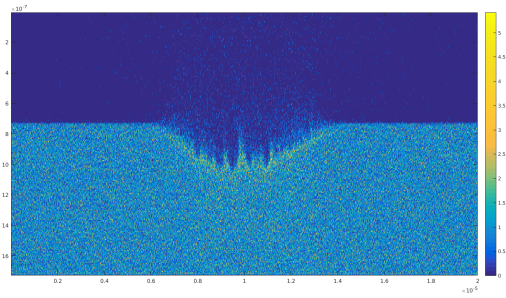
(c) $I = 1,98 \times 10^{20} w/m^2$



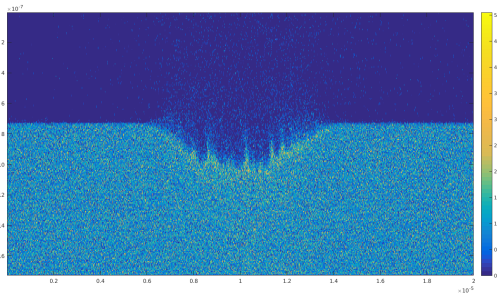
(d) $I = 3,10 \times 10^{20} w/m^2$



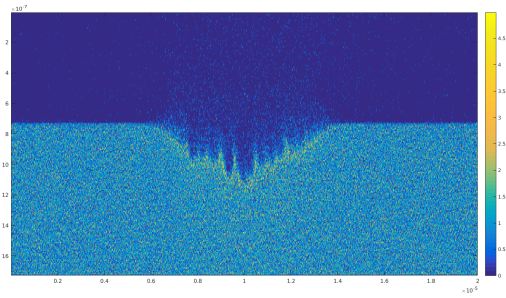
(e) $I = 4,47 \times 10^{20} w/m^2$



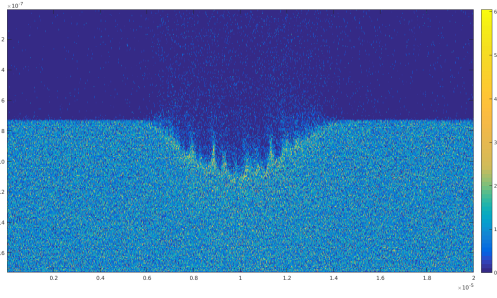
(f) $I = 6,08 \times 10^{20} w/m^2$



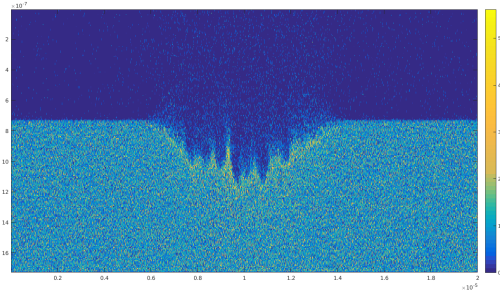
(g) $I = 7,94 \times 10^{20} w/m^2$



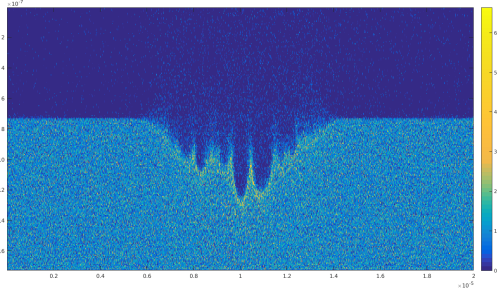
(h) $I = 10,06 \times 10^{20} w/m^2$



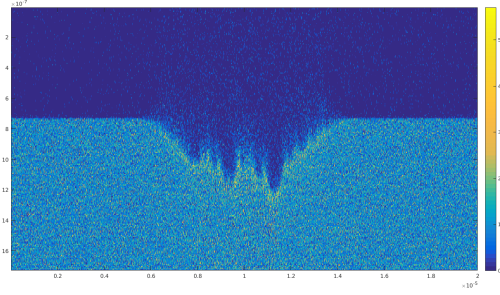
(i) $I = 12,42 \times 10^{20} w/m^2$



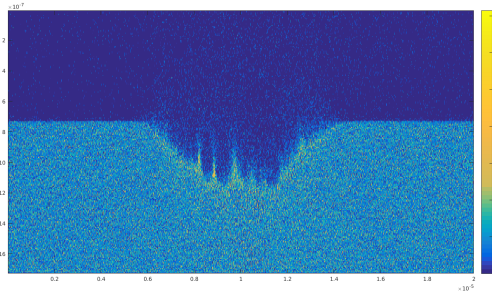
(j) $I = 17,88 \times 10^{20} w/m^2$



(k) $I = 24,34 \times 10^{20} w/m^2$



(l) $I = 31,79 \times 10^{20} w/m^2$



(m) $I = 40,24 \times 10^{20} w/m^2$

FIGURE 3.2 – Densité électronique pour différentes intensités .

Les figures (3.3), nous permettent d'analyser et de tenter d'expliquer les mécanismes de formation du cratère et des stries. Une onde de choc très rapide, pratiquement de la durée de l'impulsion (20fs), se propage vers l'intérieur de la cible. Cela laisse, comme on peut le voir sur (a) et (b) de la figure (3.3), toute une zone pratiquement vidée des électrons, autrement dit, toute cette zone ne contiens que des ions positifs. La cohésion du réseau cristallin n'est plus possible, une explosion en résulte sous forme d'une éjection de la matière.

Cependant, cette onde de choc, et par conséquent l'éjection de la matière ne sont pas homogène sur la largeur du cratère. En effet, sur la figure (3.4b) on remarque que la vitesse v_y des électrons alterne entre des régions de vitesse positives (en rouge) et des régions de vitesses négatives (en bleu). Ce qui signifie que l'éjection de la matière donne naissance à des stries.

Sur la figure (3.4a) on remarque la formation de plasmons de surface qui se propage vers

l'extérieur du cratère. Il serai peut être intéressant de les étudier d'avantage dans le future.

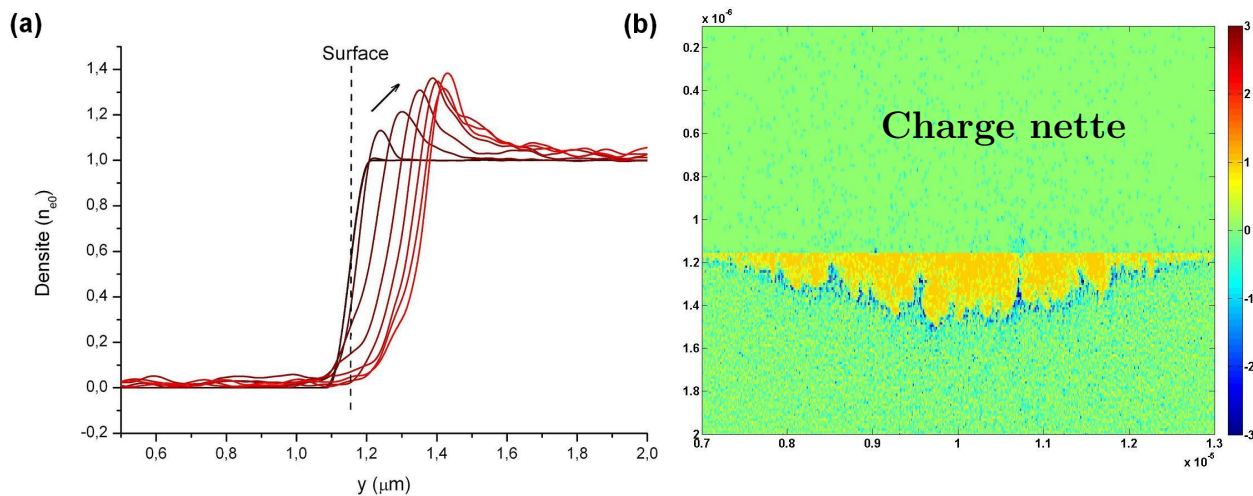


FIGURE 3.3 – (a) onde de choc électronique se propageant à l'intérieur de la matière. (b) Charge électrique nette

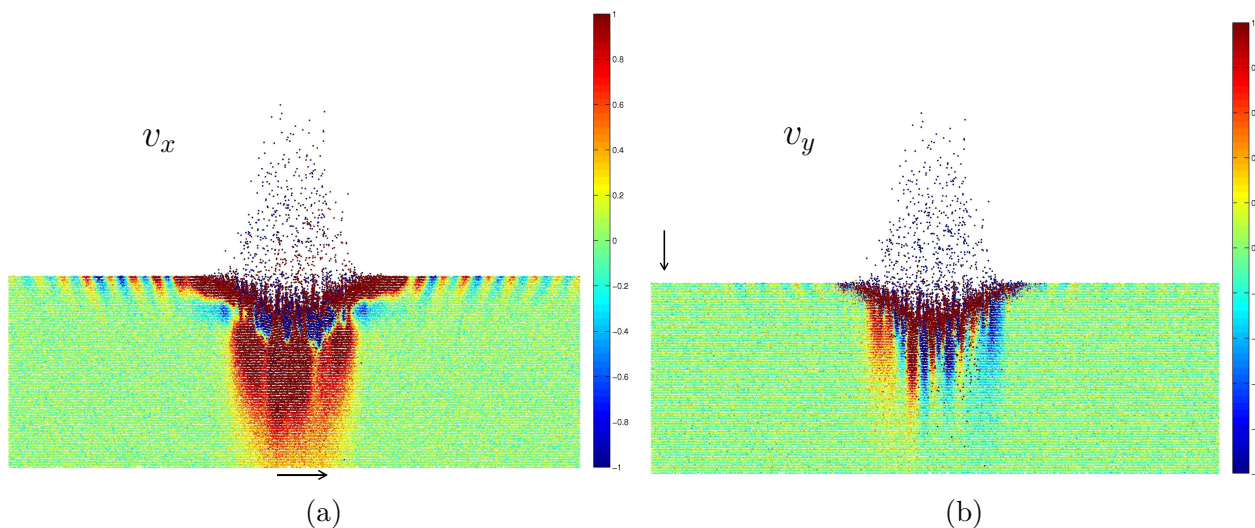
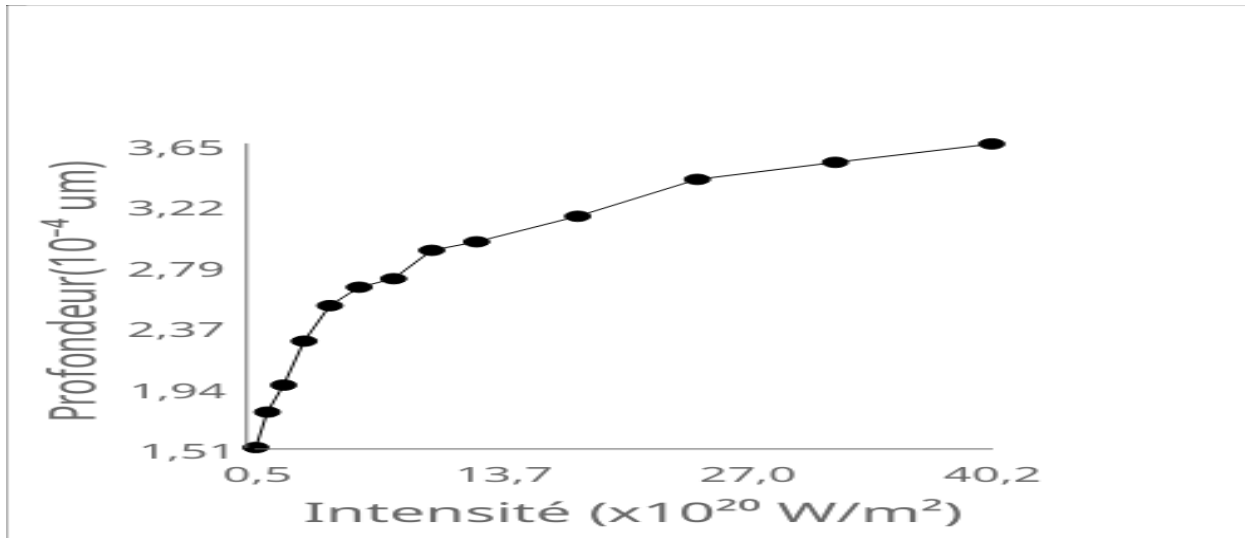


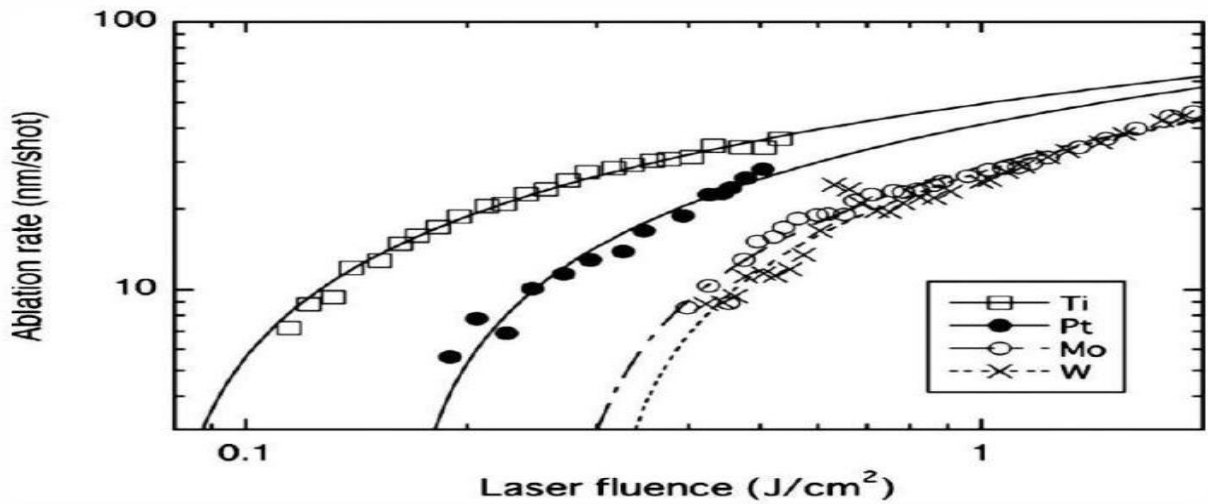
FIGURE 3.4 – (a) composante v_x . (b) composante v_y .

3.4 La variation de la profondeur :

La figure (3.5), représente la profondeur d'ablation en fonction de l'intensité laser. Cette variation est compatible avec ce qu'on trouve dans la littérature comme en peut le voir sur la figure (??). Cependant il faut comprendre que les mesures expérimentales ne sont pas faites à une impulsion, mais comme une moyenne de profondeur par impulsion.



(a)

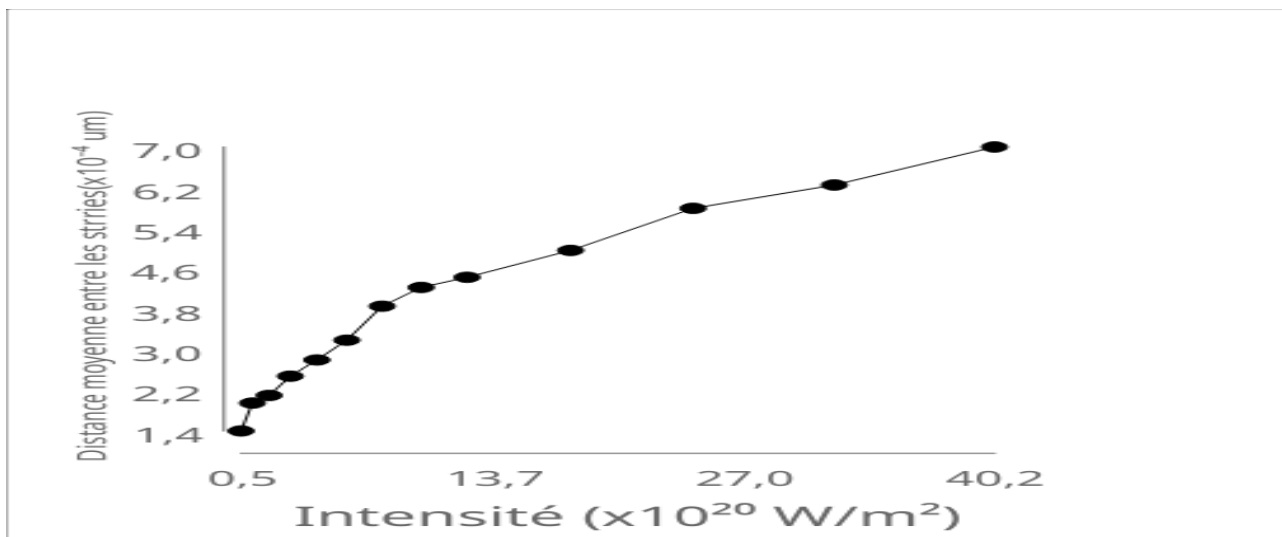


(b)

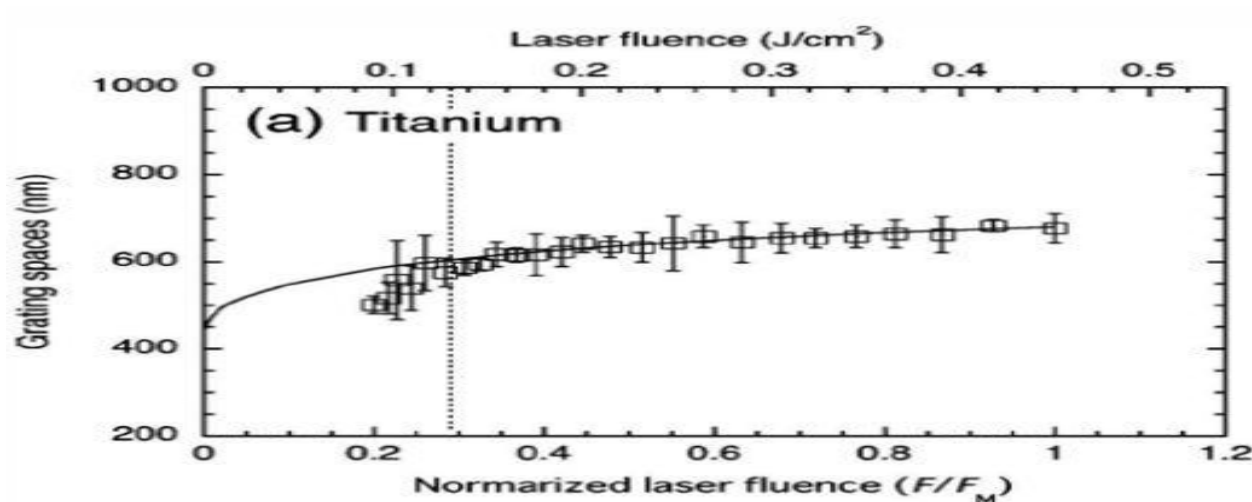
FIGURE 3.5 – variation de profondeur des cratères , en fonction,(a) l'intensité laser, (b) données expérimentales [sakabe [10]].

3.5 La distance moyenne des stries :

La figure (3.6a), représente la distance moyenne entre les stries en fonction de l'intensité. Nous observons l'augmentation des distances moyennes entre ces stries avec l'intensité. On trouve dans la littérature un comportement semblable observé expérimentalement (figure3.6b). Là aussi il faut remarquer que les données expérimentales ne sont pas faites à une impulsion comme c'est le cas de nos simulations.



(a)



(b)

FIGURE 3.6 – Distance moyenne entre la strie en fonction : (a) l’intensité laser, (b) données expérimentales [sakabe [10]].

3.6 Ablation a deux impulsions :

Pour simuler la seconde impulsion nous avons pris initialement une surface creusée par la première impulsion, qu’on soumet à la seconde impulsion. En effet, nous ne pouvons simuler deux impulsions successives du fait que nous sommes en face de deux échelles de temps très différentes : l’impulsion dure quelques dizaines de femtosecondes alors que l’intervalle entre deux impulsions est de quelques millisecondes.

Donc on suppose que la seconde impulsion va rencontrer une surface déjà ablatée par la première. Sur la figure (3.7) nous montrons la surface initiale que nous avons produit à partir des simulations du paragraphe précédent.



FIGURE 3.7 – surface initiale pour la seconde ablation. Elle est tracée à partir des simulations à une impulsion.

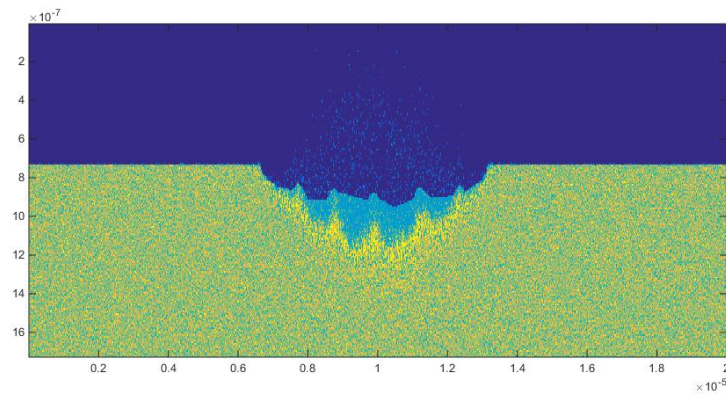


FIGURE 3.8 – Densité des électrons. La surface bleu claire est la partie ablatée par la seconde impulsion.

Nous avons fait le choix de prendre la surface initiale relativement irrégulière notamment en termes de hauteur et d'espacement. La deuxième impulsion est identique à la première.

Après l'ablation, nous avons constaté que la seconde impulsion a pour effet d'augmenter le creusement des stries et d'induire une plus grande régularité de ceux-ci. La profondeur de creusement au niveaux des creux est globalement égale a la profondeur causée par la première impulsion (figure3.8).

Nous n'avons pas constaté de formation de plasmons de surface comme c'est le cas dans les simulations à une impulsion. On pense que la cause est une difficulté de ces plasmons à se propager sur une surface très irrégulière.

Conclusion Générale :

Nous avons simulé dans ce travail la formation de nanostructure périodique formées après l'ablation par des impulsion laser de durée femtoseconde. Les applications de ces surfaces nanostructurées sont multiples et très importantes. Nous en avons citées quelques-unes dans le premier chapitre. Mais le plus important est sans doute les applications médicales.

Nous avons signalé que des travaux très récents ont montré que l'ablation a deux impulsion donne de bon résultat pour la texturisation des prothèses médicales.

Pour modéliser l'ablation, nous avons adopté la méthode particulière PIC électromagnétique. On se limite à une géométrie à deux dimensions. Le 3D exige des moyens de calcul que nous ne possédons pas. Nous nous sommes limité aussi à ne pas prendre en compte la dynamique du réseau cristallin.

Nous avons simulé dans un premier temps l'ablation a une impulsion. Nous avons pu déduire la variation de la profondeur et de la distance entre les stries en fonction de l'intensité du laser. Nous les avons comparés ces résultats avec l'expérience et nous avons trouvé un accord qualitatif que nous estimons correcte.

Dans un second temps nous avons simuler l'ablation avec deux impulsions. Malheureusement, nous n'avons pas de données expérimentales pour la comparaison, mais nous avons constaté la formation de stries plus régulier que dans le cas à une seule impulsion.

Comme perspective, ce travail peut être amélioré en incorporant la dynamique des ions. Cela nous permettra de mieux reproduire le cratère après ablation et donc une meilleure connaissance de la morphologie de la surface.

Bibliographie

- [1] N. BERTON, “Formation de nano-structures lors de l’ablation du silicium par laser femtoseconde”, thèse de doct. (École Polytechnique de Montréal, 2010).
- [2] S. MARINIER, “Ablation laser femtoseconde de verres métalliques de $\text{Cu}_x\text{Zr}_{(1-x)}$: une étude par dynamique moléculaire”, (2016).
- [3] C. RULLIERE et al., *Femtosecond laser pulses* (Springer, 2005).
- [4] M. DJOUDER, “Modélisation de la formation des nanostructures obtenues par laser en régime femtosconde.”, thèse de doct. (Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri).
- [5] M. BOUNHALLI, “Dynamique de la formation de nanostructures périodiques par impulsions laser ultrabrèves sur une surface métallique”, thèse de doct. (Université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2011).
- [6] M. GUILLERMIN, F. GARRELIE, N. SANNER, E. AUDOUARD et H. SODER, “Single-and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation”, *Applied Surface Science* **253**, 8075-8079 (2007).
- [7] M. VLAHOU, F. FRAGGELAKIS, P. MANGANAS, G. D. TSIBIDIS, A. RANELLA et E. STRATAKIS, “Fabrication of biomimetic 2D nanostructures through irradiation of stainless steel surfaces with double femtosecond pulses”, *Nanomaterials* **12**, 623 (2022).
- [8] A. CUNHA, “Multiscale femtosecond laser surface texturing of titanium and titanium alloys for dental and orthopaedic implants”, thèse de doct. (Bordeaux, 2015).
- [9] L. LOGUNOV, A. ULESOV, V. KHRAMENKOVA, X. LIU, A. A. KUCHMIZHAK, A. VINOGRADOV et S. MAKAROV, “3D and Inkjet Printing by Colored Mie-Resonant Silicon Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Liquid”, *Nanomaterials* **13**, 965 (2023).
- [10] K. OKAMURO, M. HASHIDA, Y. MIYASAKA, Y. IKUTA, S. TOKITA et S. SAKABE, “Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation”, *Physical Review B* **82**, 165417 (2010).