



**HAL**  
open science

## Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

Wael Karim, Corinne Champeaux, Jean-Philippe Colombier, Pascal Briois, Julien Vulliet, Malek Tabbal, Anne-Lise Thomann, Nadjib Semmar

### ► To cite this version:

Wael Karim, Corinne Champeaux, Jean-Philippe Colombier, Pascal Briois, Julien Vulliet, et al.. Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université d'Orléans; Laboratoire GREMI, 2022. Français. NNT: . tel-04322716

**HAL Id: tel-04322716**

**<https://hal.science/tel-04322716>**

Submitted on 5 Dec 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.



# UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

## ÉCOLE DOCTORALE

*Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers*

Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés

## THÈSE présentée par :

**Wael KARIM**

Soutenance le : 26 septembre 2022

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Science des Matériaux

## Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

### THÈSE dirigée par :

M. SEMMAR Nadjib

Mme THOMANN Anne-Lise

M. TABBAL Malek

Professeur, GREMI, Université d'Orléans

Directrice, GREMI, Université d'Orléans

Professeur, Université Américaine de Beyrouth

### RAPPORTEURS :

M. COLOMBIER Jean-Philippe

M. BRIOIS Pascal

Professeur, Hubert Curien, Université Jean-Monnet

Maître de conférences, UBFC, UTBM

### JURY :

Mme CHAMPEAUX Corinne

M. COLOMBIER Jean-Philippe

M. BRIOIS Pascal

M. VULLIET Julien (invité)

M. TABBAL Malek

Mme THOMANN Anne-Lise

M. SEMMAR Nadjib

Présidente, IRCER, Université de Limoges

Professeur, Hubert Curien, Université Jean-Monnet

Maître de conférences, UBFC, UTBM

Ingénieur de recherche, CEA Le Ripault

Professeur, Université Américaine de Beyrouth

Directrice, GREMI, Université d'Orléans

Professeur, GREMI, Université d'Orléans

*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser  
picoseconde*

إِنَّ مَعَ الْعُسْرِ يُسْرًا

فَإِذَا فَرَغْتَ فَانصَبْ

وَإِلَىٰ رَبِّكَ فَارْغَبْ

À côté de la difficulté, est certes, une facilité !  
Quand tu te libères, donc, lève-toi,  
Et à ton Seigneur aspire.

الشرح - Ash-sharh

## Remerciements

*Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire de Groupe de Recherches sur l'Énergie des Milieux Ionisés (GREMI) sous la supervision du Monsieur N. SEMMAR et Madame A-L. THOMANN, avec la codirection de Monsieur M. TABBAL, notre tutelle de l'Université Américaine de Beyrouth (AUB).*

*Tout d'abord, je tiens à remercier toutes les personnes qui, d'une manière à une autre, ont rendu cette thèse réalisable. À cet égard, tous mes remerciements vont particulièrement à Monsieur Nadjib SEMMAR, mon directeur de thèse qui m'a accompagné tout le long de ma thèse en me donnant les conseils et les aides nécessaires à la construction des expériences pour bien accomplir ce travail de 3 années au laboratoire. Je remercie également Madame Anne-Lise THOMANN, mon co-directeur de thèse et la directrice du GREMI qui m'a accueillie dans le laboratoire et a bien géré le déroulement de mes travaux avec toutes les facilités que j'avais besoin durant cette période, notamment le dépôt des couches minces par l'intermédiaire du plasma. Je voudrais leur exprimer ma gratitude pour leur soutien financier après ma situation compliquée en tant que boursier du Liban.*

*Je remercie mon co-directeur Libanais Monsieur Malek TABBAL pour toute l'assistance qui m'a apportée lors de ses courts séjours en France. Ainsi notre collaborateur de recherche Monsieur Julien VULLIET du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) qui nous a procuré les échantillons à tester dans notre sujet.*

*Je remercie tous les membres de l'équipe laser/plasma, surtout Madame Agnès PETIT pour toutes les analyses qu'elle a faites sur la caractérisation de mes échantillons ainsi que Monsieur Hervé RABAT pour son intervention technique dans notre expérimentation. Du côté organisationnel, je tiens à remercier Madame Sylvie JAUFFRION et Madame Corinne DELHAYE pour leur rôle important dans les démarches administratives exigées au laboratoire.*

*Je veux remercier tous les collègues du GREMI, avec qui j'ai partagé de beaux souvenirs, Noussaiba, Sibel, Rihab, Rim, Charaf, Glenn, Angela, Lamia et tous les autres, ainsi que mon ami Abed qui est récemment arrivé en France pour me soutenir.*

*Un grand merci à mes parents, mes frères et sœurs, qui n'ont malheureusement pas pu venir du Liban aujourd'hui, et je me rends compte qu'ils ont fait beaucoup de sacrifices pour être ici en ce moment.*

*Et finalement, je veux remercier ma belle épouse Hala qui m'a soutenu tout au long de cette thèse, je suis tellement reconnaissant de l'avoir dans ma vie, je l'aime de tout mon cœur et jusqu'à la fin de ma vie.*

*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser  
picoseconde*

# Sommaire

---

<b><i>Sommaire</i></b>	<b>VI</b>
<b><i>Table des figures</i></b>	<b>XI</b>
<b><i>Table des tableaux</i></b>	<b>XVIII</b>
<b><i>Liste des abréviations</i></b>	<b>XX</b>
<b><i>Introduction générale</i></b>	<b>1</b>
Références	8
<b><i>I. État de l'art et problématique</i></b>	<b>10</b>
I.1 Les SOEC	12
I.1.1 Principe de fonctionnement	12
I.1.2 Les problèmes de performance des cellules SOEC	14
I.1.3 Les matériaux dans la pile SOEC	14
I.1.3.1 La zircone dopée à l'yttrium (YSZ)	14
I.1.3.2 Le cérium dopé au gadolinium (CGO)	16
I.2 Intérêt des LIPSS comme technique d'optimisation de surface	20
I.2.1 Utilisation du laser pour la structuration de surface de matériaux	20
I.2.2 Augmentation de la surface spécifique des matériaux	20
I.3 Irradiation de surfaces solides par un faisceau laser pulsé	21
I.3.1 Absorption des photons :	21
I.3.2 Régime d'interaction laser matière	22
Le régime femto-seconde	23
Le régime nanoseconde	24

Le régime picoseconde :	24
I.4 Les phénomènes physiques responsables de la formation des LIPSS	25
I.4.1 Historique	25
I.4.2 Modèle à deux températures (relaxation électron-phonon) dans les métaux	26
I.4.3 Modèle cinétique d'un diélectrique (isolant)	29
I.4.4 Ablation et fusion	30
I.4.5 Fluence seuil d'ablation et effet d'incubation	31
I.4.5.1 Détermination de la fluence seuil d'ablation	32
I.4.5.2 Modèle général d'incubation (Lenzner)	34
I.5 Typologie des LIPSS	36
I.5.1 LSFL et/ou HSFL	36
I.5.2 Spikes (ou pointes)	38
I.5.3 Dots (ou points)	38
I.6 Synthèse bibliographique de travaux effectués sur différents types de matériau	39
I.6.1 Les métaux	39
I.6.2 Les semi-conducteurs	40
I.6.3 Les diélectriques	40
I.6.4 Les polymères	40
I.7 Les LIPSS sur les couches minces d'oxydes	41
I.8 Les mécanismes de la formation des LIPSS	41
I.9 Modèle analytique pour estimer la surface spécifique des matériaux structurés par laser	44
Amélioration généralisée de la surface par les LIPSS	46
Conclusion	47
Références	48

## ***II. Techniques et aspects expérimentaux*** **64**

---

II.1 Dépôt des couches minces CGO par la technique de pulvérisation magnétron	64
II.1.1 Système de pulvérisation magnétron (DéPhy)	65
II.1.2 Conditions de dépôt	66
II.2 Dispositif de structuration de surface par laser picoseconde	67
II.2.1 Caractéristiques du laser picoseconde	67
II.2.2 Banc d'essai et montage expérimental	67
II.3 Caractérisation de matériaux	70
II.3.1 Microscopie numérique « KEYENCE »	70



II.3.1.1	Principe de fonctionnement :	70
II.3.1.2	Appareil de mesure	70
II.3.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	71
II.3.2.1	Principe de fonctionnement	71
II.3.2.2	Dispositif de caractérisation MEB	71
II.3.2.3	Analyse EDX	73
II.3.3	Microscopie à force atomique (AFM)	74
II.3.3.1	Principe de fonctionnement	74
II.3.3.2	Appareil de mesure	74
II.3.3.3	Informations requises de cette technique	75
II.3.4	Diffraction des rayons X (DRX)	76
II.3.4.1	Principe de fonctionnement	76
II.3.4.2	Conditions d'utilisation	76
II.3.5	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	78
II.3.5.1	Principe de fonctionnement	78
II.3.5.2	Dispositif expérimental et objectif	78
II.3.6	Spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	78
II.3.6.1	Principe de fonctionnement	78
II.3.6.2	Dispositif et exemple d'utilisation	79
	Conclusion	80
	Références	81

### ***III. Analyse de la formation des LIPSS sur CGO en mode statique***

---

III.1	Approche expérimentale pour la texturation du CGO en mode statique	85
III.1.1	Méthode de Liu pour la détermination de la fluence seuil d'ablation	86
III.1.2	Etude de l'irradiation du CGO en mode statique	88
III.1.3	Analyse EDX de la surface de CGO en mode statique	93
III.1.4	Etude de l'interaction laser CGO à faible nombre d'impulsions	95
III.1.5	Transition entre LIPSS et ablation de CGO en mode statique	97
III.2	Analyse et discussion	98
III.2.1	Cartographie des LIPSS formées sur CGO en mode statique	98
III.2.2	Analyse AFM en mode statique	100
III.2.3	Dynamique des électrons dans la couche de CGO	100

III.2.4	Discussion sur l'origine de ces LIPSS	102
III.2.5	Modélisation thermique à une température (1T) sur la surface de CGO	105
	Conclusion	109
	Références	110

## ***IV. Analyse de la formation des LIPSS sur CGO en mode dynamique*** **114**

---

IV.1	Irradiation laser en mode dynamique (CGO)	115
IV.1.1	Effet de la vitesse de balayage en fonction de la dose énergétique	115
IV.1.2	Analyse EDX des échantillons irradiés en mode dynamique	117
IV.1.3	Optimisation des conditions expérimentales pour la formation des LIPSS.	118
	• Pour $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$	118
	• Pour $F = 167 \text{ mJ/cm}^2$	119
IV.2	Structuration des grandes surfaces	120
IV.2.1	Structuration de surface à une dimension (1D)	120
IV.2.2	Texturation de surface à deux dimensions (2D)	122
IV.2.3	Estimation de la surface spécifique de CGO améliorée par les LIPSS	122
IV.3	Corrélation entre le mode statique et dynamique	124
IV.4	Etude de la rugosité de la surface de CGO après texturation laser	125
IV.4.1	Comparaison en section transverse entre CGO vierge et CGO traitée en mode dynamique	125
IV.4.2	Explication des changements structuraux lors de l'irradiation laser	127
IV.5	Mesures XPS	128
	Conclusion	132
	Références	133

## ***V. Texturation de l'interface YSZ/CGO par faisceau laser picoseconde*** **136**

---

V.1	Approche expérimentale utilisée pour structurer l'interface YSZ/CGO	138
V.2	Mode statique (YSZ)	142
V.2.1	Détermination de la fluence seuil d'YSZ par la méthode de LIU	142
V.2.2	Effet du nombre d'impulsions en fonction de la fluence laser appliquée sur YSZ	145

*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser  
picoseconde*

V.2.2.1	Variation de la périodicité des LIPSS en fonction de la fluence laser	150
V.2.2.2	Comparaison de morphologie d'YSZ structuré entre les deux approches 1 et 2	150
V.3	Texturation laser en mode dynamique (YSZ)	152
V.3.1	Effet de la vitesse de balayage à une fluence fixe de 312.5 mJ/cm <sup>2</sup>	152
V.3.2	Effet de la fluence laser sur la morphologie des LIPSS	154
V.4	Texturation de YSZ à travers une couche métallique d'or	155
V.4.1	Dépôt d'une couche mince d'or (Au) sur YSZ	155
V.4.2	Structuration en mode statique de la bicouche Au/YSZ	155
V.5	Discussion	158
V.5.1	Origine des LIPSS formées sur YSZ	158
V.5.2	Dépôt du film mince CGO sur YSZ gravé par laser	159
V.5.2.1	Gravure du substrat YSZ	160
V.5.2.2	Dépôt de la couche mince de CGO sur l'YSZ gravé	162
	Conclusion	164
	Références	165

---

***Conclusion générale*** **171**

---

***Annexes*** **175**

Annexe A : Modèle à deux températures (TTM)	175
Annexe B : Manuel d'utilisation de l'interface LabVIEW du scanner 2D NEWPORT	177
Annexe C : Modèle à une température (1T)	181
Annexe D : Analyses XPS	188

# Table des figures

---

## Introduction

Figure 0.1 : Consommation mondiale d'énergie primaire par zone géographique [1].	2
Figure 0.2 : Evolution de la consommation mondiale d'énergie primaire par source [3].	3
Figure 0.3 : Cellule électrochimique développée par le CEA : LSCF ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ), CGO ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ), YSZ ( $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ ). Le cermet support du nickel est fabriqué par coulage en bande et les autres couches sont déposées par sérigraphie.	5

## I État de l'art et problématique

Figure I.1 : Résumé des différentes applications des LIPSS pour la fonctionnalisation de surface [6].	11
Figure I.2 : Schéma de principe de fonctionnement des cellules à oxyde solide en mode électrolyse (SOEC) et une pile à combustible (SOFC) [7].	13
Figure I.3 : Image MEB de la coupe transversale du substrat YSZ.	15
Figure I.4 : Variation de la conductivité ionique de la zircone avec le pourcentage molaire de l'oxyde dopant (YSZ : correspond à la zircone dopée à l'yttrium; ScSZ : correspond à la zircone dopée au scandium; CP/sintered : matériau fritté; hot pressed: matériau [14]).	16
Figure I.5 : Conductivité de différents matériaux d'électrolytes en fonction de la température [16].	17
Figure I.6 : Image MEB de la section transversale de l'échantillon 2 de CGO.	18
Figure I.7 : Comparaison de morphologie de surface entre le CGO déposé par sérigraphie (a) et le CGO déposé par la pulvérisation magnétron (b).	19
Figure I.8 : Représentation schématique des bandes d'énergie des trois types du matériau [41].	22
Figure I.9 : Représentation schématique des zones affectées par un faisceau femto-seconde.	23
Figure I.10 : Représentation schématique des zones affectées par un faisceau nanoseconde.	24
Figure I.11 : Représentation schématique des zones affectées par un faisceau picoseconde.	25
Figure I.12 : Evolution temporelle des températures électronique et du réseau pour un échantillon de cuivre de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur en régime femto-seconde [50].	27
Figure I.13 : Modèle à deux température sur une couche mince de CGO irradiée par un faisceau laser picoseconde à une fluence de $85\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ .	28
Figure I.14 : Evolution de la fluence de claquage d'un isolant (exemple d'un $\text{SiO}_2$ ) en fonction de la durée d'impulsion [59].	30
Figure I.15 : Intervalle de temps des phénomènes physiques résultants de l'interaction laser-matière [61].	31

Figure I.16 : Variation de la Fluence seuil d'ablation en fonction du nombre de tirs pour une couche mince de cuivre (d'épaisseur 500 nm) irradiée par un laser pico-second de longueur d'onde $\lambda = 266$ nm et déposé sur un substrat de verre [74].	33
Figure I.17 : Variation de la Fluence seuil d'ablation en fonction du nombre de tirs pour l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) irradié par un laser pico-second Nd :YAG de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm sur différentes épaisseurs de l'échantillon (10, 50, 100 et 205 nm) [78].	34
Figure I.18 : Variation semi-logarithmique des diamètres carrés des cratères d'ablation mesurés sur TiO <sub>2</sub> en fonction de la fluence d'impulsion incidente F <sub>0</sub> pour différents nombres N d'impulsions [79].	35
Figure I.19 : Fluence seuil d'endommagement laser (ablation) F <sub>th</sub> en fonction du nombre N d'impulsions pour des films de TiO <sub>2</sub> dans deux directions par rapport à la polarisation du faisceau laser : parallèle (horizontale) et perpendiculaire (verticale). Les lignes pleines sont des ajustements utilisant l'équation (9) avec les paramètres correspondants [79].	36
Figure I.20 : Image MEB montrant la formation des Structures LSFL sur le silicium mésoporeux (Si-MeP) irradié par un laser femto-second ( $\lambda = 266$ nm) pour F = 20 mJ/cm <sup>2</sup> et N = 12000 [86].	37
Figure I.21 : Image MEB montrant la formation des Structures LSFL et HSFL à la surface de ZnO irradiée par un laser femto-second ( $\lambda = 800$ nm) [87].	37
Figure I.22 : (a) Image MEB montre formation des spikes périodiques sur le silicium par un laser femto-second, (b) Black Silicon [93].	38
Figure I.23 : : Image MEB montrant : (a) formation des dots périodiques sur des couches minces de cuivre irradié à 266 nm ps, (b) organisation hexagonal des dots sur la surface d'un polymère à 266 nm fs [95].	38
Figure I.24 : Les deux approches pour expliquer la formation des LIPSS : (a) les théories électromagnétiques et (b) les théories de réorganisation de matière [115].	42
Figure I.25 : Evolution historique des approches décrivant la formation des LIPSS.	42
Figure I.26 : Un schéma présentant les trois étapes de la génération des LIPSS : (a) la première interférence avec la rugosité primaire de surface, (b) l'excitation des ondes de surface SPPs et (c) la seconde interférence avec la modulation de surface [6].	43
Figure I.27 : La formation des LIPSS par le phénomène d'auto-organisation [129].	44
Figure I.28 : Schéma des nano-hémisphères (a) et des nano-hémicylindres (b) pour les modèles LIPSS.	44
Figure I.29 : Vue schématique de nanohémisphères (HSP) et de nanohémicylindres (HCL).	45
Figure I.30 : Nanostructures 2D : (a) Nano-Dots formés sur TiOx par Talbi et al; (b) vue schématique de la situation.	46

## **II Techniques et aspects expérimentaux**

Figure II.1 : (a) Réacteur DéPhy de la pulvérisation cathodique magnéton et (b) Schéma de principe de la pulvérisation plasma réactive.	65
Figure II.2 : (a) Banc optique de la génération du faisceau laser à 355 nm, (b) Schéma du montage expérimental de la structuration de surface par laser.	68
Figure II.3 : Schéma montrant le balayage du faisceau laser en mode dynamique sous forme de S.	69

Figure II.4 : Cheminement du signal, du capteur d'image à l'écran du microscope numérique VHX-5000.....	70
Figure II.5 : Image capturée par le microscope électronique KEYENCE sur la surface de CGO texturée par le laser en mode statique pour une énergie de 200 $\mu$ J et une vitesse de balayage de 0.4 mm/s.....	71
Figure II.6 : Image prise par le microscope électronique à balayage MEB montrant les nano-structuration de CGO traité par le laser picoseconde (E = 500 $\mu$ J et N = 10). .....	72
Figure II.7 : Exemple d'analyse chimique EDX à la surface de CGO structurée par un laser picoseconde (E = 600 $\mu$ J, N = 10 tirs).....	73
Figure II.8 : Les trois modes d'utilisation de l'AFM. ....	74
Figure II.9 : (a) Image AFM de la morphologie des nanostructures formées sur la surface de CGO en mode dynamique (E = 200 $\mu$ J et V = 0,4 mm/s) ; et (b) le profil des 3 lignes de mesure montrant les amplitudes des LIPSS formées. ....	75
Figure II.10 : Loi de Bragg donnant les directions des interférences constructives [12].....	76
Figure II.11 : Diffractométrie de rayons X sur les couches minces de CGO pour les deux échantillons 1 et 2 (avec recuit à 500 °C). ....	77
Figure II.12 : Spectres RBS de films CGO avant et après recuit à 500 °C pour des films déposés à une distance de 12,7 cm (a) et des films déposés à une distance de 16,0 cm (b) avec une polarisation variable du substrat. Les lignes noirs montrent les spectres simulés qui ont été ajustés aux données expérimentales [4]. ....	79

### **III Analyse de la formation des LIPSS sur CGO en mode statique**

Figure III.1 : Schéma de l'approche expérimentale pour texturer CGO en mode statique. ....	85
Figure III.2 : Evolution du diamètre de l'impact laser sur la surface de CGO en fonction de l'énergie laser appliquée pour les nombre de tirs N allant de 1 à 5000 en mode statique. ....	87
Figure III.3 : La courbe d'incubation de CGO.....	88
Figure III.4 : Image MEB montrant l'impact du faisceau laser sur le film CGO, pour F = 125 mJ/cm <sup>2</sup> et N = 10 impulsions. Les encadrés montrent deux motifs LIPSS différents (LSFL <sub>//</sub> et LSFL <sub>⊥</sub> ), qui ont des périodes spatiales différentes et des directions différentes par rapport à la polarisation du laser indiquée par E sur la figure. Les régions présentant les différents types de LIPSS sont indiquées par les cercles concentriques blancs. L'image de l'échantillon non traité est également représentée sur la figure. W <sub>0</sub> est la taille du spot, W est le diamètre de seuil du LSFL et W <sub>//</sub> est le diamètre de seuil du LSFL <sub>//</sub> .....	89
Figure III.5 : Variation du diamètre de l'impact laser w <sub>0</sub> en fonction de la fluence F pour N = 10 impulsions, mesurée par MEB. La ligne continue est un indicateur visuel. ....	90
Figure III.6 : Evolution de la période spatiale des LIPSS parallèles ( $\Lambda_{LSFL//}$ ) et perpendiculaires ( $\Lambda_{LSFL\perp}$ ) en fonction de la fluence laser F dans le cas d'une irradiation en mode statique avec 10 tirs. ....	91
Figure III.7 : Images MEB de la surface des films CGO irradiés en mode statique pour différentes fluences et impulsions laser (a - i). Horizontalement, la fluence laser est fixée et le nombre d'impulsions laser est augmenté de 10 à 40 puis 50 ou 70. Verticalement, la fluence laser est augmentée de 40 à 125 mJ/cm <sup>2</sup> . Pour (a), (d) et (g) les images à droite (gauche) ont été	

prises au centre (limite) du spot laser. La polarisation du spot laser est représentée par la flèche blanche. ....	92
Figure III.8 : Analyse par spectroscopie EDX correspondant à quelques images MEB en mode statique de la figure III.5 montrant : la présence de CGO (a, b) ; son ablation (c) et la structuration du substrat YSZ (d). ....	94
Figure III.9 : Images MEB montrant l'évolution des LSFLS en mode statique entre 1 à 10 impulsions laser pour : $F = 40 \text{ mJ/cm}^2$ (a, b, c); $F = 62 \text{ mJ/cm}^2$ (d, e, f); $F = 105 \text{ mJ/cm}^2$ (g, h, i) et $F = 125 \text{ mJ/cm}^2$ (j, k). ....	96
Figure III.10 : Transition des LIPSS (a1, b1) à l'ablation de CGO (a2, b2) en mode statique. ..	97
Figure III.11 : Cartographie des mécanismes de modification de surface en fonction de la fluence et du nombre de tirs ( $F, N$ ) pour $N$ varie de 1 à 70 en mode statique. ....	99
Figure III.12 : Vue schématique de la dépendance typologique de formation de LSFL pour trois régimes appliqués sur la surface du CGO. $W_{YSZ}$ est le diamètre seuil qui correspond à l'ablation complète du CGO/ /YSZ est représentée sur le diaphragme en fonction de la densité d'énergie. ....	99
Figure III.13 : (a) Image MEB en mode statique pour $N=10$ et $F = 40 \text{ mJ/cm}^2$ (b) Analyse AFM à la même condition. ....	100
Figure III.14 : Expansion isotherme du PCO ( $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ ) tracée en fonction de $\delta$ . Les ensembles des données montrent une faible dépendance à la température [17]. ....	103
Figure III.15 : Conductivité totale de $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ en fonction de $P(\text{O}_2)$ à différentes températures [18]. ....	104
Figure III.16 : Variation de la température de la surface de CGO au centre du motif laser ( $r=0$ ) en fonction du temps pour une seule impulsion laser à des valeurs de fluence allant de 85 à $250 \text{ mJ/cm}^2$ . ....	107
Figure III.17 : Variation radiale de la température de surface sur CGO en fonction du temps pour trois positions : $r = 0, R/2$ et $R$ . Chaque figure correspond à une fluence : (a) $F_1 = 125 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b) $167 \text{ mJ/cm}^2$ ; (c) $208 \text{ mJ/cm}^2$ . ....	108

#### **IV Analyse de la formation des LIPSS sur CGO en mode dynamique**

Figure IV.1 : Images MEB montrant l'évolution de la surface des films CGO irradiés en mode balayage pour différentes fluences laser et vitesses de balayage (a1 à d2). Horizontalement, la fluence laser est fixe et la vitesse de balayage varie de 0,4 à 0,2 mm/s. Verticalement, la vitesse de balayage est fixe et la fluence laser passe de 85 à $150 \text{ mJ/cm}^2$ . La polarisation laser est représentée par la flèche blanche à deux sens. ....	116
Figure IV.2 : (a) Image MEB en mode dynamique de la section transverse pour $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$ et $V = 0.4 \text{ mm/s}$ ; (b) Analyse AFM à la même condition. ....	117
Figure IV.3 : Analyse par spectroscopie EDX de couches minces de CGO (a) non-irradiées et irradiées à différentes fluences laser (b) $85 \text{ mJ/cm}^2$ , (c) $125 \text{ mJ/cm}^2$ et (d) $150 \text{ mJ/cm}^2$ . Dans ces trois derniers cas, la vitesse de balayage est de $0.2 \text{ mm/s}$ . ....	118
Figure IV.4 : Images MEB montrant le changement de la morphologie de CGO en fonction de la vitesse de balayage pour une fluence fixe de $85 \text{ mJ/cm}^2$ . ....	119
Figure IV.5 : Images MEB montrant le changement de la morphologie de CGO en fonction de la vitesse de balayage pour une fluence fixe de $167 \text{ mJ/cm}^2$ . ....	119

Figure IV.6 : Images MEB montrant le changement de la morphologie de CGO en fonction de la vitesse de balayage pour une fluence fixe de 250 mJ/cm <sup>2</sup> .....	120
Figure IV.7 : Texturation 1D d'une grande surface de CGO pour F = 85 mJ/cm <sup>2</sup> et V = 400 μm/s.....	121
Figure IV.8 : Texturation 1D d'une grande surface de CGO pour F = 250 mJ/cm <sup>2</sup> et V = 2000 μm/s.....	121
Figure IV.9 : Double Structuration 2D de la surface de CGO. ....	122
Figure IV.10 : Images MEB montrant la corrélation entre les deux modes statiques et dynamiques pour : (a) F = 85 mJ/cm <sup>2</sup> ; N = 25 tirs et (b) F = 125 mJ/cm <sup>2</sup> , N = 10 tirs. ....	124
Figure IV.11 : Images MEB de la section transverse de CGO : (a) surface non traitée et (b) surface texturée par laser en mode balayage pour F = 85 mJ/cm <sup>2</sup> et V = 400 μm/s. ....	125
Figure IV.12 : Analyse RBS pour CGO traité (en bleu) et non traité (en orange) par laser....	126
Figure IV.13 : Image MEB de la section transverse de CGO irradiée à F = 250 mJ/cm <sup>2</sup> et une vitesse de balayage de 2000 μm/s.....	126
Figure IV.14 : : Observation MEB (section transverse) de cônes dans la couche mince de CGO structurée en mode dynamique (F = 85 mJ/cm <sup>2</sup> , V = 400 μm/s).....	127
Figure IV.15 : Images MEB des trois conditions d'irradiation laser picoseconde montrant la formation de trois types des nanostructures périodiques sur CGO: (a) LSFL <sub>⊥</sub> , (b) LSFL <sub>//</sub> et (c) Nano-squares. ....	128
Figure IV.16 : Exemple de fittage des données XPS obtenues sur la zone vierge 1 de CGO. ....	129
Figure IV.17 : Vue schématique des niveaux d'oxydation de surface dépendant de chaque type de structure formée sur CGO en fonction de la température de surface engendrée après une seule impulsion laser.....	131

### **V Texturation de l'interface YSZ/CGO par faisceau laser picoseconde**

Figure V.1 : Images MEB des surfaces céramiques micro-modélées. D : micro-gravures formées sur ZrO <sub>2</sub> de largeur 200 μm et d'amplitude 15 μm ; E1 : micro-canaux de 100 μm d'amplitude 40 μm sur la surface de HA ablatée par laser ; E2 : micro-gravures de 10 μm de hauteur 8 μm induites par des interférences laser (DLIP) [7].....	137
Figure V.2 : : Image MEB de la coupe transverse du substrat YSZ. ....	138
Figure V.3 : Les étapes expérimentales pour texturer YSZ suivie de dépôt de la couche mince de CGO.....	139
Figure V.4 : (a) L'effet de noircissement sur l'YSZ structuré par le faisceau laser picoseconde à 355 nm à F = 625 mJ/cm <sup>2</sup> et V <sub>x</sub> = 0,1 mm/s, (b) Image MEB montrant l'apparition de micro-grains sur la surface de l'YSZ ablatée et (c) L'agrandissement de l'image MEB présentée en (a). ....	140
Figure V.5 : Image MEB montrant la section transversale du matériau YSZ après texturation laser pour F = 625 mJ/cm <sup>2</sup> , V <sub>x</sub> = 0,1 mm/s et ΔY = 0,1 mm.....	140
Figure V.6 : Diffractométrie des rayons X sur le film YSZ pour les deux zones : (a) Zone A non traitée et (b) Zone B texturée.....	141
Figure V.7 : Mesures AFM sur la phase métallique Nb : a) micrographie AFM des LSFL obtenues avec F = 0,40 J/cm <sup>2</sup> , b) profil de hauteur de surface obtenu à partir de la micrographie AFM de (a) le long de la ligne blanche [18]. ....	142



Figure V.8 : Variation du diamètre de spot laser de la surface de YSZ en fonction de $\ln(E)$ pour des nombres de tirs comprises entre 1 et 5000. ....	143
Figure V.9 : La courbe d'incubation du substrat YSZ irradié par faisceau laser picoseconde. ....	144
Figure V.10 : Image MEB micrométrique montrant les 3 régions du motif laser formé sur la surface d'YSZ en mode statique : le cercle blanc (ablation) ; l'encadré verte (fusion) ; l'encadré rouge (récuit) ; ainsi l'encadré jaune qui présente le motif du spot laser sur lequel on voit la ligne pointillée du profil gaussien du faisceau laser picoseconde de diamètre 550 $\mu\text{m}$ . ....	144
Figure V.11 : La transition entre le régime de la photo-ionisation dominante avec celle par avalanche électronique dominant. « $t_{\text{MRE}}$ » montre le taux d'ionisation en fonction de la durée d'impulsion et de l'intensité laser [21]. ....	146
Figure V.12 : Images MEB de la formation des LIPSS en faisant varier le nombre d'impulsions de 100 à 1000 pour une fluence $F = 312 \text{ mJ/cm}^2$ (a-e) et (f) l'échantillon vierge de YSZ. ....	147
Figure V.13 : Images MEB de la formation des LIPSS en faisant varier le nombre d'impulsions de (a)100 tirs à (b)1000 tirs pour une fluence $F = 334 \text{ mJ/cm}^2$ . ....	148
Figure V.14 : Images MEB qui montre la formation des structures Spikes sur YSZ pour $N = 5000$ tirs à une fluence de $334 \text{ mJ/cm}^2$ (l'agrandissement du carré rouge est visualisé en bas à droite). Le motif du spot laser entier est présenté par l'encadré jaune. ....	148
Figure V.15 : Images MEB de la formation des LIPSS en faisant varier le nombre d'impulsions de 100 à 1000 pour une fluence $F = 375 \text{ mJ/cm}^2$ (a-e) et (f) l'échantillon vierge de YSZ. ....	149
Figure V.16 : Images MEB montrant la formation des LIPSS pour $N = 1000$ impulsions. ....	150
Figure V.17 : Comparaison entre la structuration d'YSZ seul encadré en rouge (a) par rapport à l'YSZ jouant le rôle du substrat de la couche mince CGO encadré en vert (b, c et d). ....	151
Figure V.18 : Images MEB qui visualise les conditions dynamiques appliquées sur la surface de YSZ pour $F = 312 \text{ mJ/cm}^2$ . ....	153
Figure V.19 : Images MEB l'évolution des LIPSS pour deux fluences $F = 312.5$ et $375 \text{ mJ/cm}^2$ en fonction des deux vitesses 12 et 6 $\mu\text{m/s}$ . ....	154
Figure V.20 : Images MEB de la surface non traitée de l'or Au. ....	155
Figure V.21 : Evolution de la morphologie de surface de Au/YSZ en fonction de $N$ pour deux fluences laser : $208 \text{ mJ/cm}^2$ (a-d) et $250 \text{ mJ/cm}^2$ (e-h). ....	157
Figure V.22 : Schéma de la gravure de YSZ par le faisceau laser picoseconde. ....	160
Figure V.23 : (a) Gravure du substrat YSZ avec le laser picoseconde à 355 nm pour une fluence de $3,82 \text{ J/cm}^2$ , une vitesse de $100 \mu\text{m/s}$ et une distance $\Delta Y = 100 \mu\text{m}$ ; (b) Image MEB en section transverse de la gravure d'une profondeur de $3 \mu\text{m}$ et de largeur de $100 \mu\text{m}$ . ....	160
Figure V.24 : (a) Observations 2D et 3D à l'aide du microscope numérique "KEYENCE" des gravures effectuées sur la surface YSZ pour $F = 3,82 \text{ J/cm}^2$ et $V = 100 \mu\text{m/s}$ ; (b) Profil Keyence montrant l'amplitude et la période des gravures. ....	161
Figure V.25 : (a) Schéma des gravures sur la surface YSZ avec le dépôt de la couche de CGO ; (b) Image MEB des gravures après dépôt ; (c) Image MEB en section transverse montrant les différentes interfaces de CGO et YSZ ; (d) Un agrandissement nanométrique de l'interface YSZ/CGO montrant l'adhérence des deux couches. ....	162
Figure V.26 : (a) Schéma de la texturation de CGO formant des LIPSS de type LSFL à l'aide du faisceau laser picoseconde à 355 nm. ....	163



# Table des tableaux

---

## I État de l'art et problématique

Tableau I-1 : Les propriétés physico-chimiques d'YSZ. ....	15
Tableau I-2 : Les propriétés physico-chimiques de CGO. ....	19

## II Techniques et aspects expérimentaux

Tableau II-1: Les paramètres de dépôt par pulvérisation magnétron.....	66
Tableau II-2 : Les caractéristiques du laser picoseconde Nd : YAG.....	67

## III Analyse de la formation des LIPSS sur CGO en mode statique

Tableau III-1 : Evolution de la transition LIPSS-ablation (LAT) en fonction de N. ....	98
Tableau III-2 : Les propriétés optiques de CGO.....	105
Tableau III-3 : Les propriétés thermiques de CGO.....	105
Tableau III-4 : Les paramètres du faisceau laser picoseconde. ....	106

## IV Analyse de la formation des LIPSS sur CGO en mode dynamique

Tableau IV-1 : Coefficient d'amélioration de la surface ( $\Sigma$ ) en fonction de la taille du LIPSS et des périodes ( $\lambda_1, \lambda_2$ ).....	123
Tableau IV-2 : Avantages et inconvénients des deux conditions de structuration en mode dynamique.....	127
Tableau IV-3 : Les pourcentages des cations du Cérium dans la couche mince de CGO avant et après structuration par faisceau laser picoseconde selon trois conditions d'irradiation... ..	129
Tableau IV-4 : Les pourcentages atomiques des éléments chimiques incorporés dans la couche mince de CGO avant et après structuration laser pour trois conditions d'irradiation.....	130

## V Texturation de l'interface YSZ/CGO par faisceau laser picoseconde

Tableau V-1 : Les valeurs de $N_{\text{eff}}$ pour chaque vitesse de balayage appliquée. ....	153
Tableau V-2 : les différentes valeurs du coefficient d'amélioration globale pour chaque type de LIPSS formé sur CGO. ....	164



## Liste des abréviations

<b>Abréviations</b>	<b>Significations</b>
CGO (ou GDC)	<i>Cérium dopé au gadolinium</i>
YSZ	<i>Zircone dopé à l'yttrium</i>
SOEC	<i>Solid Oxide Electrochemical Cell</i>
LIPSS	<i>Laser Induced Periodic Surface Structure</i>
LSFL	<i>Low Spatial Frequency LIPSS</i>
HSFL	<i>High Spatial Frequency LIPSS</i>
LSFL <sub>//</sub>	<i>LSFL parallèles à la polarisation E</i>
LSFL <sub>⊥</sub>	<i>LSFL perpendiculaires à la polarisation E</i>
KEYENCE	<i>Microscope numérique</i>
MEB	<i>Microscope Electronique à Balayage</i>
EDX	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
DRX	<i>Diffraction des Rayons X</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectrometry</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>
LSCF	<i>Lanthanum-Strontium-Cobalt Ferrite</i>
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
HSP	<i>Nano-Hémisphère</i>
HCL	<i>Nano-Hémi-Cylindre</i>
W <sub>0</sub> (ou D)	<i>Diamètre du faisceau laser</i>
W <sub>⊥</sub>	<i>Diamètre seuil de formation des LSFL<sub>⊥</sub></i>
W <sub>//</sub>	<i>Diamètre seuil de formation des LSFL<sub>//</sub></i>
W <sub>YSZ</sub>	<i>Diamètre seuil de l'ablation complète du CGO</i>
PCO	<i>Oxyde de cérium dopé au praséodyme</i>
DLIP	<i>Direct Laser Interference Patterning</i>
LAT	<i>LIPSS Ablation Transition</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
ENR	<i>Energie Nouvelle et Renouvelable</i>
GIEC	<i>Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat</i>
EHT	<i>Electrolyse à Haute Température</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
PEM	<i>Proton-Exchange Membrane</i>
SCCM	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>
UCO	<i>Tension de circuit ouvert</i>
PDMS	<i>Poly-Di-Méthyl-Siloxane</i>

*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde*

TTM	<i>Two Temperature Model</i>
$\Lambda_{LSFL}$	<i>Période Spatial des LSFL</i>
$\Lambda_{HSFL}$	<i>Période Spatial des HSFL</i>
MO	<i>Molybdène</i>
PEDOT	<i>Poly (3,4-éthylènedioxythiophene)</i>
FDTD	<i>Finite-Difference Time-Domain</i>
PIC	<i>Particle-In-Cell</i>
$S_{HCL}$	<i>Surface engendrée par les hémi-cylindres</i>
$S_{HSP}$	<i>Surface engendrée par les hémisphères</i>
RF	<i>Radio Fréquence</i>
UGC	<i>Type d'un atténuateur d'énergie laser</i>
$V_x$	<i>Vitesse de balayage suivant X</i>
$\Delta Y$	<i>Distance interligne en mode dynamique</i>
$N_x$	<i>Nombre effectif d'impulsions laser suivant X</i>
$N_y$	<i>Nombre effectif d'impulsions laser suivant Y</i>
$N_{eff}$	<i>Nombre effectif d'impulsions</i>
$\Sigma$	<i>Coefficient d'amélioration globale de la surface des matériaux</i>
MIEC	<i>Mixed Ionix Electronic Conductivity</i>
$N_{LAT}$	<i>Début de l'ablation à un nombre N</i>
$N_{LIPSS}$	<i>Début des LIPSS à un nombre N</i>
TLIPSS	<i>Thermochemical LIPSS</i>
CNC	<i>Computer Numerical Control</i>
SHG	<i>Second Harmonic Generation</i>



---

# Introduction générale

---

## *Préambule*

D'après les données de l'Agence internationale de l'énergie (IEA) [1], la consommation d'énergie primaire dans le monde a augmenté de plus de deux fois par rapport à 1978 pour dépasser 14 gigatonnes équivalents pétrole (Gtep) en 2018, c'est-à-dire un taux de croissance annuel moyen de 1,8%, avec un très faible fléchissement sur la dernière décennie (+1,5%). Selon la zone géographique, cette expansion de la demande d'énergie a crû différemment. L'augmentation a été énorme pour l'Asie sur cette période avec un taux annuel moyen de croissance de 3.7%, tandis qu'un taux faible de 0.2% était atteint en Europe et en Russie, avec 0.5% aux États-Unis et Canada depuis 40 ans (Figure 0.1) [1].



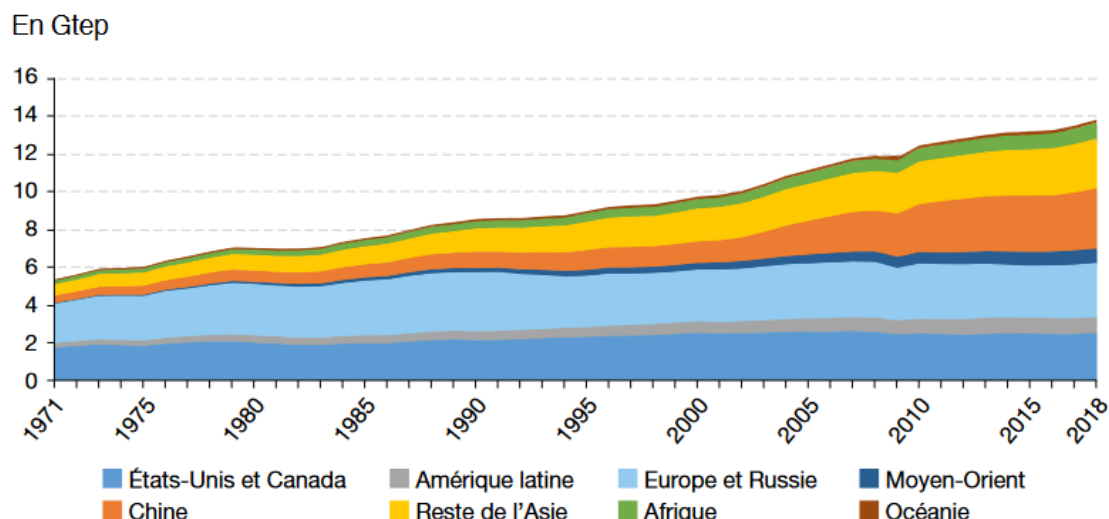


Figure 0.1 : Consommation mondiale d'énergie primaire par zone géographique [1].

Conformément aux publications récentes du ministère de la transition écologique en France, la consommation des énergies fossiles constituait environ 86.9% de la consommation finale, et le reste correspond aux énergies nouvelles et renouvelables (ENR) [2]. En effet, les énergies fossiles primaires émettent de fortes quantités de dioxyde de carbone dans l'air, ce qui piège la chaleur dans notre atmosphère et entraîne le réchauffement de la planète.

Parmi les différentes sources d'énergie toujours employées dans le monde pour produire de l'hydrogène, Plus de 95 % de la production d'hydrogène est encore obtenue à partir de combustibles fossiles (gaz naturel, pétrole, charbon), alors que l'hydrogène à faible teneur de carbone qui provient des sources d'énergie renouvelables (éolienne, solaire, etc.) y compris l'électrolyse, ne représente que 4 % de la production mondiale de l'hydrogène (Figure 0.2) [3].

Le réchauffement climatique représente, depuis plusieurs années, l'un des grands défis majeurs auxquelles l'humanité aura à faire face au cours de ce siècle. De plus, la reconnaissance de ce risque fait aujourd'hui unanimité au sein de la communauté scientifique. Plusieurs conséquences peuvent bouleverser notre planète : l'effet de serre, l'acidification des océans, la fonte des glaciers, etc. Ces modifications sont capables d'avoir des incidences négatives aux répercussions sociopolitiques, déjà visibles de nos jours. En effet, le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) prévoit, sous l'effet de la fonte des glaces, une élévation moyenne du niveau de la mer de 82 cm d'ici 2100 si nous ne limitons pas nos émissions de gaz à effet de serre [4].

## Hydrogène Production et consommation dans le monde

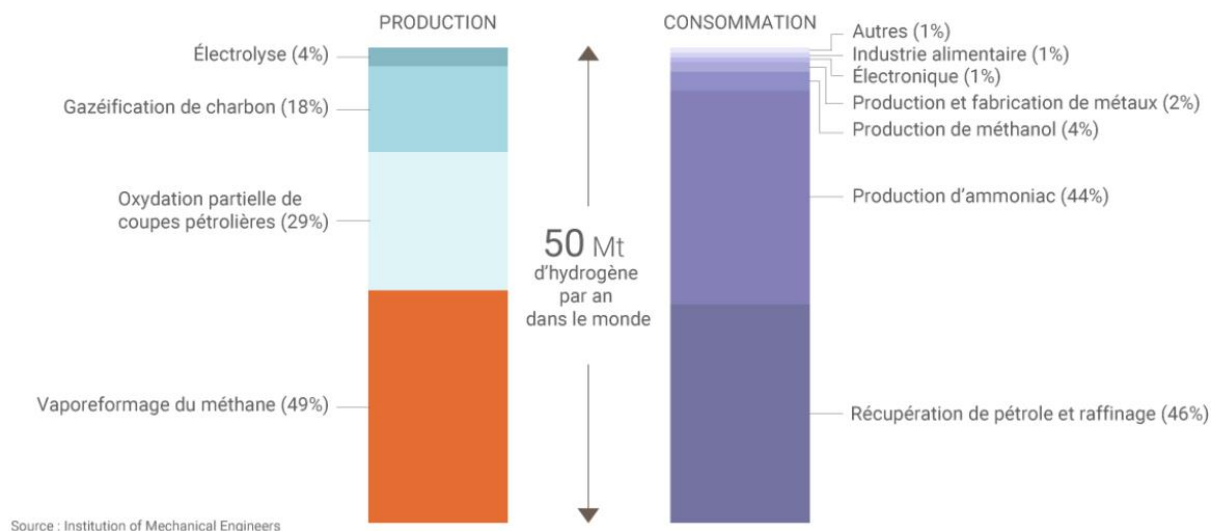


Figure 0.2 : Evolution de la consommation mondiale d'énergie primaire par source [3].

L'intérêt de l'hydrogène dans la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre dépend évidemment de son mode de production. Il existe une chaîne de production non carbonée (électrolyse du CO<sub>2</sub>, s'il est issu de combustibles fossiles). Pour répondre à ce problème, trois voies essentielles ont été choisies pour minimiser ces rejets : l'abaissement des besoins énergétiques, l'accroissement de l'efficacité énergétique et enfin le remplacement des sources d'énergies fossiles (le fioul, le charbon, le gaz, etc.) par des sources d'énergies vertes telles que l'énergie solaire, la biomasse, l'hydraulique et la géothermie, pour une production décarbonée de l'hydrogène.

### Contexte du sujet

L'hydrogène n'est pas une source d'énergie primaire comme le charbon et le gaz, mais il est possible de le produire par l'électrolyse de l'eau, en utilisant l'énergie électrique surtout dans les périodes où le rapport production/consommation d'électricité est faible. Ensuite, il peut être conservé et ré-exploité dans une pile à combustible lorsque la demande est accrue. Cette combinaison permet de garantir l'autonomie énergétique locale, ce qui est surtout intéressant dans les régions isolées ou non raccordées au réseau électrique.

Les cellules électrochimiques développées par le partenaire de longue date du GREMI sur ce sujet, le CEA (commissariat à l'énergie atomique), pour l'électrolyse de l'eau à haute

température (EHT), montrent un taux de dégradation, défini par la variation de tension divisée par la tension initiale, de 2 ou 3 %/1000h, ce qui dépasse l'objectif visé (< 1%/1000h) qui rendrait ces systèmes concurrents avec des technologies plus développées comme l'électrolyse alcaline.

Depuis 2015, et dans le cadre du projet INOCELL, le GREMI travaille sur ces cellules électrochimiques à base de céramique (SOEC : Solid Oxide Electrolysis Cell), développée par CEA, qui fonctionne en mode EHT et présentant des performances initiales très élevées. Cependant, l'interface électrode à oxygène/électrolyte est considérée comme un point de faiblesse de cette cellule, car elle est le siège de réactions chimiques et diffusion d'atomes indésirables entraînant la formation des phases isolantes qui altèrent les performances à termes. Dans le but d'éviter la génération de ces composants résistifs et améliorer le vieillissement de la cellule, il a été conçu dans ce projet à déposer une couche mince innovante de l'oxyde de cérium dopé au gadolinium (CGO) entre l'électrode à oxygène LSCF (Lanthanum strontium cobalt ferrite) et l'électrolyte en zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) (voir Figure 0.3), et la température de fonctionnement visée pour SOEC va diminuer vers 600-700 °C. Cette couche a été déposée au sein de notre laboratoire GREMI (Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés) par la technique de pulvérisation cathodique magnétron, puisqu'on a des problèmes avec la technique de sérigraphie faite au CEA, en assurant une adhérence optimale avec la couche inférieure de l'électrolyte YSZ, où nous avons profité des avancées réalisées depuis 5 ans au GREMI lors du projet PROH2-OPTICOUCHE (financé dans le cadre du programme Lavoisier) qui ont abouti à l'optimisation de dépôt d'un film mince CGO par la technique de pulvérisation plasma.

Après l'optimisation des différentes couches élaborées par le CEA et le GREMI, la cellule complète SOEC, qui a été déjà testée au CEA, a présenté, en fonctionnement une fragilité au niveau de la couche CGO : interface CGO/électrode à oxygène, mais surtout interface YSZ/CGO. Cela peut être relié à un problème d'adhérence entre les couches PVD et celles sérigraphiées. Une façon de limiter cette fragilité pourrait être d'augmenter la surface de contact. Nous avons donc pensé à étudier la modification de la morphologie/rugosité des interfaces par l'intermédiaire d'un traitement laser, ce qui pourrait améliorer l'adhérence, mais également augmenter les sites actifs, et donc, être bénéfique aux performances. Ce changement de morphologie est réalisé selon deux approches principales ; soit en irradiant directement la surface de la couche intermédiaire de CGO (Approche 1), soit en structurant la surface d'YSZ (Approche 2) avant de réaliser par la suite le dépôt de CGO.

Dans cette thèse, nous avons comme **objectif principal d'étudier l'effet de la nano-structuration de l'interface électrode/électrolyte (via la couche barrière CGO) par un faisceau laser ultra-court**, dans deux modes de structuration (statique et dynamique), pour augmenter la surface spécifique d'échange entre l'électrode supérieure et l'électrolyte, tout en favorisant l'adhésion de la couche intermédiaire liée à l'électrolyte.

En outre, cette nano-structuration entraîne, sous certaines conditions d'irradiation du faisceau laser, la formation de structures périodiques de surface induites par laser communément indiquées LIPSS, pour 'Laser-Induced Periodic Surface Structures'. Dans la littérature, nous pouvons distinguer plusieurs formes des LIPSS (LSFL, HSFL, Spikes, nano-dots, nano-hémisphères, etc.), qui dépendent fortement du type de matériau irradié (métal, semi-conducteur ou diélectrique), des paramètres de la source laser (énergie, taille du faisceau, longueur d'onde, fréquence de tir...), et des conditions d'irradiation (statique, vitesse de balayage, taux de recouvrement).

Typiquement, les périodes spatiales de ces nanostructures organisées varient entre 20 nm [5] jusqu'à 1000 nm [6].

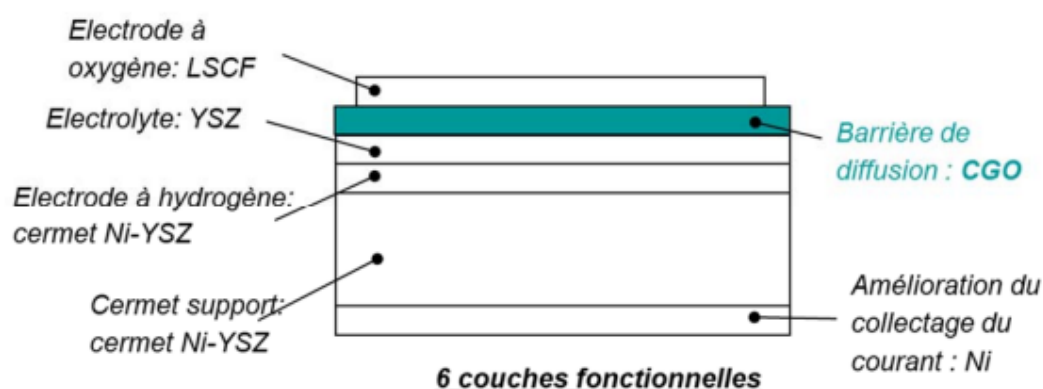


Figure 0.3 : Cellule électrochimique développée par le CEA : LSCF ( $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ), CGO ( $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ), YSZ ( $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ ). Le cermet support du nickel est fabriqué par coulage en bande et les autres couches sont déposées par sérigraphie.

### **Plan du manuscrit**

La synthèse de l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche est présentée dans ce manuscrit suivant cinq chapitres principaux :

- Dans le chapitre 1, sera abordé l'état de l'art des cellules électrochimiques et les problèmes de performances, et l'idée d'augmenter la surface spécifique entre deux couches par l'intermédiaire des LIPSS qui résultent du processus de structuration de

l'interface électrode/électrolyte. Nous allons ensuite présenter les différentes morphologies de ces structures sur tout type de matériau et discuter les théories physiques de l'interaction laser-matière qui peuvent aider à la compréhension des mécanismes de leur génération.

- Dans le chapitre 2, nous présenterons la méthode de dépôt des couches minces de CGO : la pulvérisation plasma magnétron et les conditions utilisées (réalisées au laboratoire GREMI). Nous détaillerons par la suite le dispositif laser picoseconde (paramètres du faisceau laser et configuration d'irradiation) utilisé et optimisé pour la génération des structures de surfaces. Les techniques de caractérisation des matériaux mises en œuvre dans ce travail, comme le microscope électronique à balayage (MEB), le microscope à force atomique (AFM), etc. seront également décrites en fin de chapitre.
- Le chapitre 3, porte sur l'étude détaillée de la texturation directe de CGO en mode statique pour situer nos études paramétriques, en essayant tout d'abord de déterminer la fluence seuil d'ablation de CGO en couche mince, et étudier le domaine de formation des différents types de LIPSS. Ensuite, nous allons interpréter les résultats obtenus et expliquer les mécanismes de fabrication de chaque structure en s'appuyant sur des travaux déjà effectués à partir de la littérature notamment sur le comportement du CGO à haute température. Des simulations numériques à partir du logiciel commercial « COMSOL Multiphysics » ont été également construites en modèle à une et deux températures, permettant de décrire le régime de diffusion thermique mis en jeu lors de l'interaction laser-matière et d'évaluer les niveaux de températures électroniques et du réseau, avec notamment la prise en charge du changement de phase pour le modèle à une température.
- Dans le chapitre 4, la structuration de CGO en mode dynamique, pour réaliser des surfaces texturées à grande échelle, est présentée notamment avec l'intérêt de cibler des applications ou des tests nécessitant des surfaces de quelques mm<sup>2</sup> à quelques cm<sup>2</sup>. Puis à l'aide d'un modèle géométrique analytique, nous avons pu estimer la surface spécifique augmentée grâce à la formation des structures LIPSS 'imprimées' par rapport à la surface vierge de la couche de CGO.

- Afin de tester la seconde approche (approche indirecte de texturation du substrat), nous avons évalué la possibilité de former des LIPSS sur le substrat YSZ, et optimiser également leur domaine d'existence pour les deux modes statique et dynamique en fonction des paramètres laser. Ensuite, une autre idée sera développée dans ce dernier chapitre qui consiste à graver le substrat YSZ pour que nous puissions déposer les nanoparticules de CGO dans les gravures créées, et vérifier en dernière étape si l'adhésion entre les deux couches CGO et YSZ est bien assurée.

## **Références**

- [1] Data Lab., « Chiffres clés de l'énergie », Septembre, 2021, <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-energie-2021/>
- [2] Ministère de la transition écologique, « Énergies renouvelables 2020 : 19,1% de la consommation finale d'énergie », août, 2021, <https://www.vie-publique.fr/en-bref/281197-energies-renouvelables-2020-191-de-la-consommation-finale-denergie>
- [3] CONNAISSANCE DES ÉNERGIES, « Hydrogène énergie », 2021, <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/hydrogene-energie>
- [4] C. Garret, « Réchauffement climatique 2021 : causes et conséquences », Selecta, 10 Novembre, 2021, <https://climate.selectra.com/fr/comprendre/rechauffement-climatique>
- [5] E. V. Golosov, A. A. Ionin, Y. R. Kolobov, S. I. Kudryashov, A. E. Ligachev, S. V. Makarov, Y. N. Novoselov, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, "Formation of periodic nanostructures on aluminum surface by femtosecond laser pulses," *Nanotechnologies in Russia* 6, 237-243 (2011).
- [6] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov, "Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics," *Appl. Surf. Sci.* 197-198, 891-895 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00450-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00450-6)





---

# I. État de l'art et problématique

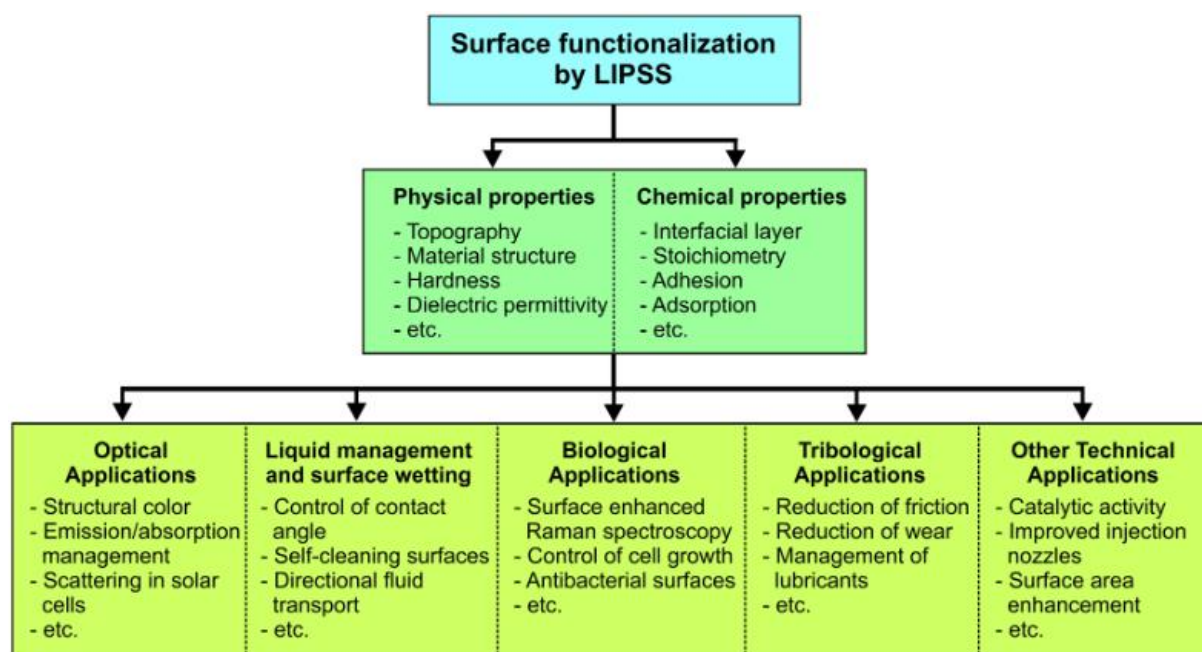
---

## *Preamble*

Les techniques d'ingénierie des surfaces solides sont de plus en plus utilisées dans divers domaines technologiques comme les industries de l'automobile, de l'aérospatiale, de l'énergie, de l'électronique et du biomédical. Ces méthodes de traitement de surface peuvent être appliquées pour développer une large gamme de caractéristiques fonctionnelles, y compris la modification des propriétés thermo-physiques et optiques des matériaux concernés, telles que les conductivités électrique et ionique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique, l'émissivité, l'absorption optique, la diffusivité thermique, la résistance à l'usure, ainsi que la surface spécifique engendrée par la rugosité de surface. Au cours de ces dernières années, nous avons assisté à un changement de paradigme dans les procédés de l'ingénierie de surface, en passant de l'ancienne méthode de galvanisation, essentiellement utilisée pour la protection

contre la corrosion des métaux (comme l'acier inoxydable) [1], à des technologies innovantes plus récentes telles que le dépôt en phase vapeur (PVD) [2], l'évaporation, la pulvérisation thermique, et le soudage à l'aide des sources de chaleur avancées comme le plasma [3] et les lasers [4].

Dans ce sujet de thèse, nous nous intéressons notamment au processus de structuration directe des surfaces par l'intermédiaire d'une source laser pulsée ultra-courte, c'est-à-dire d'une durée d'impulsion de l'ordre de quelques picosecondes. Dans certaines conditions cela aboutit à la formation d'un réseau régulier de lignes périodiques sur la surface du matériau après l'irradiation. Ces structures périodiques induites par laser sont aujourd'hui connues sous le nom de LIPSS ou bien « Ripples ». Leur période spatiale dépend fortement de la longueur d'onde du rayonnement laser utilisé et de sa durée d'impulsion [5]. De façon plus générale, lors de l'interaction laser-matière, plusieurs phénomènes physicochimiques (cavitation, spallation, fusion, ablation, ...) peuvent être en partie responsables de la formation des Ripples, que nous aborderons en détails dans ce chapitre. Nous pouvons également distinguer les surfaces irradiées pour des matériaux massifs (Bulk), ou bien pour les couches minces (épaisseur < 1 µm), pour lesquelles l'épaisseur du film peut jouer un rôle important dans les mécanismes de formation des LIPSS. Dans la figure I.1 ci-dessous nous montrons les différentes propriétés fonctionnelles des Ripples et leurs applications à travers des modifications physiques ou chimiques de surface [6].



*Figure I.1 : Résumé des différentes applications des LIPSS pour la fonctionnalisation de surface [6].*

Un des 'challenges' de ce travail de thèse est de réussir la structuration d'une couche mince d'oxyde complexe comme le cérium dopé au gadolinium « CGO » (d'épaisseur environ 700 nm), sans modifier l'interface avec l'électrolyte (YSZ) et d'arriver à optimiser les différents paramètres laser (énergie du faisceau, taille du spot, longueur d'onde) [5], conduisant à la formation des structures périodiques sur la surface de CGO tout en préservant la composition chimique.

Dans ce chapitre, nous présenterons en premier lieu, le principe d'une pile à combustible de type SOEC, les matériaux utilisés et les problèmes de durabilité rencontrés sur les cellules développées au CEA. Nous allons mettre l'accent sur l'intérêt du laser comme technique de structuration de surface, et son impact sur la surface spécifique. Ensuite, nous présentons le processus d'irradiation laser-matière par des faisceaux ultra-courts tel que les nano-, les pico- et les femto-secondes. De plus, nous décrivons les différents types de structures qui en résultent sur la surface des matériaux (LIPSS, Dots, Spikes, nano-Bumps, etc.). Par la suite, nous allons tenter d'expliquer les phénomènes physiques intervenant dans la formation des LIPSS par le biais d'une revue bibliographique détaillée mettant en avant quelques travaux récents réalisés sur les différents types de matériaux massifs (métal, semi-conducteur, diélectrique), pour insister finalement sur la structuration des couches minces, objet de cette étude.

## **I.1 Les SOEC**

### **I.1.1 Principe de fonctionnement**

Il existe plusieurs technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, telles que l'électrolyse alcaline, celle à membrane échangeuse de protons (PEM), qui représentent les techniques à basse température, et l'électrolyse à haute température qui est le sujet de cette étude.

Le cœur d'une cellule électrochimique de type SOEC est formé de plusieurs couches solides indispensables à son bon fonctionnement. Une cellule SOEC est composée des deux électrodes (cathode et anode) séparées par un électrolyte solide qui doit être un bon conducteur d'ions. Elle fonctionne selon un processus inverse d'une pile à combustible à électrolyte solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell), comme montré dans la figure I.2. Elles sont chacune adaptées à des conditions de fonctionnement différentes. L'électrode à hydrogène, qui joue le rôle de cathode (pôle négatif dans le schéma SOEC) est alimentée par H<sub>2</sub>O (ou H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> dans le cas de co-

électrolyse). Le courant fourni permet à ces espèces en question d'être réduites en gaz H<sub>2</sub> et CO avec libération des ions d'oxygène dans l'électrolyte. Ce dernier conduit les ions O<sup>2-</sup> vers l'électrode à oxygène qui représente l'anode (pôle positif). Les ions O<sup>2-</sup> se transforment en gaz O<sub>2</sub> par des réactions d'oxydation ayant lieu sur l'anode en produisant des électrons, qui seront donc obligés de se déplacer dans le circuit externe avant de rejoindre la cathode.

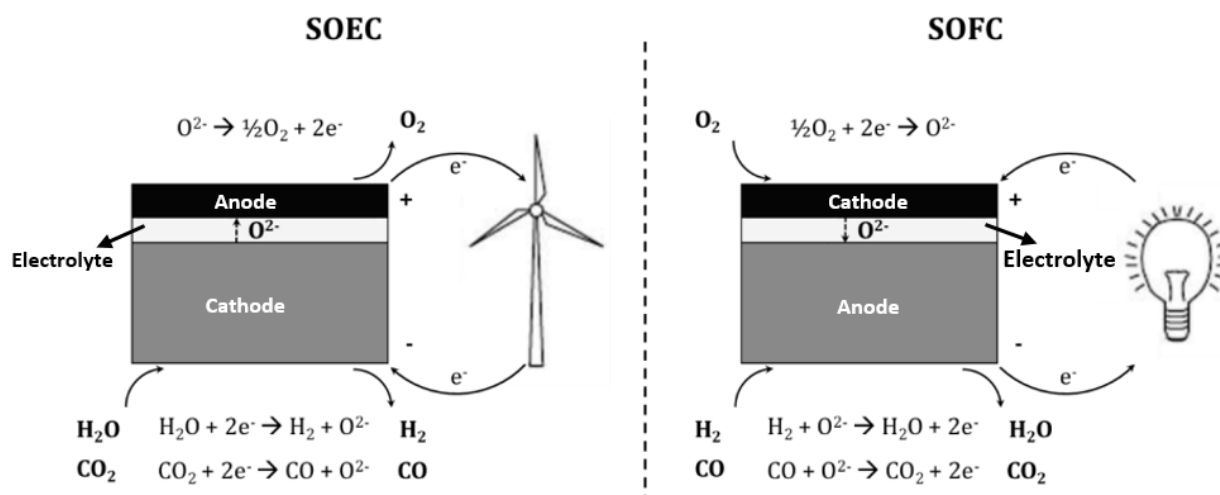


Figure 1.2 : Schéma de principe de fonctionnement des cellules à oxyde solide en mode électrolyse (SOEC) et une pile à combustible (SOFC) [7]

Plusieurs avantages peuvent conduire à privilégier cette technologie par rapport aux autres techniques de production d'hydrogène à plus basse température [8]:

- Rendement élevé sans avoir utilisé des catalyseurs spécifiques comme le platine pour la technologie PEM.
- Diminution des coûts d'électricité nécessaire à la décomposition de l'eau contrairement aux technologies à basses températures. En effet, une partie de l'énergie utilisée est apportée sous forme thermique (couplage à une centrale nucléaire) qui est trois fois moins chère que l'électricité.
- Utilisation des électrolytes céramiques de bonne conductivité ionique à haute température (mode EHT : Électrolyse à haute température) qui favorise le transport des ions O<sup>2-</sup>.
- Simplicité du système (exploitation à de fortes densités de courant).

## **I.1.2 Les problèmes de performance des cellules SOEC**

L'interface électrode à oxygène/électrolyte est reconnue comme étant le point faible de la cellule, car elle est le lieu de réactions chimiques et de diffusion atomique menant à la formation des phases isolantes non désirables (comme le  $\text{SrZrO}_3$ ) qui en dégradent les performances à long terme. Cependant, pour faire face aux défis rencontrés en rapport aux faibles performances des cellules électrochimiques en mode EHT surtout au niveau de leur durabilité, notre but consiste à réduire leur température de fonctionnement, c'est-à-dire de  $1000^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ . Cet abaissement de la température prolongerait la durée de vie des SOEC en réduisant les réactions de dégradation ayant lieu aux interfaces et diminuerait leurs coûts de fabrication et d'exploitation. Mais, malheureusement, ceci entraîne une diminution des performances de la cellule, due notamment à une augmentation des surtensions aux électrodes et en particulier à l'électrode cathodique (ou bien l'électrode à oxygène). Pour cette raison, il fallait retrouver des niveaux de performances plus élevés que ceux des cellules actuelles ( $>2 \text{ A/cm}^2$  à  $1,3\text{V}$  et  $800^\circ\text{C}$ ) ; atteindre un taux de dégradation en électrolyse à haute température (mode EHT) ( $<1\%$  /1000h) et supprimer le premier étage de compression de l'hydrogène avant stockage, ce qui implique un fonctionnement à plus haute pression.

## **I.1.3 Les matériaux dans la pile SOEC**

Pour réaliser notre investigation, deux oxydes ont été imposés par le contexte de notre étude, la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) et le cérium dopé au gadolinium (CGO).

### **I.1.3.1 La zircone dopée à l'yttrium (YSZ)**

#### **I.1.3.1.1 Méthode de fabrication de YSZ**

L'électrolyte de la zircone stabilisée à l'yttrium ( $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ ), ou plus simplement YSZ, est élaborée par la technique de sérigraphie (une technique d'impression directe) au sein du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) site Le Ripault. Cette forme de 'peinture' consiste à adopter la méthode de pochoir, une surface-écran intermédiaire entre l'encre (développée par le CEA à partir d'une poudre commerciale de zircone yttrée à 8%) et le support, afin de marquer des motifs sur divers matériaux : métal, oxyde, céramique, etc. Cette couche d'oxyde YSZ, qui représente la partie supérieure de notre demi-cellule SOEC, est considérée comme « substrat » d'épaisseur d'environ  $8 \mu\text{m}$  pour le dépôt de la couche intermédiaire de CGO, comme illustrée sur la figure I.3. L'électrolyte YSZ devra être dense et imperméable aux gaz

produits des deux côtés ( $H_2$  et  $O_2$ ), tandis que la partie inférieure du cermet de nickel (Ni-YSZ), d'épaisseur  $22 \mu m$ , correspond à la cathode (électrode à hydrogène), est particulièrement poreuse.

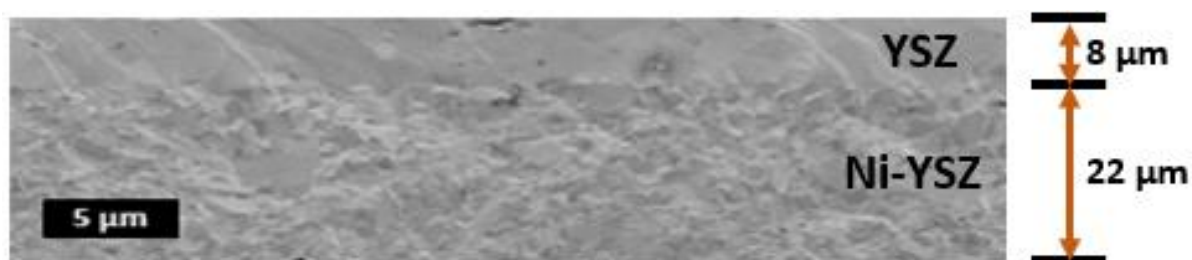


Figure I.3 : Image MEB de la coupe transverse du substrat YSZ.

### I.1.3.1.2 Propriétés physico-chimiques de YSZ

Il faut qu'il soit un bon conducteur ionique des ions oxydes  $O^{2-}$  qui migrent entre la cathode et l'anode, avec une conductivité ionique de  $0.1 S/cm$  à  $1000 \text{ }^\circ C$  [9][14]. La conductivité ionique dépend de la température de fonctionnement de la cellule. La couche d'YSZ devra être la plus possible mince (quelques  $\mu m$ ) afin de favoriser le transport des ions à travers l'électrolyte, abaisser leur température de fonctionnement de la cellule de  $1000 \text{ }^\circ C$  vers  $500 - 600 \text{ }^\circ C$ , minimiser les pertes thermiques ayant lieu entre les électrodes et fabriquer des microcellules SOEC.

Propriétés	Unité	YSZ	Ni-YSZ 40% porosité	Ni-YSZ 26% porosité
Conductivité ionique $\sigma_i$ ( $1000 \text{ }^\circ C$ )	$S.m^{-1}$	0.1 [9]	–	–
Conductivité thermique K ( $600 \text{ }^\circ C$ )	$W.m^{-1}.K^{-1}$	2.2 [11]	3.8 [11]	6 [11]
Dilatation thermique ( $600 \text{ }^\circ C$ )	$K^{-1}$	$11 \times 10^{-6}$ [11][13]	$14 \times 10^{-6}$ [11]	$13 \times 10^{-6}$ [11]
Diffusivité thermique ( $600 \text{ }^\circ C$ )	$cm^2/s$	0.005 [11]	0.016 [11]	0.02 [11]
Capacité calorifique $C_p$ ( $600 \text{ }^\circ C$ )	$J.g^{-1}.K^{-1}$	0.62 [11]	0.56 [11]	0.57 [11]
Point de fusion (Zircone)	$^\circ C$	2680	–	–
Masse volumique (Zircone)	$Kg.m^{-3}$	6000	–	–
Energie d'activation $E_a$	$eV$	0.99 [13]	–	–

Tableau I-1 : Les propriétés physico-chimiques d'YSZ.

Tirés des travaux de M. Radovic et al. [11], à une température de 600 °C, les valeurs de la conductivité thermique  $k$ , la capacité calorifique  $C_p$  et la diffusivité thermique  $\alpha$ , sont données dans le tableau ci-dessus pour les deux couches contenant YSZ. Ces paramètres peuvent évoluer selon le degré de porosité d'YSZ. Il faut noter également que la plupart des valeurs données dans le tableau I-1 correspond aux matériaux massifs (par exemple la valeur de la conductivité ionique est différente que  $0.1 \text{ S.m}^{-1}$  dans le cas d'un film mince).

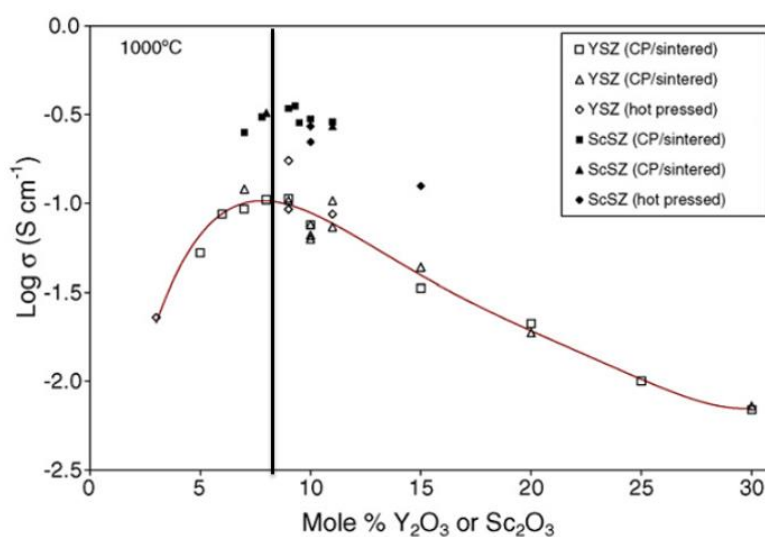


Figure I.4 : Variation de la conductivité ionique de la zircone avec le pourcentage molaire de l'oxyde dopant (YSZ : correspond à la zircone dopée à l'yttrium; ScSZ : correspond à la zircone dopée au scandium; CP/sintered : matériau fritté; hot pressed: matériau [14]).

La figure I.4 ci-dessus montre que le dopage de la zircone à 8% par l'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  possède la plus haute valeur de la conductivité ionique par rapport à l'oxyde de scandium  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  pour 1000 °C [14]. Cette conductivité va diminuer lorsque nous appliquons la température de fonctionnement visée de 600 °C.

### I.1.3.2 Le cérium dopé au gadolinium (CGO)

C'est un bon candidat pour le dépôt de la couche intermédiaire, parce qu'il a une conductivité ionique proche de celle de la zircone yttrée (YSZ). Il a été démontré que la couche de CGO empêche la formation des phases isolantes à l'interface électrode à oxygène/électrolyte et favorise la durée de vie des SOEC. CGO présente même une conductivité ionique plus élevée que celle d'YSZ entre 400 et 800 °C [15]. Cependant, CGO ne peut pas être utilisé comme électrolyte tout seul, en raison de ses propriétés mécaniques inférieures à celle d'YSZ [132], et de la faible conductivité électronique du côté de l'électrode à hydrogène [23] [133-134].

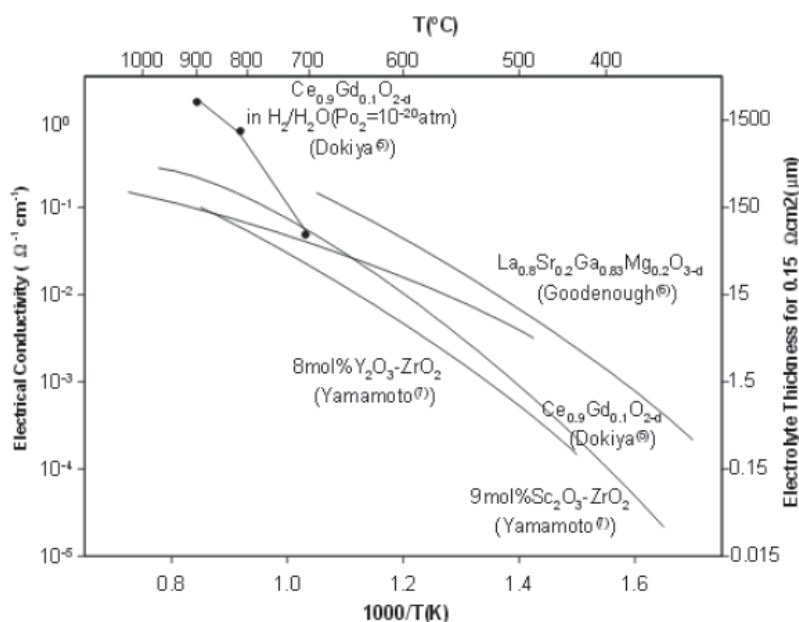


Figure 1.5 : Conductivité de différents matériaux d'électrolytes en fonction de la température [16].

Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.5 ci-dessous, l'oxyde de cérium dopé au gadolinium possède à 700 °C des conductivités identiques à celles d'YSZ pour une température de 900 °C [16][17][18]. De plus, il semble que la conductivité électrique du cérium dopé au gadolinium ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-d}$ ) diminue avec la diminution des températures de fonctionnement, ce qui rend son utilisation adaptée à la température envisagée (500-600 °C).

### I.1.3.2.1 Méthode de fabrication de CGO

De nombreux travaux ont été réalisés pour déposer des couches minces de CGO par la technique de pulvérisation cathodique magnétron [111] [130-131]. En effet, P. Coddet et al. ont effectué les dépôts bicouches ou à gradients des deux composés YSZ et CGO, ils ont obtenu un meilleur résultat avec le dépôt à gradient avec des performances élevées en mode SOFC (0.94 W/cm² à 700 mV) [19]. D'autre part, Mickan et al. [20] ont testé, deux paramètres expérimentaux pour deux échantillons (1 et 2), pouvant influencer la croissance de ces couches minces de CGO (voir plus de détails dans le chapitre 2):

- La distance entre la cible ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}$ ) et le substrat YSZ :
  - 16 cm
  - 12.7 cm



➤ Le débit d'oxygène :

- 3 SCCM (ou  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) : correspond à la distance 16 cm (Echantillon 1).
- 2 SCCM (ou  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) : correspond à la distance 12.7 cm (Echantillon 2).

Ils ont trouvé une vitesse de dépôt élevée ( $18 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ ) avec deux orientations préférentielles différentes de films minces ( $[100]$  et  $[200]$ ).

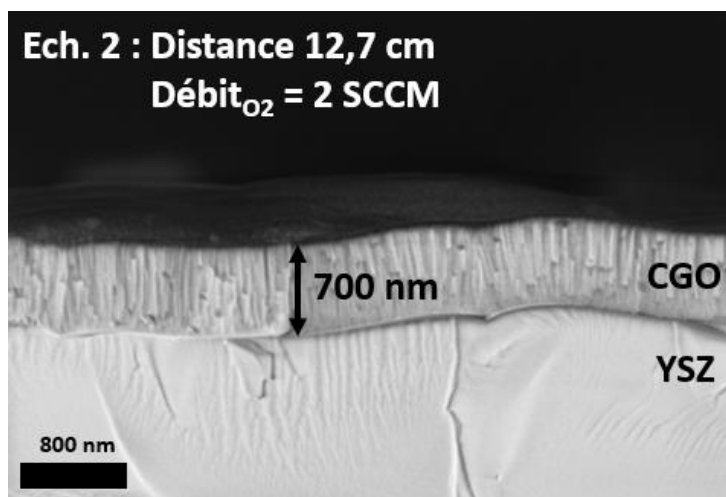


Figure I.6 : Image MEB de la section transversale de l'échantillon 2 de CGO.

Une image MEB de la section transversale de l'échantillon 2 (12.7 cm et 2 SCCM) présente une structure colonnaire de la couche mince de CGO (épaisseur environ de 700 nm) (figure I.6), classiquement observée dans les conditions de dépôt utilisée. La microstructure d'un film déposé par la technique PVD dépend fortement du rapport entre la température de surface pendant le dépôt et la température de fusion du matériau considéré [21][22].

#### **I.1.3.2.2 Propriétés physico-chimiques de CGO**

Contrairement au CGO poreux déposé par l'équipe de CEA à travers la technique de sérigraphie, la couche mince obtenue par la technique de pulvérisation magnétron doit être dense pour ne pas laisser de fuite entre les deux milieux gazeux. La figure I.7 montre la différence de morphologie entre ces deux couches. Ainsi, il doit être imperméable aux gaz qui viennent des deux compartiments oxydants et réducteurs, entre la température ambiante et la température opérationnelle.

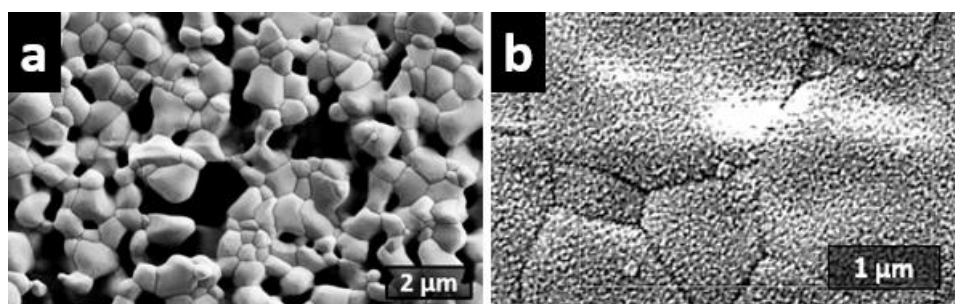


Figure I.7 : Comparaison de morphologie de surface entre le CGO déposé par sérigraphie (a) et le CGO déposé par la pulvérisation magnétron (b).

Propriétés	Unité	CGO
Conductivité électrique $\sigma$ (700 °C)	S.m <sup>-1</sup>	0.047 [23]
Conductivité thermique k (1200 °C)	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	1.31 [105]
Diffusivité thermique D (1200 °C)	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	0.57.10 <sup>-6</sup> [105]
Constante diélectrique absolue $\epsilon$ (200 °C)	pF.cm <sup>-1</sup>	7.87 [24]
Constante diélectrique relative $\epsilon_r$ (200 °C)	-	89 [24]
Tension de circuit ouvert $U_{CO}$ (800 °C)	V	0.84 [25]
Capacité thermique spécifique $C_p$ (CGO bulk)	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	350 [105]
Point de fusion (CGO bulk)	° C	2600 [105]
Point d'ébullition (CGO bulk)	° C	3500 [105]
Masse volumique (CGO bulk)	kg.m <sup>-3</sup>	7200
Energie d'activation $E_a$	eV	0.81 [26]
Résistivité totale $\rho_T$ (690 °C)	$\Omega$ .cm	110 [27]

Tableau I-2 : Les propriétés physico-chimiques de CGO.

Dans la littérature, nous avons trouvé quelques propriétés physico-chimiques de CGO qui sont résumées dans le tableau I-2. Certaines valeurs de ce tableau vont être utilisées plus tard pour les modélisations numériques sur « COMSOL Multiphysics ».

D'un autre côté, Constantin et al. [28] ont trouvé que le vieillissement de la cellule électrochimique dépend fortement de l'épaisseur de la couche de CGO, et que la dégradation la plus faible a été enregistrée pour le film le plus mince : une couche de 110 nm d'épaisseur permet une forte réduction de la résistance de polarisation grâce à l'effet de blocage de la diffusion non désirée des atomes de strontium (Sr) de la cathode LSCF vers l'électrolyte YSZ qui limite la dégradation à l'interface.

## **I.2 Intérêt des LIPSS comme technique d'optimisation de surface**

### **I.2.1 Utilisation du laser pour la structuration de surface de matériaux**

L'utilisation d'un faisceau laser pulsé comme procédé de structuration de surface permet des modifications surfaciques et des changements de propriétés thermodynamiques spécifiques au matériau résultantes de l'absorption d'une partie de l'énergie laser déposée. Ces modifications topographiques peuvent être obtenues sur différents types de matériaux (métaux, semi-conducteurs, diélectriques, etc.) avec différentes morphologies (micro- ou nanostructures). Cette technique de structuration nous permet de bien maîtriser localement la topographie et la chimie de surface des matériaux dédiés [29][30]. Par exemple, elle permet d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques, notamment la conductivité ionique, la conductivité thermique, la mouillabilité, la composition chimique de la surface, ainsi que l'adhérence de la couche mince au substrat.

### **I.2.2 Augmentation de la surface spécifique des matériaux**

Dans un système d'échange interfacial comme le nôtre, l'extension de la surface spécifique est une méthode souvent utilisée pour augmenter les performances effectives dans de nombreux domaines technologiques tels que les échangeurs de chaleur [31], les batteries [32], les catalyseurs [33], les super-condensateurs [34], etc.

La structuration laser est l'un des procédés qui modifient les caractéristiques de surface d'un matériau donné, en changeant sa rugosité. Le faisceau laser focalisé imprime des motifs nanométriques à la surface suite à un processus d'ablation de matière. La taille de ces nanostructures varie de quelques nanomètres à 1  $\mu\text{m}$ . Ceci implique une augmentation de la surface spécifique du matériau considéré par rapport à celle avant structuration. En effet, pour les cellules électrochimiques de type SOEC par exemple, lorsque la surface d'échange entre l'électrode supérieure et l'électrolyte augmente, la conductivité ionique entre les couches va s'accroître, et cela conduit à une amélioration dans les performances électrochimiques de la pile.

Par exemple, afin d'augmenter la surface spécifique des polymères, pour renforcer l'assemblage avec les métaux, V. Belaud et al. ont utilisé un laser femto-second Ti : Saphir, d'une longueur d'onde  $\lambda = 800 \text{ nm}$  et une durée d'impulsion  $\Lambda = 130 \text{ fs}$ , pour créer des microrugosités à la surface du Poly-Di-Méthyl-Siloxane (PDMS) [35]. Par ailleurs, Cebollero et

al. [36] ont réalisé un micro-modelage laser de la surface d'un électrolyte YSZ permettant d'agrandir la zone d'interface électrolyte/cathode. Ils ont montré un processus de structuration efficace avec un laser nanoseconde ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $\tau = 5 \text{ ns}$ ). Les gravures créées sont assez larges, la période varie entre 20 et 30  $\mu\text{m}$  et leur profondeur peut aller jusqu'à 6,5  $\mu\text{m}$ . Ils ont ainsi obtenu une expansion de surface de 30 % par rapport à la surface plane initiale de l'électrolyte. Ainsi, la spectrométrie d'impédance électrochimique menée sur leurs cellules indique une diminution globale de la résistance par rapport à celle correspondante aux cellules à interface plane.

## **I.3 Irradiation de surfaces solides par un faisceau laser pulsé**

### **I.3.1 Absorption des photons :**

Le processus d'irradiation laser sur la surface d'un tel matériau solide est accompagné par plusieurs phénomènes physiques menant à la formation des structures périodiques LIPSS, tel que l'excitation de la bande électronique du matériau, l'échauffement, la fusion, l'ablation de la matière, la génération du plasma, etc. L'absorption primaire des photons laser par les électrons libres du matériau considéré, que ce soit un métal, un semi-conducteur ou un isolant, se fait différemment. Ces trois types de matériau possèdent chacun leur structure de bande électronique (Figure I.10) [41]. Dans le cas des métaux (conducteurs), les bandes de valence et de conduction sont partiellement superposées (chevauchement), ce qui implique une grande quantité d'électrons libres prêts à être excités. Ces derniers absorbent directement l'énergie du faisceau laser, tout en restant dans un état de déséquilibre thermique pendant une durée (variant de 100 fs à 1 ps) : c'est le temps nécessaire pendant lequel, l'énergie des photons laser, absorbée par les électrons libres, est distribuée aux autres électrons à travers les collisions électrons-électrons [42]. En outre, le cas des semi-conducteurs est intermédiaire, il est considéré plutôt comme un isolant mais à faible bande interdite [43]. L'excitation des électrons est plus délicate que dans le cas d'un métal, mais elle sera néanmoins possible vu que la largeur du gap ne dépasse pas 1 eV (voir Figure I.10). Pour les isolants, il faut que plusieurs photons cumulent leur énergie symétriquement pour faire passer un électron de valence vers la bande de conduction, cette absorption non-linéaire peut être produite par trois processus différents :

- Ionisation multi-photonique: pour le régime laser de 0.1-100 ps [44].
- Ionisation par effet tunnel [45].

- Ionisation par avalanche [46].

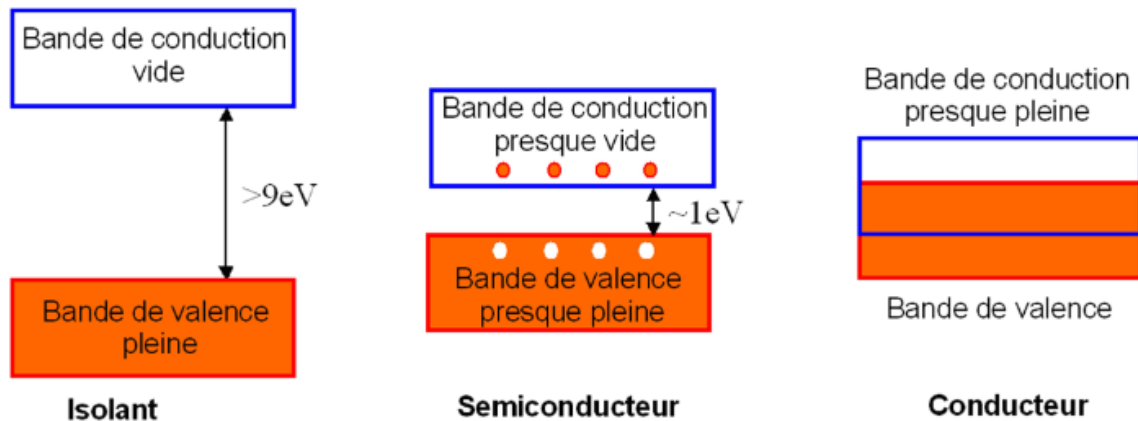


Figure 1.8 : Représentation schématique des bandes d'énergie des trois types du matériau [41].

### I.3.2 Régime d'interaction laser matière

L'irradiation de la surface d'un matériau avec un rayonnement laser ultra-court peut générer des nanostructures bien organisées avec des périodes spatiales  $\Lambda$  de l'ordre de la longueur d'onde  $\lambda$  du laser (dans notre cas  $\lambda = 355 \text{ nm}$ ). Il existe trois niveaux de temps caractéristiques d'interaction laser-matière :  $\tau_{e-e}$ ,  $\tau_{e-p}$  et  $\tau$ .

$\tau_{e-e} = C_{e-e}/g$  : C'est le temps de thermalisation électronique qui dépend fortement de la température et peut varier entre 100 fs jusqu'à 1 ps [62]. " $g$ " ou " $Y_{e-l}$ " est le paramètre qui caractérise le couplage électron – lattice (réseau).

$\tau_{e-p} = C_{e-p}/g$  : C'est le temps nécessaire à la relaxation électron-phonon (chauffage du réseau). Sa valeur est comprise entre 1 et 70 ps [62].

$\tau$  : La durée d'impulsion du faisceau laser.

En plus, nous pouvons définir deux longueurs caractéristiques importantes dans l'interaction laser – matière : la profondeur d'absorption optique et la longueur de diffusion thermique :

- La profondeur d'absorption «  $l_\alpha$  » est décrite comme étant l'inverse du coefficient d'absorption du matériau irradié ( $\alpha$ ) qui dépend de l'indice de réfraction ( $n$ ) de ce matériau. Elle est calculée par l'équation suivante :

$$l_\alpha = \frac{1}{\alpha}$$

Equation I-1

- La profondeur de diffusion thermique «  $l_\tau$  » est représentée par l'équation I-2. Elle dépend de la diffusivité thermique "D" et de la durée d'impulsion du faisceau laser " $\tau$ ". La diffusivité thermique peut être déterminée par la conductivité thermique " $\kappa$ ", la masse volumique " $\rho$ " et la capacité thermique spécifique " $C_p$ ".

$$l_\tau = 2\sqrt{D\tau} \quad \text{Equation I-2}$$

$$D = \frac{\kappa}{\rho C_p} \quad \text{Equation I-3}$$

Selon tous ces paramètres, nous pouvons identifier trois régimes d'interaction laser définis selon la durée d'impulsion.

### Le régime femto-seconde

Dans ce régime, la durée d'impulsion est plus courte que le temps caractéristique de refroidissement des électrons excités effectué à travers les collisions électron-électron ( $\tau \ll \tau_{e-e}$ ). Autrement dit, la capacité thermique des électrons est très inférieure à la capacité thermique du réseau ( $C_{e-e} \ll C_{e-p}$ ), et la température des électrons augmente très rapidement pour atteindre, en quelques femto-secondes, une température maximale. Selon la force de la constante de couplage "g", le réseau et le système électronique atteignent un équilibre thermique au bout de quelques dizaines de picosecondes. Dans ce cas, nous avons effectivement une interaction directe solide – vapeur/plasma. La maille du matériau se réchauffe très rapidement puisque la durée d'impulsion est très courte par rapport au temps de relaxation électron-phonon  $\tau_{e-p}$  et donc la chaleur n'a pas assez de temps pour subir le phénomène de diffusion thermique classique.

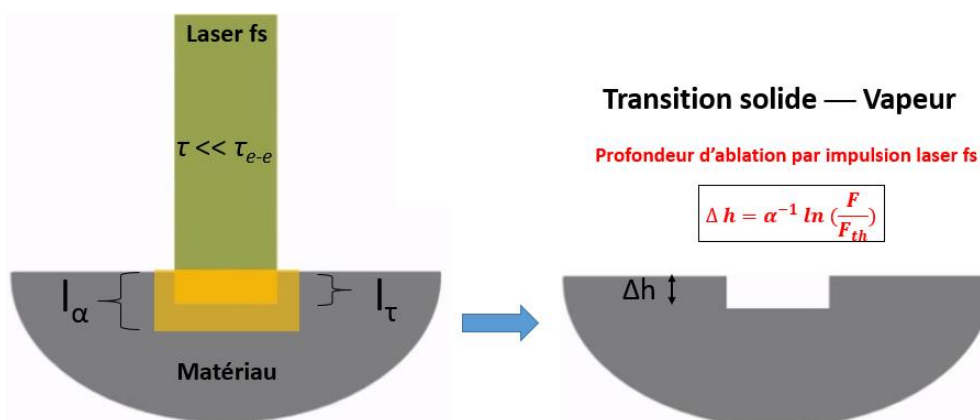


Figure I.9 : Représentation schématique des zones affectées par un faisceau femto-seconde.

De plus, l'impulsion femto-seconde possède une longueur de diffusivité thermique très faible par rapport à la longueur d'absorption ( $l_{\tau} \ll l_{\alpha}$ ) du matériau (figure I.9), et donc le profil de température dans le matériau dépend principalement des propriétés optiques du matériau, ce qui peut conduire finalement à la fusion/vaporisation de la matière.

### Le régime nanoseconde

La durée d'impulsion dans ce régime est plus longue que le temps caractéristique de relaxation électron-phonon ( $\tau \gg \tau_{e-p}$ ). Ensuite, les deux températures  $T_{\text{électron}}$  et  $T_{\text{réseau}}$  possèdent une durée suffisante pour transférer la chaleur des électrons au réseau dans le régime classique de la conduction de chaleur ( $T = T_e = T_l$ ).

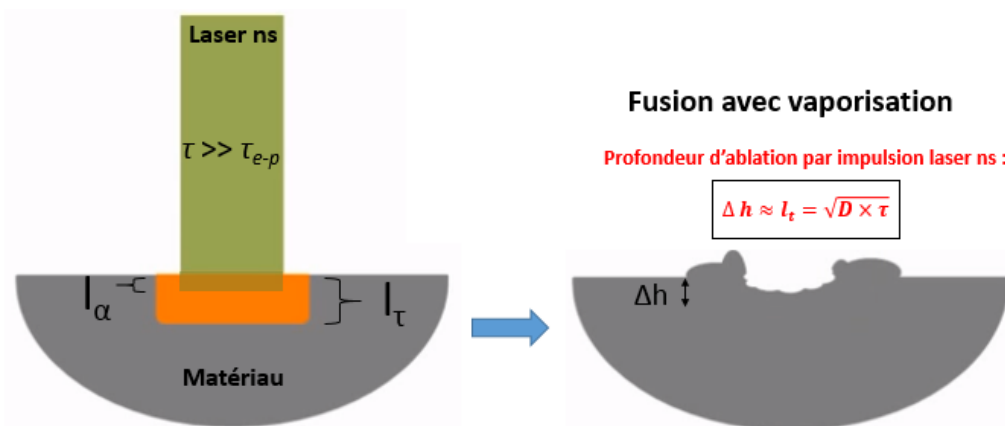


Figure I.10 : Représentation schématique des zones affectées par un faisceau nanoseconde.

Mais puisque la longueur de diffusivité thermique de l'impulsion nanoseconde est supérieure à la longueur d'absorption ( $l_{\tau} > l_{\alpha}$ ), l'absorption se produit sur de faibles épaisseurs optiques et l'énergie emmagasinée dans le volume d'épaisseur  $l_{\alpha}$  est redistribuée et diffusée sous forme de chaleur à l'intérieur de la couche qui risque d'être endommagée rapidement, et par la suite décollée du substrat.

### Le régime picoseconde :

La durée d'impulsion d'un faisceau picoseconde est comprise entre le temps de refroidissement d'électrons et le temps de chauffage du réseau ( $\tau_{e-e} \ll \tau \ll \tau_{e-p}$ ). Dans ce régime, la température du réseau reste bien inférieure à la température des électrons, d'où la formation d'une zone fondue intermédiaire entre la transition solide - vapeur.

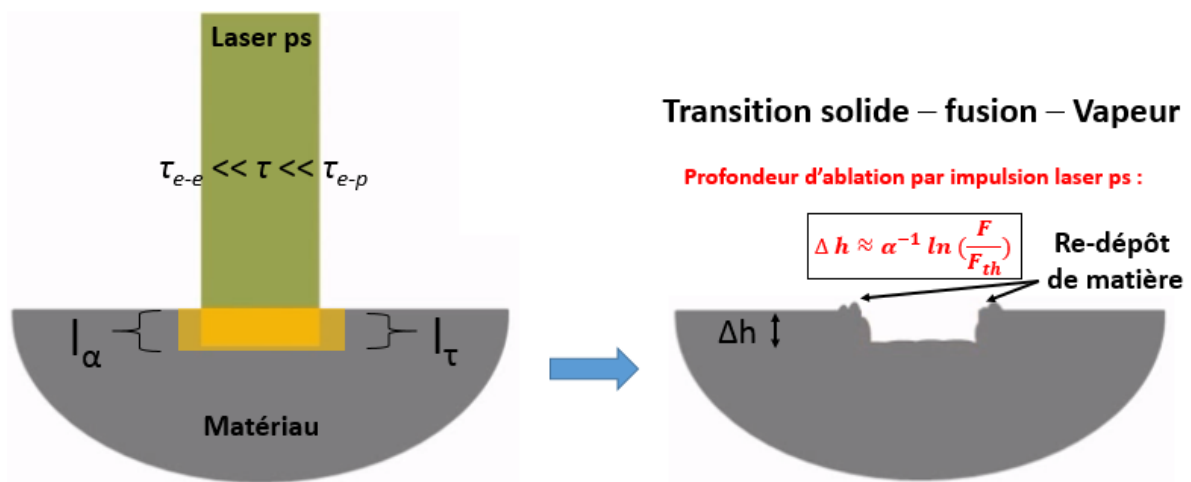


Figure I.11 : Représentation schématique des zones affectées par un faisceau picoseconde.

Ainsi, la longueur de diffusivité thermique est légèrement inférieure à la longueur optique d'absorption ( $l_\tau < l_\alpha$ ), donc l'absorption du faisceau laser se fait sur des épaisseurs optiques plus ou moins identiques à celles de la diffusion de la chaleur, entraînant une fusion partielle du film suivie d'un ré-dépôt de la matière ablatée sur la surface du matériau. La diffusion de chaleur peut suivre dans certains cas l'équation de la chaleur classique [37] [38].

## I.4 Les phénomènes physiques responsables de la formation des LIPSS

### I.4.1 Historique

Après une description de l'interaction du faisceau laser ultra-court avec la matière, nous focalisons dans cette partie sur les phénomènes physiques qui interviennent dans la formation des LIPSS. Historiquement, le premier qui a observé la formation des LIPSS a été Birnbaum en 1965 [39]. Il a reporté la formation des micro et nanostructures sur la surface d'un cristal de germanium (Ge) irradié par un laser à rubis, rouge et pulsé, de longueur d'onde  $\lambda = 694.3$  nm et d'une longueur d'impulsion très longue ( $\Lambda = 1$  mm) [40]. Birnbaum a attribué la formation de ces structures périodiques au phénomène de la diffraction de la lumière à la surface du cristal [39].



## I.4.2 Modèle à deux températures (relaxation électron-phonon) dans les métaux

Après avoir excité les électrons dans un matériau donné suite à l'absorption de l'énergie laser (voir la section précédente), nous allons parler du phénomène de thermalisation, ou ce que nous appelons phénomène de relaxation d'énergie électron-phonon. Kaganov et al. ont été parmi les premiers qui ont étudié l'évolution de ce phénomène dans les métaux [47] [48]. En effet, l'énergie emmagasinée par irradiation laser dans les électrons libres du métal, est transférée au réseau sous formes de collisions entre ces derniers avec les ions de la matière. Cette diffusion de chaleur continue pendant quelques picosecondes jusqu'à atteindre un état d'équilibre du système entier (la matière elle-même). Pour décrire ce transfert d'énergie et l'évolution des températures, Anisimov et al. ont élaboré en 1974 le modèle à deux températures suivant (TTM : Two Temperatures Model) [49]:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} - g(T_e - T_l) + S(z, t) \quad \text{Equation I-4}$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = g(T_e - T_l) \quad \text{Equation I-5}$$

$$S(z, t) = \alpha(1 - R)I(t)\exp(-\alpha z) \quad \text{Equation I-6}$$

Avec :

- $g = \gamma_{el} = C_{e-p}/\tau_{e-p}$ : facteur du couplage électron-phonon
- $\tau_{e-p}$ : Temps de relaxation électron-phonon (0,1-10 ps)
- $e$ : électrons
- $l$ : lattice (ou réseau)
- $C$ : capacité thermique spécifique
- $T$ : température
- $\kappa$ : conductivité thermique
- $S(z, t)$ : Source d'absorption laser
- $I(t)$ : Intensité du laser
- $\alpha$ : Coefficient d'absorption du matériau

Le graphe ci-dessous nous montre l'évolution des deux températures des électrons et du réseau respectivement en fonction du temps, pour un métal, de cuivre irradié par un faisceau laser femto-seconde ultra-brèf d'une fluence de  $101 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  [50].

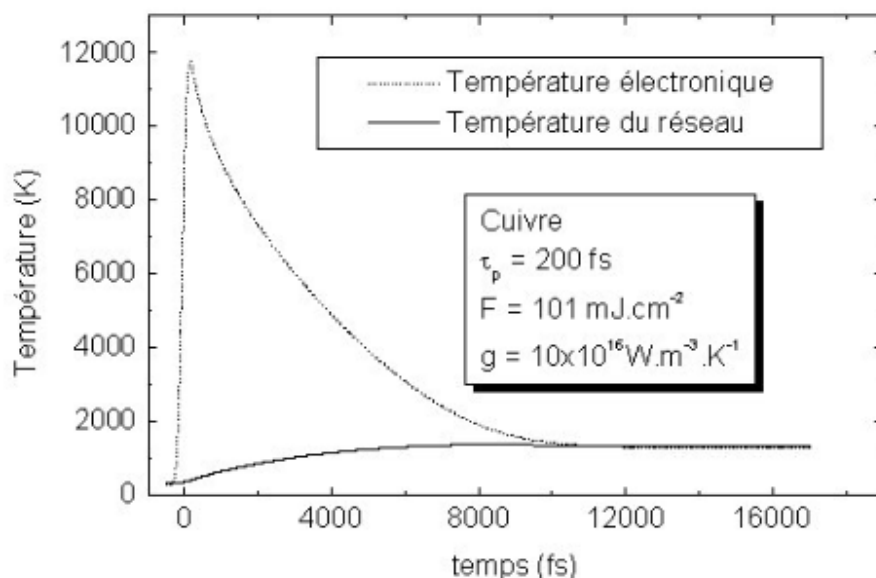


Figure I.12 : Evolution temporelle des températures électronique et du réseau pour un échantillon de cuivre de  $10 \mu\text{m}$  d'épaisseur en régime femto-seconde [50].

Nous avons essayé de réaliser des simulations numériques du modèle à deux températures sous « COMSOL Multiphysics », pour montrer la relaxation des températures électroniques et du réseau dans notre cas de CGO déposé sur le substrat YSZ. Cette couche mince de CGO est irradiée par une seule impulsion laser picoseconde à  $355 \text{ nm}$  de durée d'impulsion  $\tau = 40 \text{ ps}$  avec une fluence égale à  $85 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ . Dans ce modèle, nous avons pris un coefficient de couplage d'un métal de cuivre ( $g = 34 \times 10^{15} \text{ W}/\text{m}^3 \cdot \text{K}$ ) juste pour voir au bout de combien de temps nous atteignons la thermalisation du système, et comparer le résultat obtenu avec celui de la figure I.12.

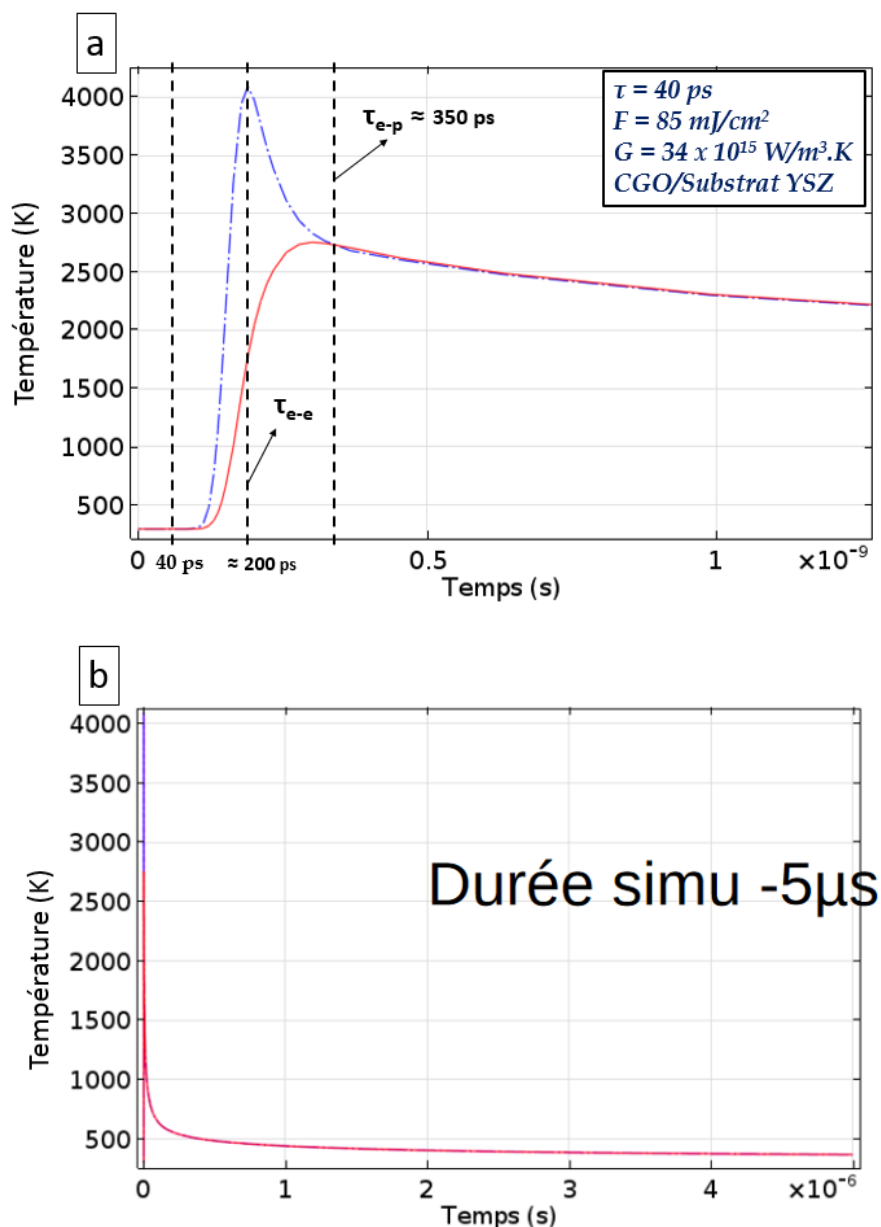


Figure I.13 : Modèle à deux températures sur une couche mince de CGO irradiée par un faisceau laser picoseconde à une fluence de  $85 \text{ mJ/cm}^2$ .

Les propriétés optiques et thermiques de CGO, les paramètres laser, les simplifications du modèle ainsi les limitations du logiciel COMSOL sont introduites dans l'Annexe A.

La figure I.13.a montre que les deux températures  $T_e$  et  $T_i$  se rejoignent assez vite comme prévu ( $\tau_{e-ph} = 350 \text{ ps}$ ), et nous sommes bien en régime plus proche des impulsions courtes qu'ultra-courtes. Vu que nous n'avons pas de données fiables pour notre matériau de CGO, comme par exemple la capacité calorifique thermique des électrons «  $C_e$  », nous pourrions avoir des résultats différents de ceux nous attendons. Cette simulation reste qualificative puisque la

relaxation de  $T_1$  dépend surtout des valeurs de quelques paramètres critiques ( $k$ ,  $C$ , etc.) qui varient en fonction de la température, ainsi que des chaleurs latentes lorsque nous franchissons la température de fusion et de vaporisation de CGO. En projetant au maximum nos calculs jusqu'à 5  $\mu$ s environ, nous supposons qu'il y aura une relaxation presque entièrement à la température ambiante avant la prochaine impulsion laser qui commence à 0.1 s (La figure I.13.b). Par contre, si nous prenons en compte la valeur de  $g$  celle du diélectrique, qui peut être calculée par l'équation ( $g = \gamma_{el} = C_{e-p}/\tau_{e-p}$ ) en appliquant  $C_{e-ph} = 1$  ps (pour l'isolant  $Al_2O_3$ ), et donc nous transférons moins d'énergie (la valeur de  $g$  est plus petite que celle de cuivre), nous avons trouvé dans la simulation que le temps de relaxation augmente énormément jusqu'à 15 ns, ce qui n'est plus justifiable dans la réalité.

Afin de bien expliquer les trois étapes de relaxation électron-phonon, Hohfeld et al. ont bien détaillé les phases de relaxation dans un métal irradié par un faisceau laser ultra-court comme suit [51][52][53] :

- **Phase 1** : Correspond à l'absorption du faisceau laser à la surface du métal à  $t = 0$ . Dans cette phase, les électrons sont hors équilibre thermodynamique.
- **Phase 2** : Lorsque l'équilibre thermique est atteint au niveau de la bande électronique, les électrons chauds commencent à diffuser vers l'intérieur du matériau.
- **Phase 3** : Représente l'étape de thermalisation du matériau entier par l'effet des couplages électron-phonon. Ensuite, la diffusion classique de chaleur aura lieu.

### **I.4.3 Modèle cinétique d'un diélectrique (isolant)**

Le traitement de l'interaction laser-isolant est sensiblement plus difficile avec des modèles de ce type (modèle à deux températures). Ainsi, la température électronique n'est pas directement liée à la quantité d'énergie absorbée, en raison de la présence d'une large bande interdite, de sorte que le terme de la source d'absorption laser  $S(z, t)$ , mentionné dans l'équation 1, devient non linéaire et très difficile à formaliser.

Pour l'exemple, le diélectrique  $SiO_2$ , qui a été étudié dans des travaux de modélisation Monte Carlo décrivant le mouvement des électrons dans la silice [54], et qui a ensuite été adapté au cadre des interactions laser-solide [55], la détermination du seuil de rupture en fonction de la durée d'impulsion a été menée par plusieurs chercheurs [56][57][58], avec des résultats présentant un comportement général comme illustré dans la figure I.14 ci-dessous.

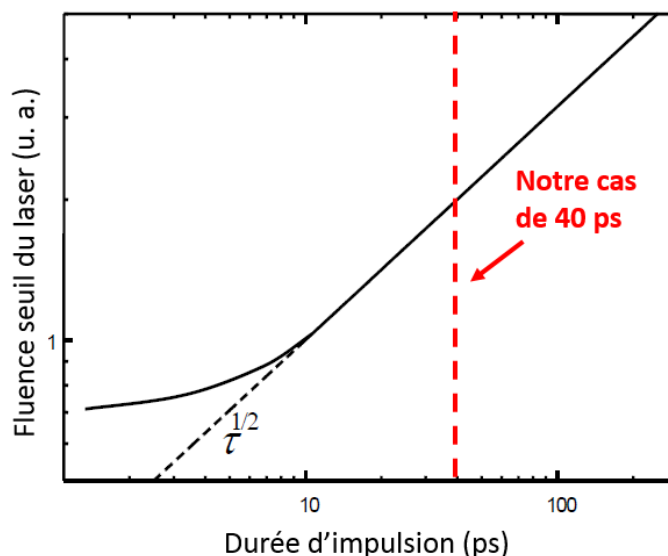


Figure I.14 : Evolution de la fluence de claquage d'un isolant (exemple d'un SiO<sub>2</sub>) en fonction de la durée d'impulsion [59].

En effet, pour des longueurs d'impulsions ( $> 10$  ps), la fluence seuil suit une évolution de  $\tau^{1/2}$ , qui peut être justifiée en supposant que toute l'énergie apportée aux électrons de conduction est diffusée sur les phonons, et que le seuil est alors établi par la diffusion thermique. Ce comportement n'est plus pertinent pour des durées inférieures à quelques picosecondes.

#### I.4.4 Ablation et fusion

Pour bien comprendre ce qui se passe durant l'irradiation laser, nous devons prendre en compte la dose énergétique transmise du faisceau à la bande électronique du matériau. Lorsque les électrons libres transfèrent leur énergie absorbée au réseau, et par conséquent l'équilibre thermique est atteint, la température globale du matériau se stabilise en quelques picosecondes à une valeur bien déterminée (Phénomène de thermalisation). Si la température globale est plus grande que la température de fusion du matériau ( $T_{\text{globale}} > T_{\text{fusion}}$ ), la zone traitée par le laser subit le phénomène de fusion thermique, tandis que si elle dépasse son point d'ébullition ( $T_{\text{globale}} > T_{\text{ébullition}}$ ), l'ablation thermique du matériau se produit avec l'évaporation de la matière. Donc ces deux processus auront lieu une fois la relaxation électron-phonon est accomplie : ce que nous désignons par le régime thermique de fusion suivie d'une ablation, où la dose énergétique est raisonnable.

## Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

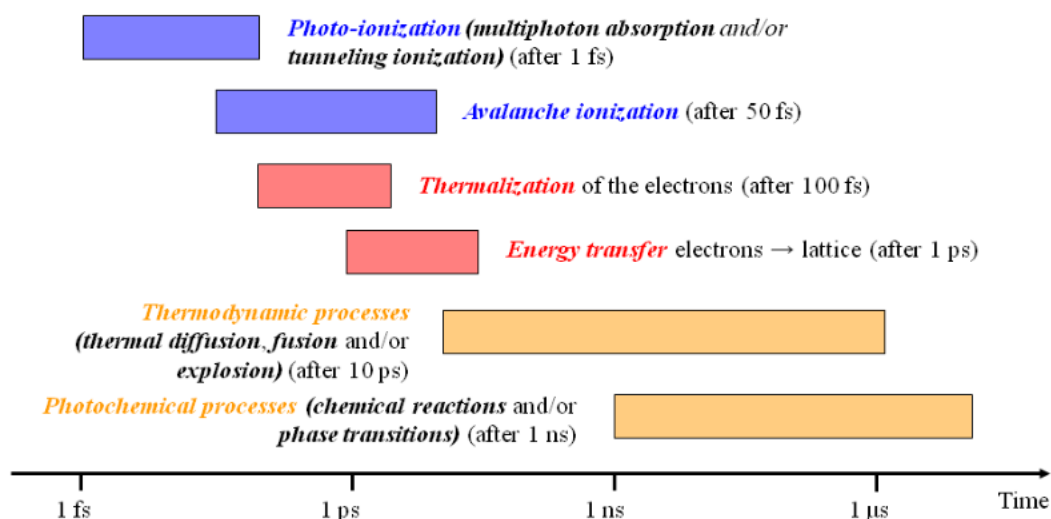


Figure I.15 : Intervalle de temps des phénomènes physiques résultants de l'interaction laser-matière [61]

Cependant, lorsque la densité d'énergie par unité de surface (fluence) dépasse le seuil de la fluence thermique (deux fois plus grande : de l'ordre de  $J/cm^2$ ) [60], la densité d'électrons, fortement excités par le faisceau laser, devient énorme, et les collisions électron-électron n'ont pas suffisamment de temps pour arriver à l'équilibre thermique, il en résulte un état de déséquilibre thermique et le phénomène de thermalisation n'est pas réalisé.

Dans ce cas, l'ionisation directe du réseau est mise en place par les électrons de haute énergie, ce qui entraîne (en moins de 1 ps) le déclenchement des deux processus non-thermiques de fusion et d'ablation (le réseau reste froid puisque la chaleur ne se propage pas). L'interaction laser-matière s'effectue en deux étapes, l'absorption de l'énergie laser puis l'éjection rapide des espèces [40]. La figure I.15 présente l'échelle du temps des phénomènes physiques impliqués dans l'interaction laser-matière [61][63].

### I.4.5 Fluence seuil d'ablation et effet d'incubation

Le processus d'ablation laser, ou autrement dit l'arrachement de la matière de la cible, peut être décrit par une modification permanente de la surface. Il résulte du phénomène de l'explosion de phase : une transition du liquide fondu vers l'état vapeur du matériau [60][64]. Afin d'atteindre le seuil d'ablation, il faut avoir une densité énergétique minimale du faisceau pulsé par unité de surface, appelée « fluence seuil d'ablation » (exprimée en  $J/cm^2$ ). Sa valeur pour les métaux est comprise entre 1 et 10  $J/cm^2$  [65]. Ce seuil dépend non seulement des paramètres laser appliqués (énergie laser  $E$ , durée d'impulsion laser  $\tau$ , fréquence de tirs  $f$ ),

mais encore des propriétés intrinsèques du matériau irradié (conductivité thermique et électrique, permittivité relative, coefficient d'absorption, etc.).

D'autre part, l'effet d'incubation du faisceau laser est caractérisé par l'accumulation de plusieurs impulsions dans un même endroit sur la surface du matériau [66][67], ceci joue un rôle très important dans la diminution de la valeur de la fluence seuil  $F_{th}$  : plus le nombre  $N$  d'impulsions augmente, plus  $F_{th}$  diminue (dans le cas général). Plusieurs recherches expérimentales ont étudié l'effet d'incubation des différents types de matériaux (Métal, S-C et diélectrique). En effet, Nathala et al. ont étudié l'influence de la durée d'impulsions d'un laser Ti : Sapphire ( $\lambda = 800$  nm, avec les valeurs  $\tau$  varient entre 10, 30, 250 ou 550 fs) sur le seuil d'ablation et le coefficient d'incubation ( $S$ ) de trois types de matériaux différents : un métal (le cuivre Cu), un semi-conducteur (le Silicium Si) et un bio-polymère (Gélatine). Ils ont prouvé que la fluence seuil d'ablation  $F_{th}$  a augmenté avec la durée d'impulsion [68]. Autrement dit, la fluence seuil diminue en réduisant la durée d'impulsion, en raison de l'augmentation du nombre des photons par seconde permettant de déclencher l'ionisation multi-photonique (la réduction des pertes d'énergie par diffusion thermique qui commence à partir de 10 ps [69][70]. De plus, Di Niso et al. ont effectué leur étude sur un acier inoxydable irradié avec un laser à fibre amplificateur ( $\lambda = 1030$  nm,  $\tau = 10$  ps ou 650 fs) pour des fréquences de tirs élevés [71]. Ils ont démontré, avec d'autres travaux réalisées par Neuenschwander et al.[72] et Mannion et al.[67], qu'avec l'augmentation du nombre d'impulsions, l'effet d'incubation a entraîné la décroissance de la fluence seuil multi-impulsions, certainement due à l'effet d'accumulation d'endommagement.

#### **I.4.5.1 Détermination de la fluence seuil d'ablation**

La fluence seuil d'ablation pour  $N$  impulsions  $F_{th}(N)$  peut être calculée à partir de celle pour une seule impulsion ( $F_{th}(1)$ ) par les équations établies par Jee et al. [73], la formule suivante est valable uniquement pour les cas des métaux et des semi-conducteurs [67][71][68]:

$$F_{th}(N) = F_{th}(1) \cdot N^{S-1} \quad \text{Equation I-7}$$

$$N \cdot F_{th}(N) = F_{th}(1) \cdot N^S$$

Avec :  $F_{th}(1)$  et  $F_{th}(N)$  sont respectivement les fluences seuil d'ablation pour 1 tir et multi-tirs,  $S$  désigne le coefficient d'incubation.

- Lorsque  $S = 1$  : pas d'incubation et la fluence seuil reste constante quel que soit le nombre d'impulsions [70].
- Pour  $S < 1$  : l'effet d'incubation est observé, plus la valeur de  $S$  est petite, plus le taux de réduction de  $F_{th}$  est élevé, ainsi que  $F_{th}$  diminue avec l'augmentation du nombre d'impulsions  $N$  [70].
- Pour  $S > 1$  : dans ce cas  $F_{th}$  va augmenter en fonction  $N$  [70].

Pour les cas des diélectriques (isolants), une autre équation est mise en place afin de calculer la fluence seuil multi-impulsionnelle [75][76][77]:

$$F_{th}(N) = F_{th}(\infty) + [F_{th}(1) - F_{th}(\infty)]e^{k(N-1)} \quad \text{Equation I-8}$$

Avec :  $F_{th}(\infty)$  est la plus grande fluence que nous pouvons appliquer à la surface sans l'endommager,  $k$  est lié au degré d'incubation.

Le graphe de la figure I.16 représente la variation de la fluence seuil par rapport au nombre de tirs pour le cas d'un métal (le cuivre Cu) [74].

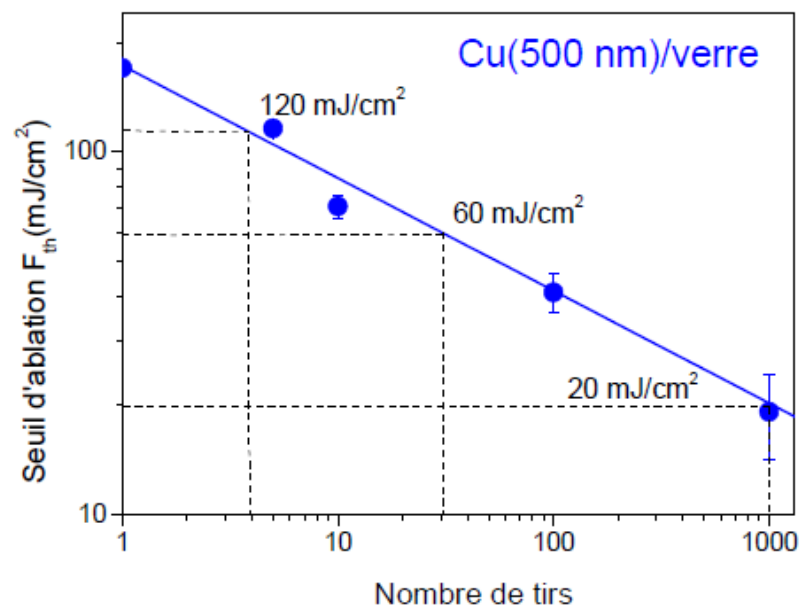


Figure I.16 : Variation de la Fluence seuil d'ablation en fonction du nombre de tirs pour une couche mince de cuivre (d'épaisseur 500 nm) irradiée par un laser pico-second de longueur d'onde  $\lambda = 266 \text{ nm}$  et déposé sur un substrat de verre [74].



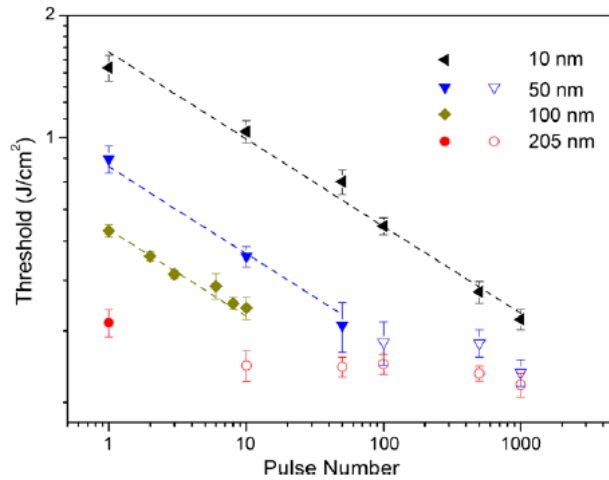


Figure I.17 : Variation de la Fluence seuil d'ablation en fonction du nombre de tirs pour l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) irradié par un laser pico-second Nd:YAG de longueur d'onde  $\lambda = 1064$  nm sur différentes épaisseurs de l'échantillon (10, 50, 100 et 205 nm) [78].

La figure I.17 montre l'évolution de la fluence seuil du matériau diélectrique (oxyde d'indium et d'étain : ITO) en fonction de N et de l'épaisseur [78]. En augmentant le nombre d'impulsions de 1 à 1000 tirs, nous voyons que la fluence seuil a chuté énormément d'une valeur de 75% pour les films les plus minces (10 nm), tandis qu'elle a diminué seulement de 30 % pour les plus épais (205 nm). Ceci indique qu'il y avait un fort effet cumulatif (tir par tir) se produit lorsque l'épaisseur de la couche diminue. Nous avons remarqué également que le seuil d'endommagement reste constant à partir d'un certain nombre de tir en fonction de l'épaisseur.

#### I.4.5.2 Modèle général d'incubation (Lenzner)

Dans le but de généraliser la loi d'incubation pour qu'elle soit valable à la fois pour tous types des matériaux, Z. Sun, M. Lenzner et al. [79] ont introduit un modèle général pour calculer la fluence seuil d'ablation à un nombre N d'impulsions  $F_{th}(N)$ , présentée comme suit :

$$F_{th}(N, F) = \frac{F_1 - [F_1 - F_\infty (1 + \frac{\Delta\alpha}{\alpha_0})] [1 - e^{-\gamma F(r)(N-1)}]}{1 + \frac{\Delta\alpha}{\alpha_0} [1 - e^{-\beta F(r)(N-1)}}$$

Equation I-9

Où :

- $a_0$  : c'est le coefficient d'absorption initial de l'échantillon
- $\Delta\alpha = (a_N - a_0)$ : mesure la modification de l'absorption avec chaque impulsion laser
- $\beta$  : c'est un paramètre matériel décrivant l'efficacité d'une impulsion de fluence F à modifier le coefficient d'absorption vers un maximum  $a_{max}$  (exprimé en  $cm^2/J$ ) lorsque le rapport 'n' entre

la période des impulsions ( $1/f = 0,1$  s) et le temps de recouvrement du changement d'absorption soit nul, c'est-à-dire lors de l'absence de relaxation entre deux impulsions consécutives.

- $Y$ : c'est un autre paramètre matériel, décrivant l'efficacité de chaque impulsion laser à modifier la valeur de l'énergie d'ablation critique à une valeur minimale pour  $n = 0$  (exprimé en  $\text{cm}^2/\text{J}$ ).

L'approche de ce modèle est basée sur deux hypothèses principales :

- La première assume que l'effet d'incubation est contrôlé par l'amélioration du coefficient d'absorption du matériau irradié par le faisceau laser, ou autrement dit par une augmentation de dépôt d'énergie par impulsion. Ce changement résulte principalement des LIPSS qui se forment à la surface structurée par laser.
- La deuxième affirme que l'incubation est gouvernée par une diminution au niveau de l'énergie critique  $F_{th}$ , nécessaire pour ablater le matériau. Ceci est traduit par une fragilisation de l'énergie de cohésion du réseau par des défauts induits par laser, ou bien par le phénomène nano-cracks.

La figure I.18 nous montre l'évolution du diamètre au carré du cratère formé sur la surface du matériau diélectrique (oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ ) en fonction de la fluence laser appliquée. Le  $\text{TiO}_2$  est irradié par un laser femto-seconde de longueur d'onde 800 nm et une durée d'impulsion 55 fs. À l'intérieur, nous voyons également la courbe d'incubation de la fluence seuil d'ablation en fonction du nombre d'impulsion  $N$ , résultant de la méthode de calcul déterminée par Jee et al. [73] par l'extrapolation des lignes croissantes au diamètre nul ( $D^2 = 0$ ), en introduisant le terme  $F_\infty$  comme présentée dans l'équation 1-8.

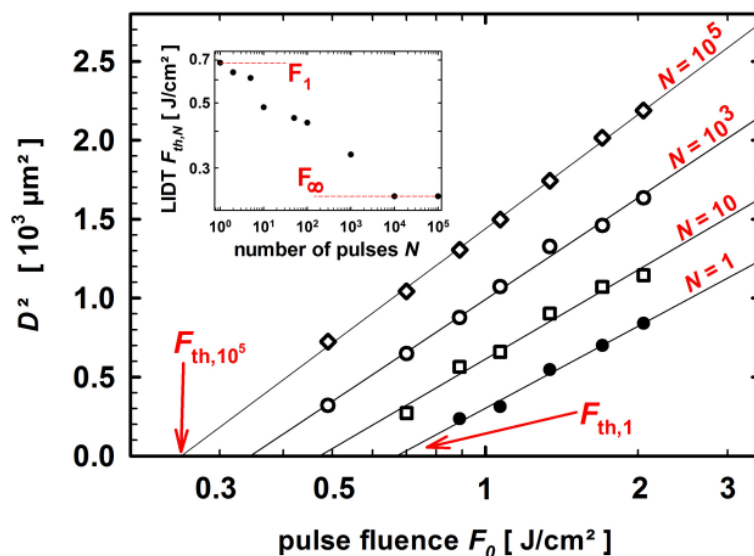


Figure I.18 : Variation semi-logarithmique des diamètres carrés des cratères d'ablation mesurés sur  $\text{TiO}_2$  en fonction de la fluence d'impulsion incidente  $F_0$  pour différents nombres  $N$  d'impulsions [79].

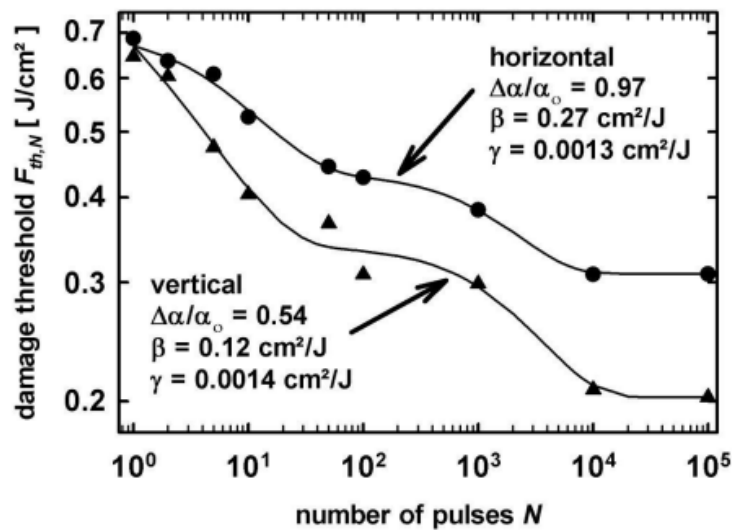


Figure I.19 : Fluence seuil d'endommagement laser (ablation)  $F_{th}$  en fonction du nombre  $N$  d'impulsions pour des films de  $TiO_2$  dans deux directions par rapport à la polarisation du faisceau laser : parallèle (horizontale) et perpendiculaire (verticale). Les lignes pleines sont des ajustements utilisant l'équation (9) avec les paramètres correspondants [79].

En utilisant l'équation 1-9 du modèle générique de Lenzner, pour ajuster les données expérimentales avec les paramètres :  $\Delta\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , ils ont obtenu les résultats suivants représentés par la figure I.18. La valeur moyenne de  $F_1 = 0,67 \text{ J}/\text{cm}^2$  a été utilisée.

Pour les impulsions multiples, les seuils changent de manière différente pour les deux directions verticale et horizontale (respectivement perpendiculaire et parallèle à la direction de polarisation du faisceau), ce qui conduit finalement à des valeurs de saturation  $F_\infty$  différentes pour un grand nombre de tirs.

## I.5 Typologie des LIPSS

### I.5.1 LSFL et/ou HSFL

Les LIPSS peuvent être définies comme l'effet de l'ondulation de la surface d'un matériau irradié par un faisceau laser polarisé linéairement, dont la période et l'orientation dépend, respectivement, de la longueur d'onde utilisée  $\lambda$  et de la direction de polarisation  $E$  du faisceau. Selon la période spatiale, nous pouvons distinguer deux types principaux des LIPSS :

- **LIPSS à basse fréquence spatiale LSFL** (en anglais : Low Spatial Frequency LIPSS) : pour ces structures la période spatiale  $\Lambda_{LSFL}$  varie entre  $\lambda/2$  et  $\lambda$  [80] [81], et leur

*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde*

orientation dans la plupart des cas est perpendiculaire à la polarisation E du laser [80][82][83] (voir Figure I.20) , sauf pour les matériaux diélectriques pour lesquels les structures périodiques sont parallèles à E [84][85].

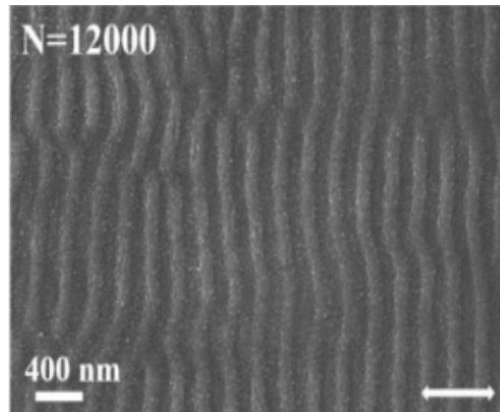


Figure I.20 : Image MEB montrant la formation des Structures LSFL sur le silicium méso-poreux (Si-MeP) irradié par un laser femto-second ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) pour  $F = 20 \text{ mJ/cm}^2$  et  $N = 12000$  [86].

- **LIPSS à haute fréquence spatiale HSFL** (en anglais : High Spatial Frequency LIPSS) (voir Figure I.21): pour ces structures la période spatiale  $\Lambda_{\text{HSFL}}$  est plus petite que  $\lambda/2$  [87], et leur orientation est parallèle à la polarisation E du laser [88].

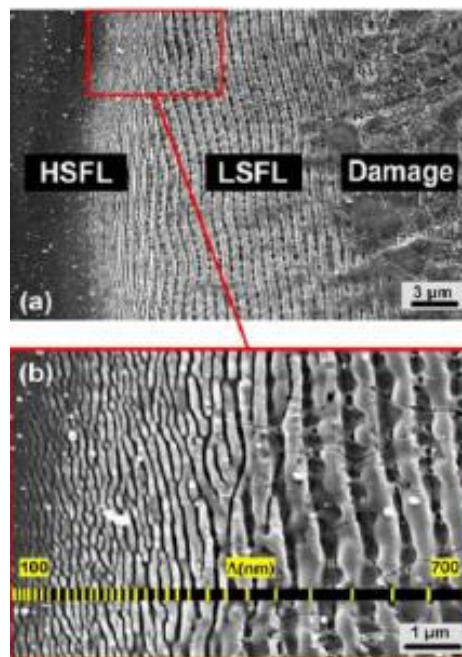


Figure I.21 : Image MEB montrant la formation des Structures LSFL et HSFL à la surface de ZnO irradiée par un laser femto-second ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) [87].

## I.5.2 Spikes (ou pointes)

Les pointes sont généralement observées sur les matériaux massifs de type semi-conducteurs (surtout le silicium) irradiés à des fluences assez élevées, dans des conditions de forte absorption [89][90]. Elles sont caractérisées par leur forme conique (ou pyramide), et leur dimension peut atteindre quelques micromètres [91][92] ( (Figure I.22-a). La structure résultante formée sur le silicium est bien connue et appelée « Black Silicon » (Figure I.22-b).

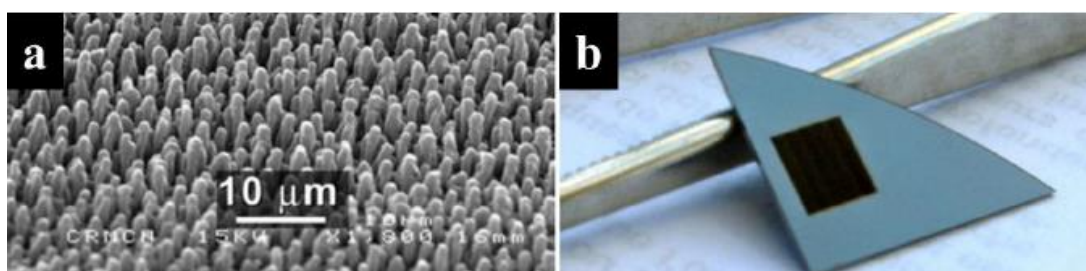


Figure I.22 : (a) Image MEB montre formation des spikes périodiques sur le silicium par un laser femto-second, (b) Black Silicon [93].

## I.5.3 Dots (ou points)

Un autre type des LIPSS a été identifié sur les surfaces de certains matériaux créant des points (Dots) périodiques [94][82][92]. Sur des couches minces de cuivre (Cu), des nanostructures rondes ont été remarquées par T.T.D. Huynh et al. [94][82]. Ces points périodiques sont organisés, ou bien linéairement (Figure I.23-a), ou bien sous forme hexagonale (Figure I.23-b).

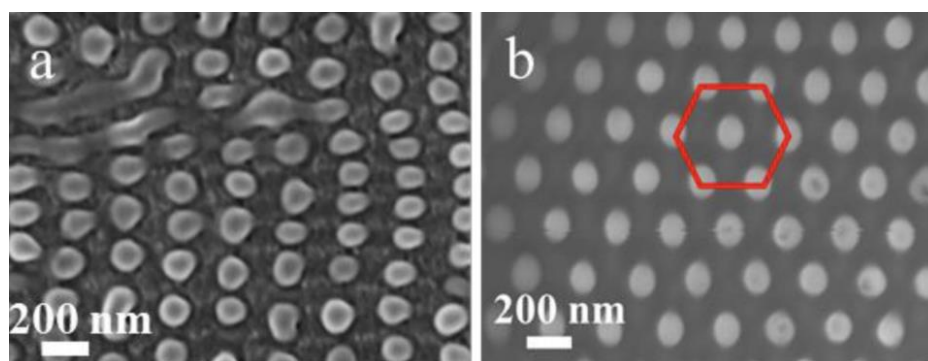


Figure I.23 : : Image MEB montrant : (a) formation des dots périodiques sur des couches minces de cuivre irradié à 266 nm ps, (b) organisation hexagonal des dots sur la surface d'un polymère à 266 nm fs [95].

## **I.6 Synthèse bibliographique de travaux effectués sur différents types de matériau**

Dans la littérature, de nombreuses études ont été réalisées sur des matériaux sous forme massive qui apparaissent moins complexes au sens physique que le cas des couches minces. En plus, la création des LIPSS a été prouvée sur pratiquement tous les types de matériaux, y compris les métaux, les diélectriques et les semi-conducteurs [96]. Dans ce qui suit, nous allons présenter une revue bibliographique effectuée sur chaque type de matériau.

### **I.6.1 Les métaux**

L. P. Rivera et al. ont fait leur étude sur un acier inoxydable (Stainless Steel : SS<sub>304</sub>) massif (épaisseur 2 mm) traité par un faisceau laser pico-second Nd : YVO<sub>4</sub> ( $\tau = 10$  ps;  $\lambda = 1064$  nm). Ils ont réussi à faire varier la périodicité des LIPSS formées en changeant la fréquence de tirs du laser : LSFL pour  $f = 402$  kHz et HSFL pour  $f = 1.3-203$  kHz [97]. Pour une couche mince métallique de chrome Cr ( $e = 28$  nm) traitée par un laser femto-seconde de  $\lambda = 1026$  nm et une durée d'impulsion de 232 fs, Dostovalov et al. ont trouvé les deux types de LIPSS : LSFL ( $\Lambda_{LSFL} = 696, 704, 816$  et  $858$  nm) et HSFL ( $\Lambda_{HSFL} = 170, 159, 217$  et  $244$  nm), pour les vitesses de balayage  $V = 1, 10, 50$  et  $100$   $\mu\text{m/s}$  respectivement. Les LSFL obtenues sont parallèles à la polarisation du faisceau laser, tandis que les HSFL sont perpendiculaires [98]. Dongye Zhao et al [99] ont montré qu'il y a trois régimes d'ablation observés sur la surface du Molybdène (MO) en fonction de la fluence laser appliquée pour un laser picoseconde ( $\tau = 35$  ps;  $\lambda = 355$  nm), et qu'ils ont été identifiés sur la base des changements dans le comportement du taux d'ablation du Molybdène : l'ablation non thermique, ablation thermique et phase d'explosion. De plus, Nakhoul et al. ont constaté la formation de 4 types de nano-structures (nano-cavités, nano-bumps, nano-humps et nano-pics) sur la surface du nickel ( $10 \times 10 \times 10$  mm<sup>3</sup>) irradiée par un laser femto-seconde à double impulsions (Ti : Saphire :  $\tau = 25$  fs;  $\lambda = 800$  nm,  $f = 1$  kHz): leur taille varie entre 20-50 nm en largeur et jusqu'à 100 nm de hauteur [100]. M. Senegacnik et al. ont étudié l'influence des paramètres laser picoseconde ( $\tau = 30$  ps ;  $\lambda = 1064$  nm) et les défauts préexistants de la surface du matériau de Titanium (Ti) sur la formation des LIPSS, et ils ont trouvé que leur période varie entre 150-500 nm (HSFL) pour des fluences inférieures au seuil d'ablation, tandis qu'elle augmente simultanément avec la fluence pour atteindre des valeurs 800-1100 nm (LSFL) [101].

## **I.6.2 Les semi-conducteurs**

Dans les métaux et les semi-conducteurs, des LSFL avec une période spatiale ( $\Lambda$ ) proche de la longueur d'onde  $\lambda$  d'irradiation et une orientation perpendiculaire à la polarisation du faisceau ont été observées [102][103]. Y. F. Gao et al. ont réussi à identifier deux types de structures LIPSS formées sur la surface du cristal de silicium traité par un laser picoseconde ( $\tau = 8$  ps;  $\lambda = 532$  nm,  $f = 1$  kHz) : le premier type, corrélé à la théorie de polaritons plasmonsiques de surface (SPPs), a une période spatiale de 528.5 nm proche de  $\lambda$ , tandis que le second type, de période 1.378  $\mu\text{m}$ , est référé au phénomène des ondes capillaires à l'état fondu du silicium [104].

## **I.6.3 Les diélectriques**

Pour les matériaux diélectriques, F. Costache et al. ont observé la formation des LIPSS sur la surfaces des deux matériaux diélectriques,  $\text{BaF}_2$  (la Fluorure de Baryum) et  $\text{CaF}_2$  (la Fluorure de Calcium), par l'intermédiaire d'un laser femto-seconde Ti : Saphir ( $\lambda = 800$  nm,  $\tau = 120$  fs), d'une périodicité qui varie entre 100 et 500 nm et dépend fortement de l'intensité laser appliquée ainsi que de la longueur d'onde adoptée [106]. En plus, Q. Li et al. ont étudié l'influence de la température sur la génération des LIPSS sur la surface de niobate de lithium, irradiée par un faisceau laser 800 nm de 120 fs de longueur d'impulsion, pour des températures allant de 28 à 800 °C. Ils ont remarqué que pour une fluence de 7 kJ/m<sup>2</sup>, l'augmentation de la température provoque des nanostructures quasiment périodiques, ainsi que l'amélioration de la densité des électrons excités dans la bande de conduction, de la conductivité et du coefficient d'absorption de l'échantillon chauffé [107].

## **I.6.4 Les polymères**

O. Shavdina et al. ont réussi à texturer une couche mince de polystyrène, traitée par un faisceau laser femto-second Ti : Saphire ( $\lambda = 266$  nm,  $\tau = 100$  fs), afin d'obtenir des LIPSS de types LSFL pour des fluences  $F = 11.8, 0.6$  mJ/cm<sup>2</sup>, respectivement pour  $f = 50, 1000$  Hz en mode statique. Pour le mode de la grande surface en dynamique, ils ont trouvé que  $V = 60$   $\mu\text{m/s}$  est la valeur optimale de formation des LSFL à une fluence de 2.2 mJ/cm<sup>2</sup> [108]. D'un autre côté, E. Gutiérrez-Fernández et al. ont étudié la formation des LIPSS sur une couche mince de Poly (3,4-éthylènedioxythiophène) combinée avec du poly (styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), déposée par la méthode de 'Spin-Coating'. Ils ont trouvé des structurations LIPSS parallèles à la polarisation avec une période spatiale proche de  $\lambda$  ( $\Lambda \approx 240$  nm) après l'irradiation d'un

faisceau du laser Nd:YAG ( $\tau = 8$  ns;  $\lambda = 266$  nm;  $f = 10$  Hz) pour une fluence laser de  $F = 12.4$  mJ/cm<sup>2</sup> [109].

## **I.7 Les LIPSS sur les couches minces d'oxydes**

P. Liu et al. ont utilisé un laser pico-seconde Nd : VAN ( $\tau = 10$  ps;  $\lambda = 1064$  nm et  $f=1-100$  kHz) pour irradier la surface d'une couche mince d'oxyde d'indium et d'étain ITO (Indium Tin Oxide). Pour une fluence seuil de  $0.592$  J/cm<sup>2</sup>, ils ont réussi à obtenir des LSFL et HSFL à une vitesse de balayage de  $4$  mm/s et une puissance laser de  $30$  mW [110]. Des recherches faites sur les couches minces de cuivre par T. Huynh et al, en utilisant un laser Nd:YAG picoseconde ( $\tau = 42$  ps;  $\lambda = 266$  nm et  $f=10$  Hz), ont montré les deux types LSFL ( $\Lambda \sim 260$  nm; orientation perpendiculaire à la polarisation) et HSFL ( $\Lambda \sim 130$  nm; orientation parallèle à la polarisation), plus un autre régime de pointes régulières pour  $N > 1000$  tirs [82]. A. Talbi et al. ont prouvé la formation des nano-fissures de  $200$  nm en dimension sur la surface d'une couche mince TiO<sub>1.8</sub> obtenue par pulvérisation magnétron et irradiée par un laser femto-seconde Yb:YKW ( $\tau = 500$  fs;  $\lambda = 1030$  nm; taux de répétition =  $300$  kHz). Ces nano-fissures ont été attribués l'état de contrainte mécanique présent dans le film mince et l'effet d'incubation de faisceau laser qui induisent enfin des structures HSFL [112]. D'autre part, L. Parellada-Monreal et al. ont déterminé l'influence des structures LIPSS de type HSFL ( $\Lambda = 145$  nm), élaborées par un laser femtoseconde ( $\lambda = 800$  nm), à la surface de la couche mince d'oxyde de Zinc (ZnO), dans les dispositifs de capteur de dioxyde d'azote sur l'amélioration de la détection du NO<sub>2</sub> due aux interstitiels du Zinc [113][114].

## **I.8 Les mécanismes de la formation des LIPSS**

Parmi les mécanismes responsables de la structuration de la surface, on trouve l'arrachement de la matière par vaporisation ou ce que nous appelons le phénomène de l'ablation de surface. Afin de bien expliquer la formation de ces nanostructures, deux approches physiques peuvent être présentées (Figure I.24) [115]:

- **Les théories électromagnétiques** décrivant le dépôt de l'énergie des photons laser à l'intérieur du solide.
- **Les théories de réorganisation de matière** basées sur le processus de redistribution proche de la surface du matériau.



Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

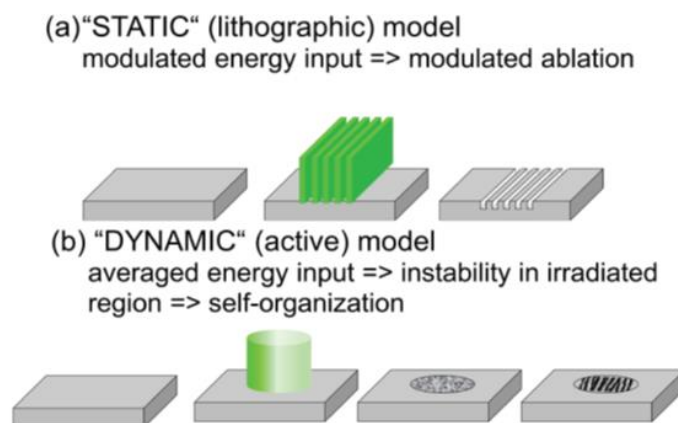


Figure I.24 : Les deux approches pour expliquer la formation des LIPSS : (a) les théories électromagnétiques et (b) les théories de réorganisation de matière [115].

La seule différence entre ces deux approches est que les LIPSS se forment pendant l'irradiation laser ( $< 1$  ps) (Figure I.24.a) pour la première, tandis que pour l'autre approche, leur génération est prévue dans une durée allant de 10 ps jusqu'à 10 ms (Figure I.24.b). La figure I.25 nous montre l'évolution historique des différentes approches.

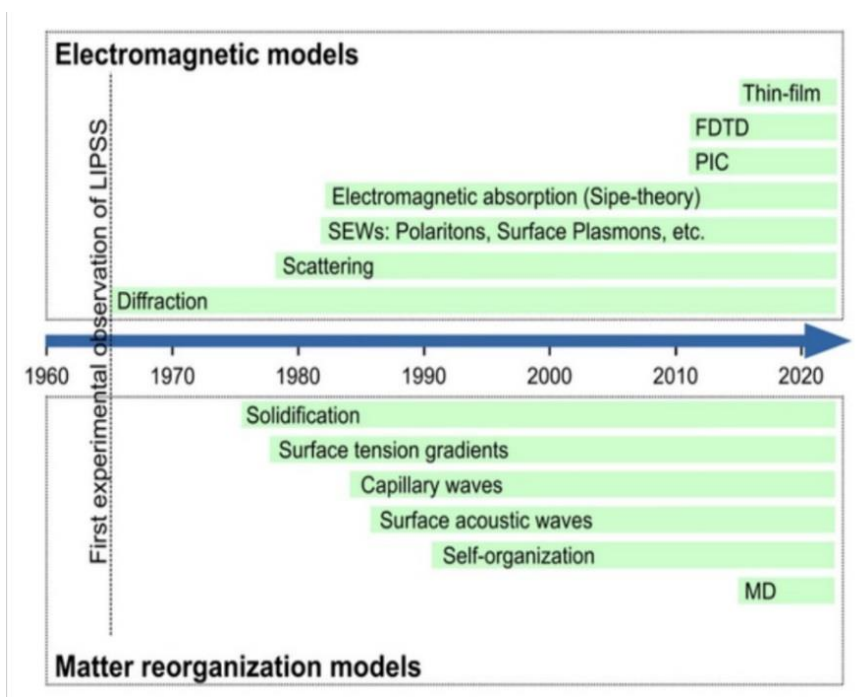


Figure I.25 : Evolution historique des approches décrivant la formation des LIPSS.

Les théories électromagnétiques sont basées sur le phénomène d'interférence dite 'Modèle classique optique', proposée premièrement par Emmony et al., développée après par Sipe et al. pour être améliorée enfin par Bonse et al. [80][116][117][118][119]. En effet, le faisceau

incident du laser s'interfère d'un côté avec les ondes électromagnétiques réfléchies par la surface dues à la rugosité micrométrique et les défauts de la surface, ceci induit l'excitation des oscillations périodiques des électrons libres proches de la surface (appelées polaritons plasmoniques de surface : SPPs) [120], qui subissent à leur tour une seconde interférence avec le faisceau laser irradié.

Ces interférences entraînent, via l'absorption de l'énergie laser, une modulation de la température locale de la surface en créant des transformations dans le matériau irradié (fusion, ablation, etc.) pour obtenir finalement la formation des LIPSS (Voir Figure I.26) [6]. D'autres théories électromagnétiques peuvent expliquer cette approche par :

- La théorie de Sipe [119][116][121].
- Les simulations des différences finies à domaine temporel (FDTD) [122].
- Les simulations PIC [123].
- Le modèle à deux températures TTM [124].

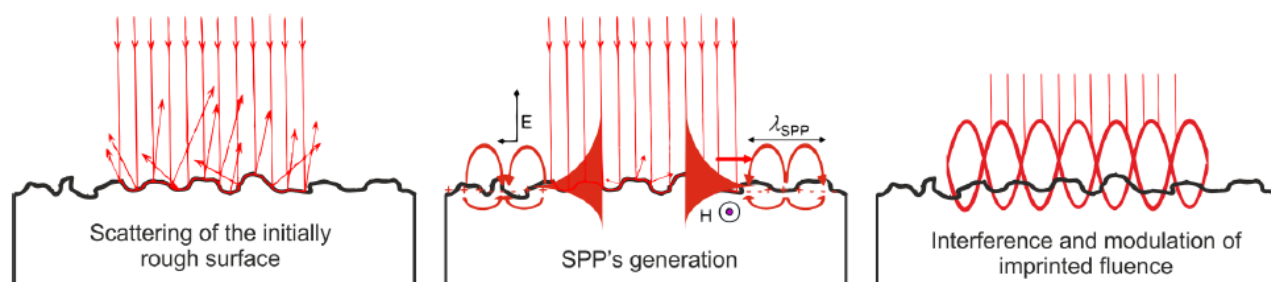


Figure I.26 : Un schéma présentant les trois étapes de la génération des LIPSS : (a) la première interférence avec la rugosité primaire de surface, (b) l'excitation des ondes de surface SPPs et (c) la seconde interférence avec la modulation de surface [6].

Cependant, la deuxième approche développée par Reif et al. est basée sur le phénomène de relaxation des instabilités induites par le faisceau pour atteindre l'équilibre thermodynamique au niveau du matériau [125][126]. En plus, les théories d'auto-organisation reposent sur le déplacement des matériaux excités par le laser, suivi d'une modification de la surface sous formes des lignes quasi-périodiques.

D'autre part, les théories hydrodynamiques comme les ondes acoustiques de surface [127], ou les ondes capillaires [128] sont parmi les mécanismes possibles de cette approche. La figure ci-dessous présente la formation des LIPSS par auto-organisation [129].

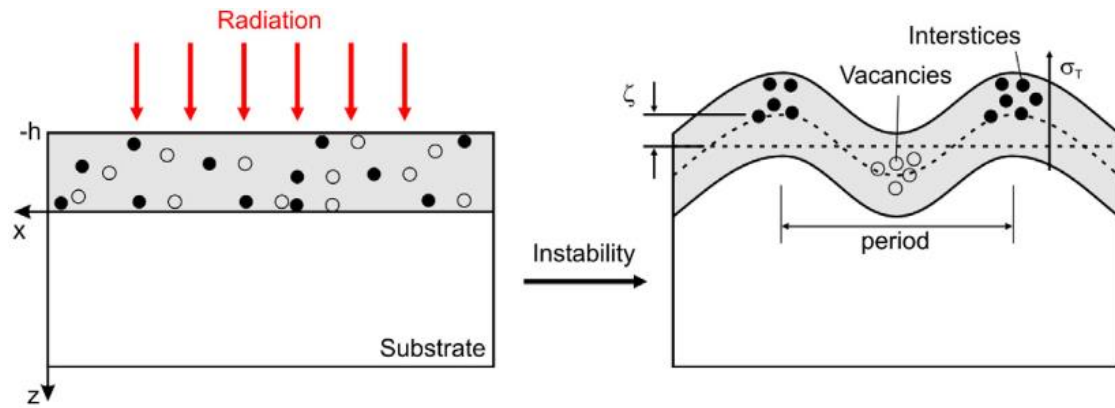


Figure I.27 : La formation des LIPSS par le phénomène d'auto-organisation [129].

## I.9 Modèle analytique pour estimer la surface spécifique des matériaux structurés par laser

Dans le but de calculer la surface spécifique développée par la génération des LIPSS sur la surface des matériaux solides, nous avons élaboré un modèle géométrique analytique, qui n'a jamais été abordé dans la littérature, permettant d'estimer un coefficient d'amélioration de surface «  $\Sigma$  » selon deux dispositions possibles des LIPSS : nano-hémisphères et nano-hémicylindres (Comme illustré dans la figure I.28).

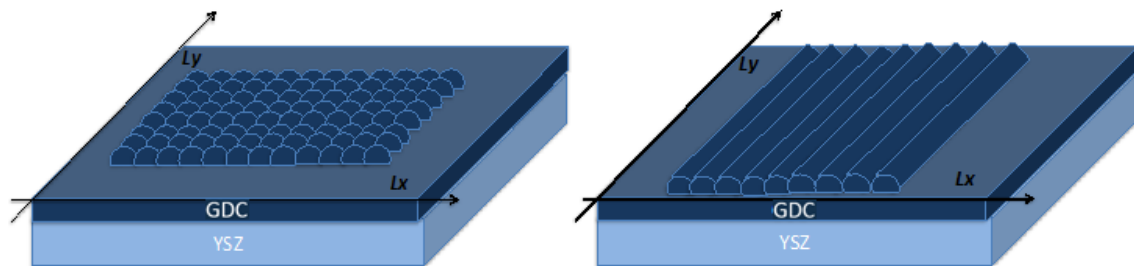


Figure I.28 : Schéma des nano-hémisphères (a) et des nano-hémicylindres (b) pour les modèles LIPSS.

Nous considérons comme point de départ une surface de film mince (CGO dans le cas présent) avec une épaisseur "e", et une surface rectangulaire plate ( $S_0$ ) donnée par :

$$S_0 = L_x \times L_y \quad \text{Equation I-10}$$

En supposant que les ondulations régulières contiguës sont approximées par une forme de nano-hémi-cylindres (HCL), et les points (Dots) ou bosses (Bumps) contiguës par des nano-hémisphères (HSP) de rayon "r". Le nombre de nanostructures  $N_x$  et  $N_y$  dans les directions x et y respectivement, sont donnés par :

$$N_x = \frac{L_x}{2r}, N_y = \frac{L_y}{2r} \quad \text{Equation I-11}$$

En considérant les surfaces spécifiques de chaque type (HCL et HSP), respectivement  $S_{HCL}$  et  $S_{HSP}$ , avec  $S_{HCL} = (2\pi r \times L_y) / 2$  et  $S_{HSP} = 4\pi r^2 / 2$ . Les surfaces résultantes correspondantes sont facilement déduites des équations suivantes :

$$S_{tHCL} = N_x \times S_{HCL} \quad \text{Equation I-12}$$

$$S_{tHSP} = N_x \times N_y \times S_{HSP} \quad \text{Equation I-13}$$

$S_{HCL}$  et  $S_{HSP}$  correspondent à la surface résultante totale dans le cas des nanostructures 1D ou 2D 'isotropes'. Le rapport de l'augmentation de la surface «  $\Sigma$  » due à la formation des LIPSS peut être simplement déduit grâce à l'ensemble des équations I-10 à I-13.

Dans le cas des nanostructures 1D (ondulations régulières), le rapport  $\Sigma_{HCL}$  est donné par :

$$\Sigma_{HCL} = \frac{S_{tHCL}}{S_0} = \frac{\pi}{2} \approx 1,57 \quad \text{Equation I-14}$$

### Motifs de surface HSP comparés à ceux de HCL

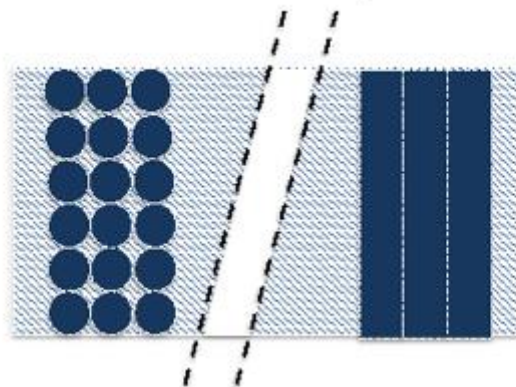


Figure I.29 : Vue schématique de nanohémisphères (HSP) et de nanohémicylindres (HCL).

Dans ce cas particulier, les imprimés des HCL sur la surface du matériau sont fondamentalement similaires à  $S_0$  (voir figure I.29), et donc l'équation I-14 est suffisante pour calculer  $\Sigma_{HCL}$ . Par contre ce n'est pas le cas pour les imprimés de type HSP et la surface résultante doit être calculée selon l'équation suivante :

$$\Sigma_{HSP} = \frac{(S_0 - S_{nr}) + S_{tHSP}}{S_0} = 1 + \frac{S_{tHSP} - S_{nr}}{S_0} = 1 + \frac{\pi}{4} \approx 1,785 \quad \text{Equation I-15}$$

Le résultat principal des équations I-14 et I-15 indique que l'augmentation de la surface est fondamentalement contrôlée par la forme des nanostructures (nano-sphères, nano-cylindres, etc.), et dans le cas particulier des structures contiguës, l'amélioration maximale de la surface spécifique ne pourrait pas dépasser **57% pour les HCL et 78,5 % avec les HSP**.

Cependant les LIPSS présentent souvent des formes plus complexes (Nanodots, Nanopillars, Spikes, Grooves, etc.) avec une configuration spatiale qui correspond aux types LSFL ou HSFL comme décrit dans les travaux de J. Bonse [80][81], T. T. D. Huynh [82], A. Talbi [83], J. Reif [84]. Autrement dit, cette configuration est fortement corrélée à la longueur d'onde du faisceau laser. Dans ce cas, l'ensemble des équations précédentes devrait prendre en compte la période spatiale des LIPSS comme un paramètre clé pour l'estimation du coefficient d'amélioration de la surface ( $\Sigma^*$ ).

### **Amélioration généralisée de la surface par les LIPSS**

En observant la disposition des nano-Dots sur les films minces, comme par exemple le cas de  $TiO_x$  rapporté dans la référence [112] (voir figure I.30), les LSFL ainsi que les HSFL sont contrôlées par leurs périodes spatiales  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  respectivement dans les directions X et Y.

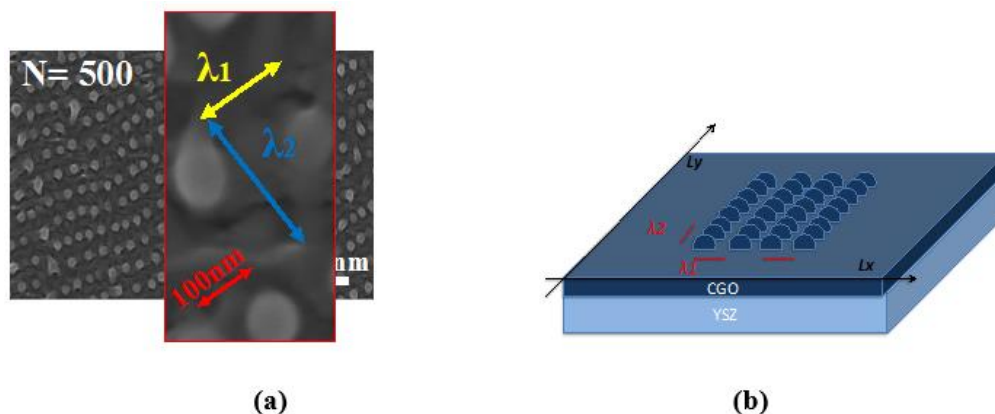


Figure I.30 : Nanostructures 2D : (a) Nano-Dots formés sur  $TiO_x$  par Talbi et al; (b) vue schématique de la situation.

Dans ce contexte, les nombres  $N_x^*$  et  $N_y^*$  se déduisent de l'équation I-11, en remplaçant  $2r$  par  $\lambda_1$  dans la direction  $X$ , et  $2r$  par  $\lambda_2$  dans la direction  $Y$ , cela signifie que :

$$N_x^* = \frac{L_x}{\lambda_1}, \text{ and } N_y^* = \frac{L_y}{\lambda_2} \quad \text{Equation I-11*}$$

En appliquant les mêmes étapes de calcul sur les équations I-11 à I-13, l'expression du coefficient d'amélioration généralisé de surface ( $\Sigma^*$ ) devient alors :

$$\Sigma_{HCL}^* = 1 + \frac{S_{tHCL} - S_{nr}}{S_0} = 1 + \left(\frac{2r}{\lambda_1}\right) \left[\frac{\pi}{2} - 1\right] \quad \text{Equation I-14*}$$

$$\Sigma_{HSP}^* = 1 + \frac{S_{tHSP} - S_{nr}}{S_0} = 1 + \frac{\pi}{4} \left(\frac{2r}{\lambda_1}\right) \left(\frac{2r}{\lambda_2}\right) \quad \text{Equation I-15*}$$

Il est facile de vérifier que lorsque  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tous les deux égaux à  $2r$  (cas précédent des HSP), on retrouve les mêmes résultats déjà obtenus dans les équations I-12 et I-13. La corrélation du coefficient  $\Sigma^*$  au rapport de la taille des nanostructures ( $2r$ ) sur la période spatiale ( $\lambda$ ) devient explicite dans les équations I-14\* et I-15\*, et peut être étendue à d'autres morphologies de surfaces (cônes, cylindres, etc.) en remplaçant la surface spécifique de chaque nano-objet par la surface hémisphérique équivalente.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les deux matériaux utilisés dans les cellules électrochimiques étudiées lors de ce travail de thèse, les méthodes de fabrication ainsi que leurs propriétés physicochimiques. Ensuite, nous avons détaillé les mécanismes physiques de l'interaction laser-matière et les processus fondamentaux qui sont à la base de la formation des structures périodiques nanométriques sur la surface des matériaux irradiés par laser ultra-court. Puis nous avons réalisé une synthèse bibliographique des travaux principaux effectués dans ce domaine, notamment ceux sur les couches minces, et nous avons terminé par une présentation des deux approches expliquant la formation des LIPSS. Afin d'estimer l'augmentation potentielle de la surface d'échange entre la couche barrière de CGO et l'électrode à oxygène, nous avons présenté un modèle géométrique simple basé sur les caractéristiques géométriques des LIPSS.

## Références

- [1] M. Kultamaa, K. Mönkkönen, J. J. Saarinen, et M. Suvanto, « Corrosion Protection of Injection Molded Porous 440C Stainless Steel by Electroplated Zinc Coating », *Coatings*, vol. 11, n° 8, p. 949, août 2021, doi: 10.3390/coatings11080949.
- [2] M. Goral, S. Kotowski, A. Nowotnik, M. Pytel, M. Drajewicz, et J. Sieniawski, « PS-PVD deposition of thermal barrier coatings », *Surface and Coatings Technology*, vol. 237, p. 51-55, déc. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.028.
- [3] A. D. Pogrebnyak et Y. N. Tyurin, « Modification of material properties and coating deposition using plasma jets », *Phys.-Usp.*, vol. 48, n° 5, p. 487-514, mai 2005, doi: 10.1070/PU2005v048n05ABEH002055.
- [4] B. Fotovvati, A. Dehghanghadikolaei, et N. Namdari, « Laser-Assisted coating techniques and surface modifications: a short review », *Particulate Science and Technology*, vol. 39, n° 6, p. 738-747, août 2021, doi: 10.1080/02726351.2020.1812778.
- [5] P. Besnard, P.-N. Favennec, « Le laser et ses applications, 50 ans après son invention », Hermès, <https://www.lavoisier.fr> Paris, novembre 2010.
- [6] C. Florian, S. V. Kirner, J. Krüger, et J. Bonse, « Surface functionalization by laser-induced periodic surface structures », *Journal of Laser Applications*, vol. 32, n° 2, p. 022063, mai 2020, doi: 10.2351/7.0000103.
- [7] S. D. Ebbesen et M. Mogensen, « Electrolysis of carbon dioxide in Solid Oxide Electrolysis Cells », *Journal of Power Sources*, 193(1), pages 349-358, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.093
- [8] C. Rozain, « Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau », thèse, p. 210. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00923169>.

- [9] D. W. Strickler et W. G. Carlson, « Ionic Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System CaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> », J American Ceramic Society, vol. 47, n° 3, Art. n° 3, mars 1964, doi: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb14368.x.
- [10] D. W. Strickler et W. G. Carlson, « Ionic Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System CaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> », J American Ceramic Society, vol. 47, n° 3, p. 122-127, mars 1964, doi: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb14368.x.
- [11] M. Radovic, E. Lara-Curzio, R. Trejo, Hsin Wang, W. Porter, « Thermophysical Properties of YSZ and Ni-YSZ as a Function of Temperature and Porosity », doi: DOI: 10.1002/9780470291337.CH8.
- [12] CeramTec, « Céramique oxydée - oxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) », <https://www.ceramtec.fr/materiaux-ceramiques/oxyde-de-zirconium/>
- [13] B. Butz, « Ytria-Doped Zirconia as Solid Electrolyte for Fuel-Cell Applications », Thesis, 2009, <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000015724/1298972>
- [14] M. N. Chelali et al., « Elaboration, caractérisation et mise en œuvre de matériaux à base d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O (Ln<sub>x</sub>MyO<sub>z</sub>) et étude électrochimique », p. 154.
- [15] M. Morales, S. Piñol, et F. Espiell, « Pilas de combustible de una sola cámara soportadas sobre el ánodo y basadas en electrolitos de ceria dopada con gadolinia », Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., vol. 47, n° 6, p. 319-326, déc. 2008, doi: 10.3989/cyv.2008.v47.i6.154.
- [16] « Fuel Cell Handbook », p. 352, <https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/FCHandbook7>.
- [17] D. IVanoVa, « Silica-scavenging effects in ceria-based solid electrolytes », Bol. Soc. esp. Ceram. V., p. 7, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 47(4), July 2008.
- [18] J.-G. Cheng, S.-W. Zha, J. Huang, X.-Q. Liu, et G.-Y. Meng, « Sintering behavior and electrical conductivity of Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> powder prepared by the gel-casting



process », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, n° 3, p. 791-795, févr. 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(02)00384-X.

[19] P. Coddet, M.-L. Amany, J. Vulliet, A. Caillard, et A.-L. Thomann, « YSZ/GDC bilayer and gradient barrier layers deposited by reactive magnetron sputtering for solid oxide cells », *Surface and Coatings Technology*, vol. 357, p. 103-113, janv. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.09.085.

[20] M. Mickan, P. Coddet, J. Vulliet, A. Caillard, T. Sauvage, et A.-L. Thomann, « Optimized magnetron sputtering process for the deposition of gadolinia doped ceria layers with controlled structural properties », *Surface and Coatings Technology*, vol. 398, p. 126095, sept. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126095.

[21] J. A. Thornton et J. L. Lamb, « Substrate heating rates for planar and cylindrical-post magnetron sputtering sources », *Thin Solid Films*, vol. 119, n° 1, Art. n° 1, sept. 1984, doi: 10.1016/0040-6090(84)90160-3.

[22] A. Anders, « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching », *Thin Solid Films* 518(15):4087-4090, doi:10.1016/j.tsf.2009.10.145

[23] B. Steele, « Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C », *Solid State Ionics*, vol. 129, n° 1-4, p. 95-110, avr. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00319-7.

[24] H. Duncan, « Influence of the Nature of the Contact Electrode on the Conductivity Measurements of Doped Ceria », *ECS Proceedings Volumes, Solid State Ionics* 176 (2005) 1429 - 1437.

[25] S. Zha, C. Xia, et G. Meng, « Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 115, n° 1, p. 44-48, mars 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00625-0.

[26] M. G. Chourashiya, S. R. Bhardwaj, et L. D. Jadhav, « Fabrication of 10%Gd-doped ceria (GDC)/NiO-GDC half cell for low or intermediate temperature solid oxide fuel cells using spray pyrolysis », *J Solid State Electrochem*, vol. 14, n° 10, p. 1869-1875, oct. 2010, doi: 10.1007/s10008-010-1013-0.

- [27] M. Gödickemeier et L. J. Gauckler, « Engineering of Solid Oxide Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 2, p. 414-421, févr. 1998, doi: 10.1149/1.1838279.
- [28] G. Constantin, C. Rossignol, P. Briois, A. Billard, L. Dessemond, et E. Djurado, « Efficiency of a dense thin CGO buffer layer for solid oxide fuel cell operating at intermediate temperature », *Solid State Ionics*, vol. 249-250, p. 98-104, nov. 2013, doi: 10.1016/j.ssi.2013.07.004.
- [29] É. Darque-Ceretti, É. Felder, et J.-M. Haudin, « Étude et analyse des surfaces de polymères », p. 25, 2003, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00574659>.
- [30] M. von Allmen et A. Blatter, *Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications*, vol. 2. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995. doi: 10.1007/978-3-642-57813-7.
- [31] A. G. Yazıcıoğlu, S. Aradağ, E. Aylı, G. Gülben, et S. Kakaç, « 4.2 Heat Exchangers », in *Comprehensive Energy Systems*, Elsevier, 2018, p. 40-69. doi: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00402-8.
- [32] M.-H. Ryou, Y. M. Lee, Y. Lee, M. Winter, et P. Bieker, « Mechanical Surface Modification of Lithium Metal: Towards Improved Li Metal Anode Performance by Directed Li Plating », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, n° 6, p. 834-841, févr. 2015, doi: 10.1002/adfm.201402953.
- [33] Lawrie Lloyd, *Handbook of Industrial Catalysts*. Springer, Boston, MA. [En ligne]. Disponible sur: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-49962-8>
- [34] L. Chang et Y. Hang Hu, « 2.21 Supercapacitors », in *Comprehensive Energy Systems*, Elsevier, 2018, p. 663-695. doi: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00247-9.
- [35] V. Belaud, « Structuration de surfaces au moyen d'un traitement laser femto-seconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation », 2014, [https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH\\_T2413\\_vbelaud](https://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T2413_vbelaud).
- [36] J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, et A. Larrea, « Tailoring the electrode-electrolyte interface of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) by laser micro-

patterning to improve their electrochemical performance », *Journal of Power Sources*, vol. 360, p. 336-344, août 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.106.

[37] Guillaume Gallou, « Etude et optimisation de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis par les sources fixes », Lyon 1, 2010, <http://www.theses.fr/2010LYO10153>

[38] D. A. Willis et X. Xu, « Heat transfer and phase change during picosecond laser ablation of nickel », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 45, n° 19, p. 3911-3918, sept. 2002, doi: 10.1016/S0017-9310(02)00105-9.

[39] M. Birnbaum, « Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers », *J. Appl. Phys.* 36, 3688 (1965); doi: 10.1063/1.1703071.

[40] T. Zier et al., « Signatures of nonthermal melting », *STRUCTURAL DYNAMICS* 2, 054101, 2015, doi:10.1063/1.4928686

[41] N. Servagent, « Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux », 2007, [http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/OPI\\_fr\\_M05\\_C02\\_web.html](http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/OPI_fr_M05_C02_web.html).

[42] L. V. Keldysh, « Ionization in the field of a strong electromagnetic wave », 1965, <https://inspirehep.net/files/6697e05d52e411291acc8238a780db45>

[43] V. Berger, « Principes physiques des lasers à semiconducteurs », 2002, <https://sfo.edpsciences.org/articles/sfo/pdf/2002/01/sfo2002701>.

[44] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, « Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics », *Phys. Rev. B* 53, 1749 – Published 15 January 1996.

[45] Alain Pillonnet et Roger Ongaro, « Contribution à la théorie de l'ionisation par un champ électrique, en régime Poole », *Revue Phys. Appl.* 24 (1989) 109-116, page 109, janvier 1989.

- [46] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Optical ablation by high-power short-pulse lasers," *J. Opt. Soc. Am. B* 13, 459-468 (1996).
- [47] M.I. Kaganov, I.M. Lifshitz, and L.V. Tanatarov, « The electron lattice relaxation », *h. Eksp. Teor. Fiz.* , (1956) [*Sov. Phys. JETP* 4, 173 (1957) 232apr. J.-C.
- [48] L. Ginzburg, V.P. Shabanskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 100, p. 445, 1955.
- [49] S. Anisimov, « Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses », August 1974, *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, vol. 66, Feb. 1974, p. 776-781. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 39, Aug. 1974, p. 375-377.
- [50] S. Valette, « Effets thermiques dus à l'interaction laser-matière dans les métaux en régime femtoseconde », 2004, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00004642>.
- [51] J. Hohlfeld et al., « Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals », Volume 251, Issues 1-3, 1 January 2000, Pages 237-258, doi : 10.1016/S0301-0104(99)00330-4.
- [52] S.-S. Wellershoff, J. Gudde, J. Hohlfeld, J.G. Müller, E. Matthias, « The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals », *Applied Physics A Materials Science & Processing*, Volume 69, Issue 7, pp. 99-107 (1999).
- [53] Hohlfeld, J., Müller, J., Wellershoff, S.S. et al., « Time-resolved thermorefectivity of thin gold films and its dependence on film thickness », *Appl. Phys. B* 64, 387F-390 (1997). *Appl Phys B* 65, 681 (1997). <https://doi.org/10.1007/s003400050333>.
- [54] M. V. Fischetti, D. J. DiMaria, S. D. Brorson, T. N. Theis, et and J. R. Kirtley, « Theory of high-field electron transport in silicon dioxide », *Phys. Rev. B*, vol. 31, n° 12, p. 8124-8142, juin 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.31.8124.
- [55] D. Arnold et E. Cartier, « Theory of laser-induced free-electron heating and impact ionization in wide-band-gap solids », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 23, p. 15102-15115, déc. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.15102.

- [56] S. S. Jones et al., « Recent progress on laser-induced modifications and intrinsic bulk damage of wide-gap optical materials », *Optical Engineering* (ISSN 0091-3286), vol. 28, Oct. 1989, p. 1039-1068, doi: 10.1117/12.7977089
- [57] M. Lenzner et al., « Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 18, p. 4076-4079, mai 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.80.4076.
- [58] A.-C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, et G. Mourou, « Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, n° 19, p. 3883-3886, mai 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.3883.
- [59] R. Stéphane, « Mécanismes fondamentaux de l'ablation laser femtoseconde en « flux intermédiaire » », p. 23, <https://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0502/0502132>
- [60] N. M. Bulgakova, « Theoretical Models and Qualitative Interpretations of Fs Laser Material Processing », *journal of Laser Micro / Nanoengineering* 2(1):76-86, doi:10.2961/jlmn.2007.01.0014
- [61] Arnaud Royon, Yannick Petit, Gautier Papon, Martin Richardson, and Lionel Canioni, « Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited] », *Opt. Mater. Express* 1, 866-882 (2011).
- [62] S.I. Anisimov, B. Rethfeld, « Theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal », *Proc. SPIE 3093, Nonresonant Laser-Matter Interaction (NLMI-9)*, (4 April 1997); doi: 10.1117/12.271674.
- [63] R. R. Gattass, E. Mazur, « Femtosecond laser micromachining in transparent materials », *Nature Photon* 2, 219-225 (2008), doi: 10.1038/nphoton.2008.47.
- [64] N. Bulgakova, « Phase explosion under ultrashort pulsed laser ablation: modeling with analysis of metastable state of melt », *Applied Surface Science*, Volumes 197-198, 30 September 2002, Pages 41-44, doi: 10.1016/S0169-4332(02)00300-8
- [65] D. Bäuerle, « Laser Processing and Chemistry », *Laser Processing and Chemistry*, doi: 10.1007/978-3-662-04074-4

- [66] J. Byskov-Nielsen et al., « Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates », *Appl. Phys. A* 101, 97-101 (2010). <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5766-1>.
- [67] P. Mannion et al., « The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air », *Applied Surface Science*, volume 233, Issues 1-4, 30 June 2004, Pages 275-287, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.03.229
- [68] C. S.R Nathala et al., « Ultrashort laser pulse ablation of copper, silicon and gelatin: effect of the pulse duration on the ablation thresholds and the incubation coefficients », Février 2016, *Applied Physics A* 122(2), doi:10.1007/s00339-016-9625-6.
- [69] B. N. Chichkov, C. Momma, et S. Nolte, « Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids », *Applied Physics A Materials Science & Processing*, Volume 63, Issue 2, pp. 109-115 (1996), doi: 10.1007/BF01567637
- [70] G. Raciukaitis, M. Brikas, P. Gecys, et M. Gedvilas, « Accumulation effects in laser ablation of metals with high-repetition-rate lasers », Taos, NM, mai 2008, p. 70052L. doi: 10.1117/12.782937.
- [71] F. Di Niso et al., « Role of heat accumulation on the incubation effect in multi-shot laser ablation of stainless steel at high repetition rates », *Optics Express* 22(10):12200-10, doi: 10.1364/OE.22.012200
- [72] B. Neuenschwander et al., « Surface Structuring with Ultra-short Laser Pulses: Basics, Limitations and Needs for High Throughput », *Physics Procedia*, volume 56, 2014, Pages 1047-1058, doi: 10.1016/j.phpro.2014.08.017
- [73] Y. Jee, M. F. Becker, et R. M. Walser, « Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 5, n° 3, p. 648, mars 1988, doi: 10.1364/JOSAB.5.000648.
- [74] T. T. D. Huynh, « Etude de la dynamique de formation de nanostructures périodiques sur une couche mince de cuivre induites par impulsions laser

nanoseconde et picoseconde à 266 nm », 2015, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01145272>.

[75] D. Ashkenasi, R. Stoian, et A. Rosenfeld, « Single and multiple ultrashort laser pulse ablation threshold of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zcorundum/ at different etch phases », *Applied Surface Science*, vol. 154-155, issue 1-4, pp. 40-46, février 2000, doi: 10.1016/S0169-4332(99)00433-X.

[76] Goran Erik Hallum, Dorian Kürschner, David Redka, Dorothee Niethammer, Wolfgang Schulz, and Heinz Paul Huber, « Time-resolved ultrafast laser ablation dynamics of thin film indium tin oxide », *Opt. Express* 29, 30062-30076 (2021)

[77] D. Ashkenasi, M. Lorenz, R. Stoian, et A. Rosenfeld, « Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation », *Applied Surface Science*, vol. 150, n° 1-4, p. 101-106, août 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(99)00228-7.

[78] S. Xiao, E. L. Gurevich, et A. Ostendorf, « Incubation effect and its influence on laser patterning of ITO thin film », *Appl. Phys. A*, vol. 107, n° 2, p. 333-338, mai 2012, doi: 10.1007/s00339-012-6820-y.

[79] Z. Sun, M. Lenzner, et W. Rudolph, « Generic incubation law for laser damage and ablation thresholds », *Journal of Applied Physics*, vol. 117, n° 7, p. 073102, févr. 2015, doi: 10.1063/1.4913282.

[80] 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.

[81] J. Bonse, J. Krüger, « Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon », *Journal of Applied Physics* 108, 034903 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3456501>.

- [82] T. T. D. Huynh, A. Petit, N. Semmar, « Picosecond laser induced periodic surface structure on copper thin films », *Applied Surface Science*, volume 302, 30 May 2014, Pages 109-113, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.172.
- [83] A. Talbi, A. Stolz, E. Millon, C. Boulmer-Leborgne, N. Semmar, « Nanostructuring of titanium oxide thin film by UV femtosecond laser beam: from one spot to large surfaces », 2017, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01492029>.
- [84] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, et S. V. Pandelov, « Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics », *Applied Surface Science*, vol. 197-198, p. 891-895, sept. 2002, doi: 10.1016/S0169-4332(02)00450-6.
- [85] A. Rosenfeld, M. Rohloff, S. Höhm, J. Krüger, et J. Bonse, « Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple parallel polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences », *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 23, p. 9233-9236, sept. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.09.076.
- [86] A. Talbi, « Effect of ultra-short laser nanostructuring of material surfaces on the evolution of their thermoelectric properties », thesis, 2018, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01952834>.
- [87] S. K. Das, H. Messaoudi, A. Debroy, E. McGlynn, et R. Grunwald, « Multiphoton excitation of surface plasmon-polaritons and scaling of nanoripple formation in large bandgap materials », *Opt. Mater. Express*, vol. 3, n° 10, p. 1705, oct. 2013, doi: 10.1364/OME.3.001705.
- [88] T. Q. Jia et al., « Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 12, p. 125429, sept. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.125429.
- [89] A. Serpenguzel, « Luminescence of black silicon », *J. Nanophoton*, vol. 2, n° 1, p. 021770, févr. 2008, doi: 10.1117/1.2896069.
- [90] T. Sarnet, J. E. Carey, et E. Mazur, « From black silicon to photovoltaic cells, using short pulse lasers », New Mexico, USA, 2012, p. 219-228. doi: 10.1063/1.4739876.



- [91] H. Mei et al., « Development of novel flexible black silicon », *Optics Communications*, vol. 284, n° 4, p. 1072-1075, févr. 2011, doi: 10.1016/j.optcom.2010.10.024.
- [92] A. Y. Vorobyev et C. Guo, « Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications: Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications », *Laser & Photonics Reviews*, vol. 7, n° 3, p. 385-407, mai 2013, doi: 10.1002/lpor.201200017.
- [93] M. Halbwx et al., « Micro and nano-structuration of silicon by femtosecond laser: Application to silicon photovoltaic cells fabrication », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 20, p. 6791-6795, août 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.12.117.
- [94] T. T. D. Huynh et N. Semmar, « Dependence of ablation threshold and LIPSS formation on copper thin films by accumulative UV picosecond laser shots », *Appl. Phys. A*, vol. 116, n° 3, p. 1429-1435, sept. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8255-0.
- [95] T. T. D. Huynh et N. Semmar, « Dependence of ablation threshold and LIPSS formation on copper thin films by accumulative UV picosecond laser shots », *Appl. Phys. A*, vol. 116, n° 3, Art. n° 3, sept. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8255-0.
- [96] J. Bonse et al., « Femtosecond Laser-Induced Periodic Surface Structures », 2012.
- [97] L. P. Rivera, D. Munoz-Martin, A. Chávez-Chávez, M. Morales, G. Gómez-Rosas, et C. Molpeceres, « Subwavelength LIPSS formation on SS304 by picosecond laser irradiation under water confinement », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 273, p. 115393, nov. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115393.
- [98] A. V. Dostovalov et al., « LIPSS on thin metallic films: New insights from multiplicity of laser-excited electromagnetic modes and efficiency of metal oxidation », *Applied Surface Science*, vol. 491, p. 650-658, oct. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.05.171.
- [99] D. Zhao et al., « Investigation of laser ablation features of molybdenum bulk for picosecond laser-based techniques in fusion devices », *Fusion Engineering and Design*, vol. 151, p. 111379, févr. 2020, doi: 10.1016/j.fusengdes.2019.111379.

- [100] 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.
- [101] M. Senegačnik, M. Hočevar, et P. Gregorčič, « Influence of processing parameters on characteristics of laser-induced periodic surface structures on steel and titanium », *Procedia CIRP*, vol. 81, p. 99-103, 2019, doi: 10.1016/j.procir.2019.03.018.
- [102] J. Bonse, H. Sturm, D. Schmidt, et W. Kautek, « Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort-pulse laser ablation of TiN in air », *Appl Phys A*, vol. 71, n° 6, p. 657-665, déc. 2000, doi: 10.1007/s003390000585.
- [103] A. Borowiec et H. K. Haugen, « Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 25, p. 4462-4464, juin 2003, doi: 10.1063/1.1586457.
- [104] Y.-F. Gao et al., « Picosecond laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on crystalline silicon », *Surfaces and Interfaces*, vol. 19, p. 100538, juin 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100538.
- [105] Mariana Marino, « Modification de la porosité de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  par traitement laser: application pile SOFC mono-chambre », thesis, university of Lyon, 19 December 2016, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01109432>.
- [106] F. Costache, M. Henyk, et J. Reif, « Modification of dielectric surfaces with ultrashort laser pulses », *Applied Surface Science* 186(1):352-357, doi: 10.1016/S0169-4332(01)00675-4
- [107] Q. Li et al., « Femtosecond laser-induced periodic surface structures on lithium niobate crystal benefiting from sample heating », *Photonics Research* 6(8):789, doi: 10.1364/PRJ.6.000789.
- [108] O. Shavdina, H. Rabat, M. Vayer, A. Petit, C. Sinturel, et N. Semmar, « Polystyrene Thin Films Nanostructuring by UV Femtosecond Laser Beam: From One Spot to Large Surface », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 5, p. 1060, avr. 2021, doi: 10.3390/nano11051060.

- [109] E. Gutiérrez-Fernández et al., « Laser nanostructuring of thin films of PEDOT: PSS on ITO: Morphology, molecular structure and electrical properties », *Applied Surface Science*, vol. 509, p. 145350, avr. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145350.
- [110] P. Liu, W. Wang, A. Pan, Y. Xiang, et D. Wang, « Periodic surface structures on the surface of indium tin oxide film obtained using picosecond laser », *Optics & Laser Technology*, vol. 106, p. 259-264, oct. 2018, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.04.019.
- [111] E. Gourba, P. Briois, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, « Electrical properties of gadolinia-doped ceria thin films deposited by sputtering in view of SOFC application », *J.Solid StateElectrochem.*8 (2004), <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0503-3>.
- [112] A. Talbi et al., « Femtosecond laser irradiation of titanium oxide thin films: accumulation effect under IR beam », *Appl. Phys. A*, vol. 126, n° 5, p. 390, mai 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03568-5.
- [113] L. Parellada-Monreal, I. Castro-Hurtado, M. Martínez-Calderón, L. Presmanes, et G. G. Mandayo, « Laser-induced periodic surface structures on ZnO thin film for high response NO<sub>2</sub> detection », *Applied Surface Science*, vol. 476, p. 569-575, mai 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.01.115.
- [114] D. Dufft, A. Rosenfeld, S. K. Das, R. Grunwald, et J. Bonse, « Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO », *Journal of Applied Physics*, vol. 105, n° 3, p. 034908, févr. 2009, doi: 10.1063/1.3074106.
- [115] O. Varlamova, « Evolution of Femtosecond Laser Induced Surface Structures at Low Number of Pulses near the Ablation Threshold », *JLMN*, vol. 8, n° 3, p. 300-303, déc. 2013, doi: 10.2961/jlmn.2013.03.0019.
- [116] 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.

- [117] J. Bonse, S. Hohm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, et J. Kruger, « Laser-Induced Periodic Surface Structures – A Scientific Evergreen », *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, vol. 23, n° 3, Art. n° 3, mai 2017, doi: 10.1109/JSTQE.2016.2614183.
- [118] Z. Guosheng, P. M. Fauchet, et A. E. Siegman, « Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination », *Phys. Rev. B*, vol. 26, n° 10, p. 5366-5381, nov. 1982, doi: 10.1103/PhysRevB.26.5366.
- [119] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, et H. M. van Driel, « Laser-induced periodic surface structure. I. Theory », *Phys. Rev. B*, vol. 27, n° 2, p. 1141-1154, janv. 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.27.1141.
- [120] F. Keilmann and Y. H. Bai, « Surface polariton photography », 1982, doi: <https://doi.org/10.1364/CLEO.1982.WK5>.
- [121] J. F. Young, J. E. Sipe, et H. M. van Driel, « Laser-induced periodic surface structure. III. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium », *Phys. Rev. B*, vol. 30, n° 4, p. 2001-2015, août 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.30.2001.
- [122] Kane Yee, « Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media », *IEEE Trans. Antennas Propagat.*, vol. 14, n° 3, p. 302-307, mai 1966, doi: 10.1109/TAP.1966.1138693.
- [123] F. H. Harlow, « Los Alamos Scientific Laboratory Report LAMS », 1956, <https://www.osti.gov/servlets/purl/4224186>.
- [124] M. N. Faragg, M. S. Gravielle, V. M. Silkin, « Photoelectron emission from metal surfaces by ultrashort laser pulses », March 2006, *Physical review A, Atomic, molecular, and optical physics* 73(3), doi: 10.1103/PhysRevA.73.032901.
- [125] O. Varlamova, J. Reif, S. Varlamov, et M. Bestehorn, « Self-organized Surface Patterns Originating from Laser-Induced Instability », in *Progress in Nonlinear Nano-Optics*, S. Sakabe, C. Lienau, et R. Grunwald, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2015, p. 3-29. doi: 10.1007/978-3-319-12217-5\_1.

- [126] J. Reif, O. Varlamova, S. Uhlig, S. Varlamov, et M. Bestehorn, « On the physics of self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation », *Appl. Phys. A*, vol. 117, n° 1, p. 179-184, oct. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8339-x.
- [127] D. Jost, W. Lüthy, H. P. Weber, et R. P. Salathé, « Laser pulse width dependent surface ripples on silicon », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, n° 11, p. 625-627, sept. 1986, doi: 10.1063/1.97060.
- [128] G. Gorodetsky, J. Kanicki, T. Kazyaka, et R. L. Melcher, « Far UV pulsed laser melting of silicon », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, n° 6, p. 547-549, mars 1985, doi: 10.1063/1.95533.
- [129] Vladimir I Emel'yanov, « Self-organisation of ordered defect – deformation microstructures and nanostructures on the surfaces of solids under the action of laser radiation », *Quantum Electronics*, Volume 29, Number 7, 1999.
- [130] P. Briois, A. Billard, « A comparison of electrical properties of sputter-deposited electrolyte coatings dedicated to intermediate temperature solid oxide fuel cells », *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1328–1334, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.061.
- [131] C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois, Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering, *J. Power Sources* 156 (2006) 45–49, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.017.
- [132] M. Morales, J. J. Roa, X. G. Capdevila, M. Segarra, et S. Piñol, « Corrigendum to: “Mechanical properties at the nanometric scale of GDC and YSZ used as electrolytes for solid oxide fuel cells” [*Acta Materialia* 58 (2010) 2504–2509] », *Acta Mater.*, vol. 59, no 3, p. 1318, févr. 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2010.10.043.
- [133] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, et D. Herbristrit, « Materials and technologies for SOFC-components », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no 10-11, p. 1805-1811, janv. 2001, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00120-0.
- [134] M. Mogensen, « Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria », *Solid State Ion.*, vol. 129, no 1-4, p. 63-94, avr. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00318-5.



---

## II. Techniques et aspects expérimentaux

---

### *Préambule*

Dans ce chapitre, nous abordons en premier lieu la technique de fabrication de la couche mince de CGO et les paramètres de pulvérisation magnétron mis en jeu lors du dépôt. En second lieu, nous présentons les caractéristiques importantes du dispositif expérimental concernant le laser picoseconde utilisé. Nous détaillons les différentes méthodes de caractérisation de surface ex-situ (MEB, AFM, etc.) utilisées dans ce travail pour caractériser les films de CGO et d'YSZ avant et après irradiation laser.

## **II.1 Dépôt des couches minces CGO par la technique de pulvérisation magnétron**

### **II.1.1 Système de pulvérisation magnétron (DéPhy)**

La pulvérisation cathodique magnétron (dispositif "DéPhy" au laboratoire GREMI) est l'une des techniques sous-vide de dépôt physique par phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) [1-3]. Elle consiste à déposer des couches minces (de 10 nm à quelque  $\mu\text{m}$ ) en phase vapeur d'un matériau, nommé cible (jouant le rôle de la cathode), qui est éjecté sous l'effet d'un bombardement d'ions créés dans un plasma (décharge dans un gaz, ici c'est de l'argon).

Le dispositif de pulvérisation réactive « DéPhy » au laboratoire GREMI est formé d'une chambre à vide de 35 Litres équipée de plusieurs cibles, y compris la cible Ce-Gd de 4 pouces qui est fixé sur un magnétron équilibré. La cible, qui représente la cathode, est alimentée en régime continu DC (fréquence de 50 kHz et un temps d'arrêt de 5  $\mu\text{s}$ ) en utilisant un générateur (Advanced Energy Pinnacle+) régulière par un courant constant. La tension moyenne varie entre 125 et 250 V en fonction des paramètres de fonctionnement (tel que le débit d'oxygène introduit dans l'enceinte à vide pour obtenir le CGO), ce qui donne une puissance de 125-230 W. Le débit de gaz a été fixé à l'aide de régulateurs de débit massique (EL FLOW de Bronkhorst).

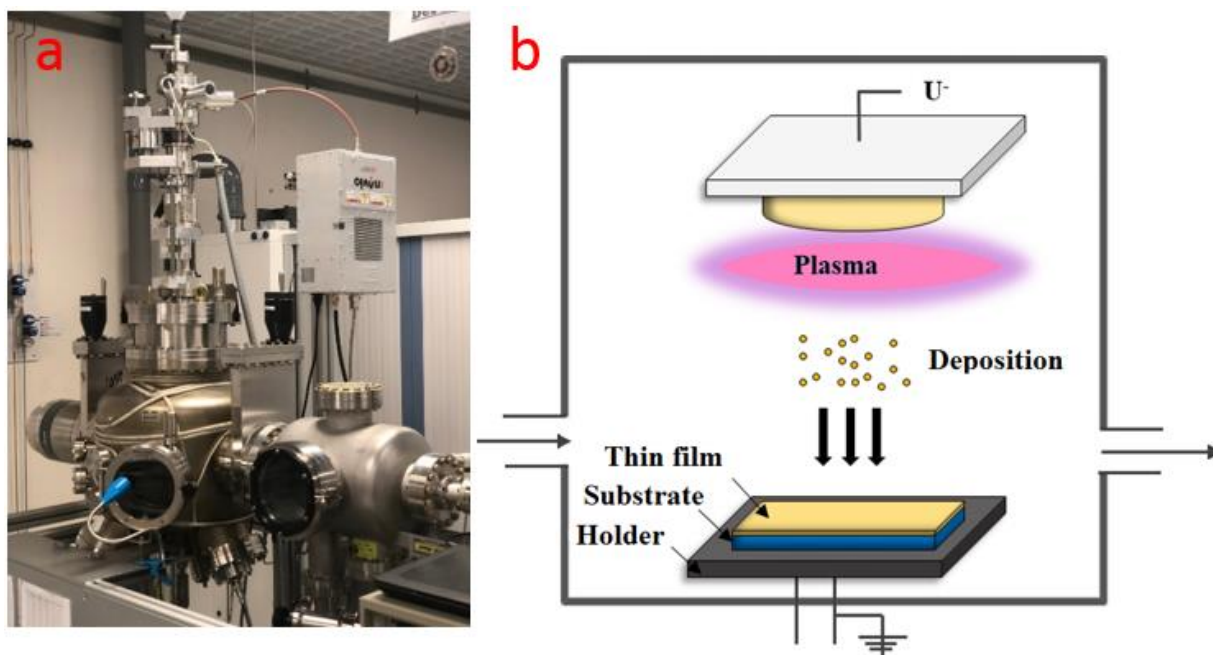


Figure II.1 : (a) Réacteur DéPhy de la pulvérisation cathodique magnétron et (b) Schéma de principe de la pulvérisation plasma réactive.



Le substrat YSZ, sur lequel nous devons déposer une couche mince de CGO, est fixé sur un substrat rotatif qui représente à l'anode. La pression est mesurée par un manomètre capacitif (Pfeiffer CCR375). Pour certains dépôts, une polarisation RF est appliquée en utilisant une alimentation (RF Advanced Energy Cesar 136) à une puissance délivrée de 4-9 W et une puissance réfléchie de moins de 1 W. La technique de pulvérisation est capable de produire des couches de CGO minces et dense sur des substrats YSZ jusqu'à 10\*10 cm<sup>2</sup>.

## II.1.2 Conditions de dépôt

Pour obtenir la couche mince d'oxyde ( $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ), nous avons utilisé une cible du cérium dopée à 20% de gadolinium ( $Ce_{0.8}Gd_{0.2}$ ), avec l'intégration dans l'enceinte à vide d'un gaz réactif, qui est dissocié dans le plasma et réagit avec les atomes éjectés de la cible. Le film déposé est alors composé d'espèces provenant de la cible et de l'élément réactif présent dans le gaz (ici c'est l'oxygène). En effet, l'augmentation de la teneur initiale de l'oxygène dans le film permet de limiter le niveau de contrainte résultant de l'expansion volumique du matériau déposé [5][6]. Le tableau II-1 résume les deux conditions de dépôt (déjà optimisées par les travaux de Martin Mickan et al. [4]) des couches minces de CGO sur le substrat YSZ

Paramètres	Echantillon 1	Echantillon 2
Pression de base	6.9e-6 mbar	6.9e-6 mbar
Débit de l'Ar	20 sccm	20 sccm
Pression de l'Ar	1 Pa	1 Pa
Fréquence	50kHz, 5μs t_off	50kHz, 5μs t_off
Courant électrique	1A	1A
Distance Cible-Substrat	16 cm	12,7 cm
Débit de l'O2	3 SCCM	2 SCCM
Récuit à 500°C	Avec	Avec

*Tableau II-1: Les paramètres de dépôt par pulvérisation magnétron.*

L'étape de recuit à l'air est effectuée pour stabiliser le composé sous-stœchiométrique obtenu, et permet d'éviter l'évolution de la teneur en oxygène lorsque l'échantillon est exposé à l'air ambiant, réduire le niveau de contraintes dans le film, ainsi que pour améliorer la diffusion des atomes d'oxygène incorporés et cristallise le film [7][8]. Dans la suite de notre

expérimentation de structuration, nous allons travailler uniquement avec l'échantillon 2 car il a présenté plus de stabilité vis-à-vis l'interaction du faisceau laser avec CGO.

## **II.2 Dispositif de structuration de surface par laser picoseconde**

### **II.2.1 Caractéristiques du laser picoseconde**

Un laser picoseconde de type Nd : YAG, fonctionnant à la troisième harmonique (longueur d'onde  $\lambda = 355$  nm), est utilisé pour irradier la surface des deux matériaux envisagés CGO et YSZ (voir les caractéristiques du laser dans le tableau II-2).

<b>Caractéristiques</b>	<b>Laser Nd : YAG picoseconde</b>
Longueurs d'onde (nm)	266, 355, 532 et 1064
Longueur d'onde utilisée (nm)	<u>355</u>
Polarisation	<i>Linéaire</i>
Fréquence de tirs (Hz)	10
Durée d'impulsion (ps)	42

*Tableau II-2 : Les caractéristiques du laser picoseconde Nd : YAG.*

La durée d'impulsion est 42 ps, avec une fréquence de tirs de 10 Hz. La taille du spot laser est déterminée par la méthode de Liu [9] (nous verrons plus en détails dans le chapitre III), qui dépend fortement du matériau irradié. Cette méthode de mesure impose que l'absorption d'énergie soit de la forme gaussienne avec une bonne stabilité tir par tir [10].

### **II.2.2 Banc d'essai et montage expérimental**

Le montage expérimental adopté pour structurer nos échantillons est représenté par la figure II.2. Il comprend les éléments suivants :

- Un laser Nd : YAG picoseconde polarisé linéairement à une longueur d'onde de 355 nm.
- Un obturateur opto-mécanique (shutter) qui contrôle le passage du faisceau laser.

*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde*

- Un atténuateur d'énergie de type UGC (de Thorlabs) qui nous permet à réduire l'énergie délivrée par le faisceau laser pour pouvoir travailler dans l'intervalle des faibles doses énergétiques de 100 à 1000  $\mu\text{J}$ .
- Un découpeur de faisceau synchronisé (chopper) qui sert à utiliser le laser pour une seule impulsion ( $N = 1$ )
- Une lentille convergente UV (en quartz) de distance focale  $f = 75 \text{ mm}$  avec laquelle nous pouvons jouer sur la focalisation du faisceau laser sur la surface de nos échantillons.
- Une platine de balayage motorisée suivant les deux directions X et Y afin de déplacer l'échantillon en mode dynamique (mode de structuration à grande surface). Les deux moteurs de translation (fournis par Bruker) sont contrôlés par un logiciel LabVIEW, où nous avons pu réaliser des motifs carrés sous forme « Balayage S », en introduisant les paramètres (Largeur : X, Distance entre lignes :  $\Delta Y$ , Vitesse de balayage :  $V_X$ ) (Annexe B).

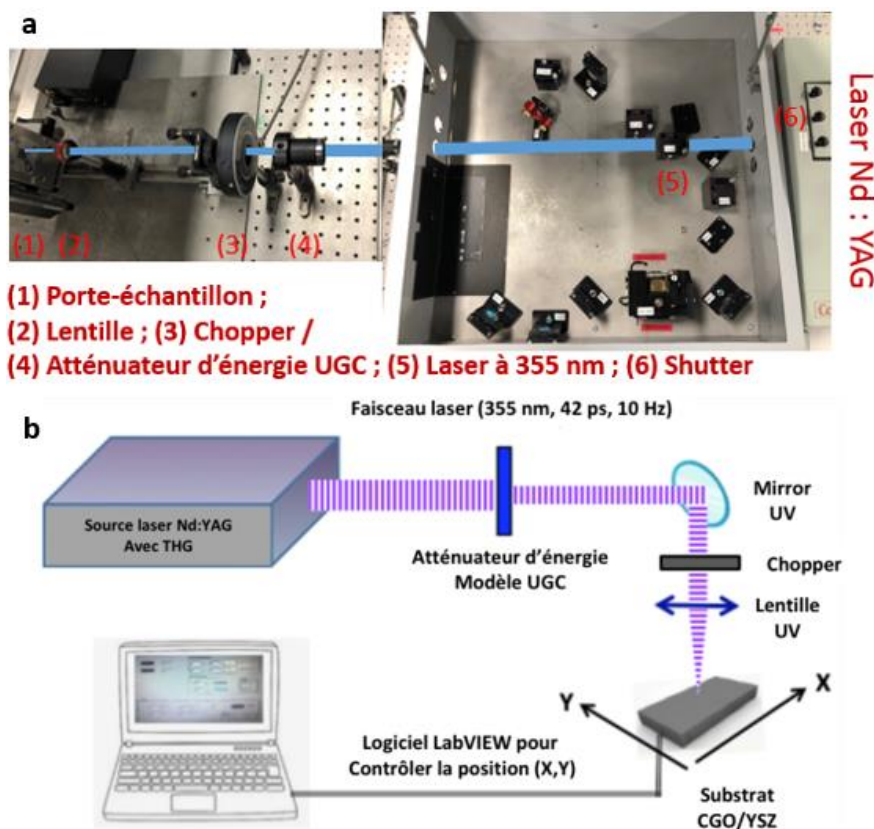


Figure 11.2 : (a) Banc optique de la génération du faisceau laser à 355 nm, (b) Schéma du montage expérimental de la structuration de surface par laser.

Dans note étude, afin de bien expliquer la formation des LIPSS, nous avons adopté deux modes pour texturer la surface des échantillons (CGO et YSZ) :

- Mode statique : Basé sur l'accumulation des impulsions laser tir par tir au même endroit pour étudier l'effet d'incubation du faisceau laser, et l'évolution de la fluence seuil d'ablation  $F_{th}$  en fonction du nombre de tirs  $N$ .
- Mode dynamique : consiste à structurer des grandes surfaces (notre objectif industriel), après avoir déterminé la dose énergétique ( $F_{th}$ ,  $N$ ) optimisée en mode statique pour former les LIPSS. Elle dépend essentiellement de la vitesse de balayage  $V_x$  (Figure II.3).

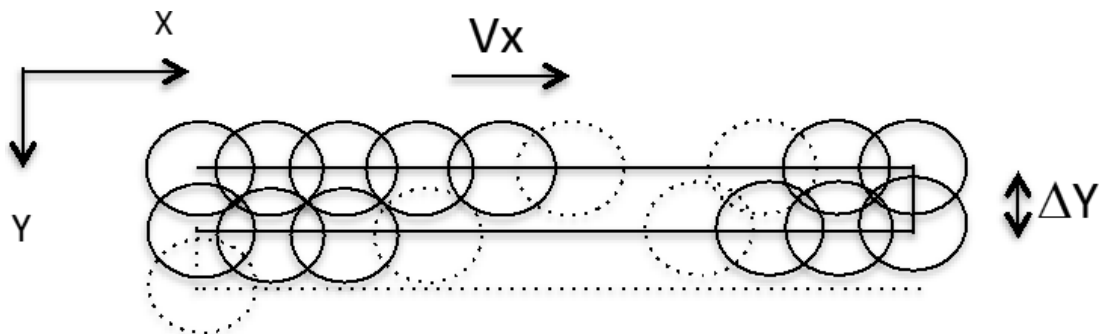


Figure II.3 : Schéma montrant le balayage du faisceau laser en mode dynamique sous forme de S.

Pour comparer le mode statique avec le mode dynamique, une relation relie le nombre d'impulsions avec la vitesse de balayage imposée, pour avoir le même nombre de tirs moyen. Ce nombre effectif (ou apparent)  $N_x$ , qui dépend du taux de recouvrement de spot laser (Overlap) est estimé à l'aide de l'équation suivante :

$$N_x = \frac{D \times f}{V_x} \quad \text{Équation II-1}$$

$$N_y = \frac{D}{\Delta Y} \quad \text{Équation II-2}$$

$$N_{\text{effectif}} = N_x \times N_y \quad \text{Équation II-3}$$

Où "  $D$  " est la taille de spot du faisceau laser, "  $f$  " est la fréquence d'impulsion, "  $V_x$  " est la vitesse de balayage suivant X et "  $\Delta Y$  " est la distance interligne égale à 0.1 mm.

## II.3 Caractérisation de matériaux

### II.3.1 Microscopie numérique « KEYENCE »

#### II.3.1.1 Principe de fonctionnement :

Ce qui distingue le microscope numérique " KEYENCE " de microscope optique "traditionnel" est que le premier utilise une optique et un appareil photo numérique de type CMOS avec un objectif grossissant [11]. Le capteur est capable de transformer la lumière passant par l'objectif (lentille) en un ensemble des signaux numériques, et visualiser les informations obtenues sous forme d'images. En effet, lorsque la lumière tombe sur les photodiodes du capteur, des paires d'électron-trou sont produites pour générer des signaux électriques à travers un réseau de transfert, ce qui permet aux données capturées par le capteur CMOS d'être affichées sur l'écran du microscope numérique (comme illustré dans la figure II.4).

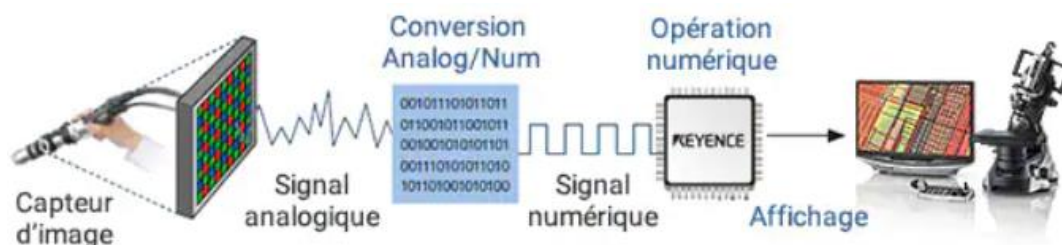


Figure II.4 : Cheminement du signal, du capteur d'image à l'écran du microscope numérique VHX-5000.

#### II.3.1.2 Appareil de mesure

Le laboratoire GREMI dispose d'un microscope KEYENCE de la série VHX - 5000 avec deux types d'objectifs, le VH-Z50T pour un grossissement de x50 et le VH-Z500T (x500). Il nous fournit des images à haute résolution. L'utilisation du microscope numérique est particulièrement adaptée pour visualiser les caractéristiques de surface des matériaux, ainsi que la réalisation des grandes mesures (2D et 3D) telle que la rugosité micrométrique de surface. De plus, il nous permet d'assembler plusieurs images capturées pour visualiser une grande surface 2D et obtenir une image en profondeur 3D même lorsque l'échantillon présente une surface irrégulière. Avec une caméra CMOS (résolution max : 4800 x 3600) permettant la capture de 50 images par seconde. Cependant, malgré tous ces avantages, il faut savoir que nous sommes limités en termes de grossissement (objectif de x1500 maximum), et nous ne pouvons pas aller plus loin pour observer la structure interne à l'échelle nanométrique.

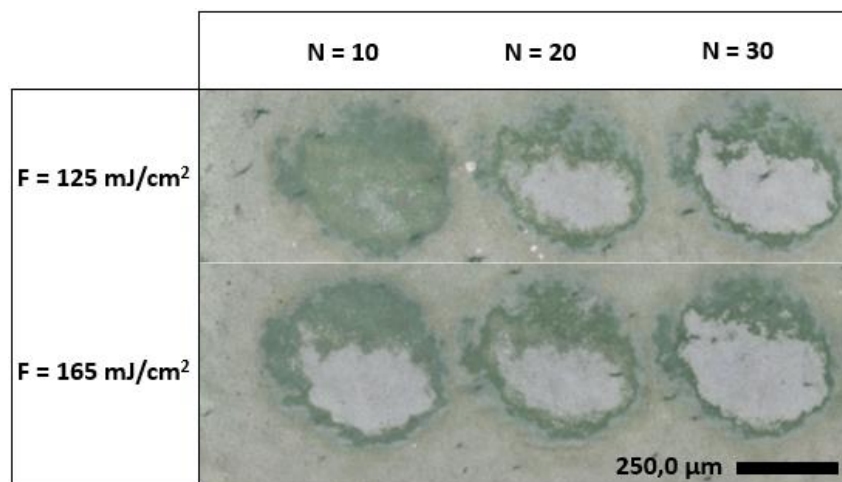


Figure II.5 : Image capturée par le microscope électronique KEYENCE sur la surface de CGO texturée par le laser en mode statique pour une énergie de  $200 \mu\text{J}$  et une vitesse de balayage de  $0.4 \text{ mm/s}$ .

A l'aide du microscope numérique, nous sommes capables de mesurer la taille des motifs laser et leur évolution en fonction du nombre de tirs dans le régime statique sous l'effet d'incubation sur la surface de notre échantillon CGO, comme présenté sur la figure ci-dessus. Nous pouvons également observer la zone de traitement laser avec les lignes de passage du faisceau en mode dynamique.

## II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

### II.3.2.1 Principe de fonctionnement

Le fonctionnement du microscope électronique est basé sur l'émission d'un faisceau d'électrons provenant d'une cathode, et ensuite la détection de signaux résultant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon d'analyse. Ces particules irradiées sur la surface pénètrent profondément dans le matériau en affectant un volume de  $1 \mu\text{m}^2$  appelé "poire d'interaction". À ce stade, les électrons vont perdre leur énergie par de collisions multiples avec les atomes du matériau, entraînant ainsi certains phénomènes secondaires : réémission d'électrons et des photons, absorption des électrons, vibration de réseau, etc. En général, le MEB est équipé de trois détecteurs : celui des électrons secondaires (détecteur SE de type Everhart- Thornley), un détecteur In-Lens à haute efficacité et un dernier pour les photons X.

### II.3.2.2 Dispositif de caractérisation MEB

La salle blanche du laboratoire GREMI est équipée du microscope Zeiss SUPRA 40, à émission de champ très haute résolution à pointe chaude (Schottky) qui permet des courants d'émission

(4pA-20nA) très stables. Il se compose d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, qui a pour rôle de créer une sonde électronique fine sur l'échantillon.

Ses caractéristiques sont :

- Tension d'accélération continue de 100 V à 30 kV.
- Grossissement  $\times 12$  à  $\times 900000$  et résolution jusqu'à 1 nm à 20 kV (avec une focalisation  $WD = 2$  mm).
- Diaphragmes de 7.5 à 120  $\mu\text{m}$ .
- Platine porte-échantillons motorisée sur 5 axes : X, Y = 130 mm, Z = 50 mm, T = -3 à 70° et R = 360° .
- Taille d'échantillon maximale :  $\phi = 80$  mm et h = 40 mm.

Pour éviter l'apparition des phénomènes de charges liées à l'absence de conduction électrique dans les matériaux isolants (par exemple les diélectriques CGO et YSZ), il est parfois préférable qu'on réalise un dépôt d'un film métallique (le plus souvent Pt, Au) de quelques nanomètres d'épaisseur sur la surface de notre échantillon afin d'obtenir des images MEB nettes à haute résolution graphique. Cette microscopie nous sert à observer des objets de taille nanométrique telles que : LIPSS, nanostructures, poudres, joints de grains, etc., afin d'étudier l'évolution de la morphologie de surface, en vue normale ou section transverse. À l'aide des outils de mesure incorporés dans le logiciel du MEB, nous pouvons déterminer par exemple la période spatiale des structures périodiques qui se forment sur la surface de CGO, comme montré la figure ci-dessous (nous divisons la longueur 1.685  $\mu\text{m}$  par le nombre des lignes périodiques qui est 7 pour obtenir une période de 239 nm).

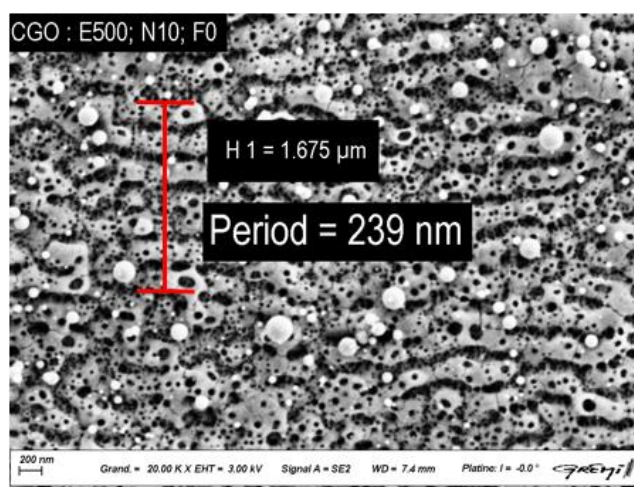


Figure II.6 : Image prise par le microscope électronique à balayage MEB montrant les nano-structuration de CGO traité par le laser picoseconde ( $E = 500$   $\mu\text{J}$  et  $N = 10$ ).

### II.3.2.3 Analyse EDX

Le MEB dispose d'un système d'analyse par spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (Energy Dispersive X-Ray spectroscopy) de type Bruker Quantax, afin de caractériser la composition chimique des échantillons. Associé à ces outils d'imagerie, l'EDX peut fournir une analyse élémentaire à résolution spatiale sur des zones de diamètre de 1 nm seulement. La figure II.7 montre un exemple d'analyse EDX sur la surface texturée de CGO, qui nous donne la proportion des éléments chimiques présents. En effet, lorsque la matière est bombardée par un faisceau d'électrons énergétiques, elle émet des photons X, c'est ce que nous appelons "la fluorescence des rayons X". Ces photons sont caractéristiques de l'atome excité où l'émission a été générée. L'intensité  $I$  est exprimée généralement en nombre de coups par seconde (cps). Le spectre d'énergie  $I(E)$  ci-dessous représente la répartition des énergies de tous les photons émis. Il caractérise donc la composition de l'échantillon. L'analyse qualitative de ce spectre, qui permet de connaître les éléments présents, consiste à identifier chacun des pics.

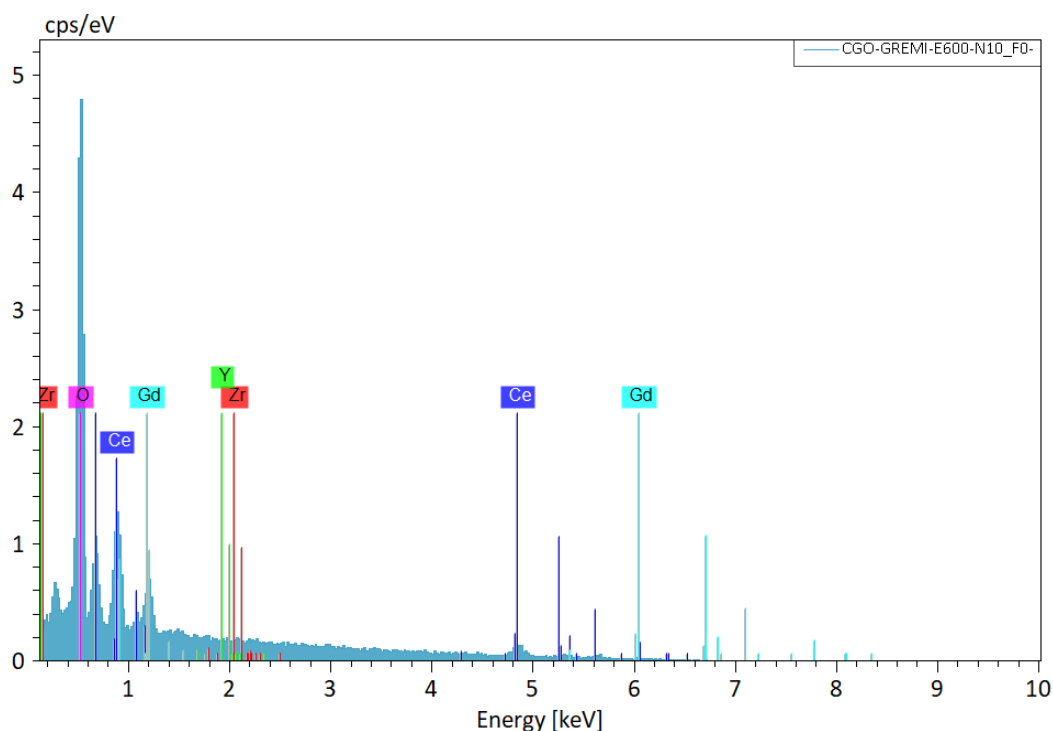


Figure II.7 : Exemple d'analyse chimique EDX à la surface de CGO structurée par un laser picoseconde ( $E = 600 \mu\text{J}$ ,  $N = 10$  tirs).



## II.3.3 Microscopie à force atomique (AFM)

### II.3.3.1 Principe de fonctionnement

L'AFM consiste à parcourir la surface d'un échantillon avec une pointe fine pour obtenir une image en 3 dimensions, grâce à un laser et un système d'asservissement par des capteurs piézoélectriques. C'est une technique puissante et polyvalente pour fournir des informations uniques sur la surface d'une grande diversité de matériaux. Ce microscope à force atomique est formé d'une sonde (ou pointe) attachée à l'extrémité libre d'un cantilever, d'un système de contrôle et d'un système de balayage qui déplace la sonde le long de la surface de l'échantillon. Ensuite, l'interaction entre la pointe et la surface (gradient de forces) est conservée égale à un point de référence en adaptant sans interruption la distance entre la pointe et la surface, nous suivons donc la topographie de la surface.

### II.3.3.2 Appareil de mesure

Dans le cadre de notre travail, les images de la topographie de surface ont été effectuées au sein du GREMI sur l'AFM de la marque Bruker. Il comprend trois modes d'analyse en fonction des types de forces mises en jeu entre la pointe et la surface traitée : le mode contact qui utilise les forces répulsives, le mode non-contact qui repose sur les forces attractives et le mode "tapping" qui consiste un compromis entre les deux modes (comme montré dans la figure ci-dessous).

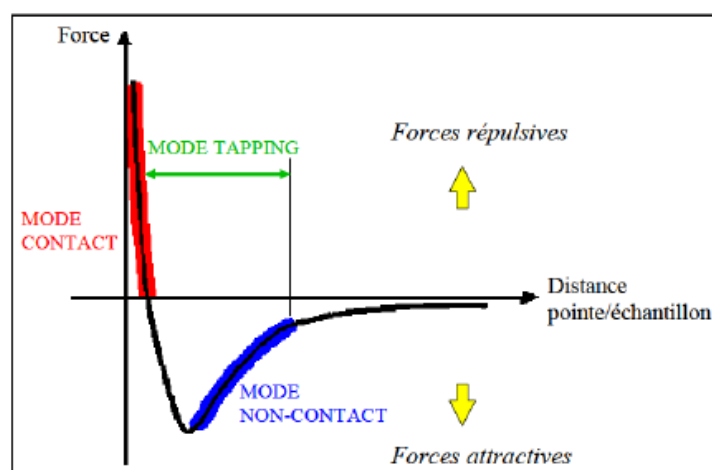


Figure II.8 : Les trois modes d'utilisation de l'AFM.

Parmi les limitations que présente cette technique d'analyse de surface, le temps de mesure qui est relativement long (chaque essai peut dérouler de 10 à 30 min), ainsi que l'usure très rapide de la pointe qui peut affecter l'image.

### II.3.3.3 Informations requises de cette technique

Cette méthode de caractérisation vient d'être complémentaire à ce que nous avons observé au MEB, car elle nous permet de déterminer l'amplitude et la périodicité des nanostructures périodiques (LIPSS) formées sur la surface des matériaux que nous ne pouvons pas déterminer par une image MEB normale.

L'image AFM présentée ci-dessous nous donne une information sur la période spatiale des LIPSS qui est autour de 250 nm (nous pouvons encore tracer une ligne horizontale sur l'image pour voir la variation du profil d'amplitude sur une distance déterminée). De l'autre côté, l'échelle de couleur présentée sur la figure II.9, qui varie entre - 300 et 200 nm, nous indique la valeur maximale de profondeur atteinte par ces LIPSS.

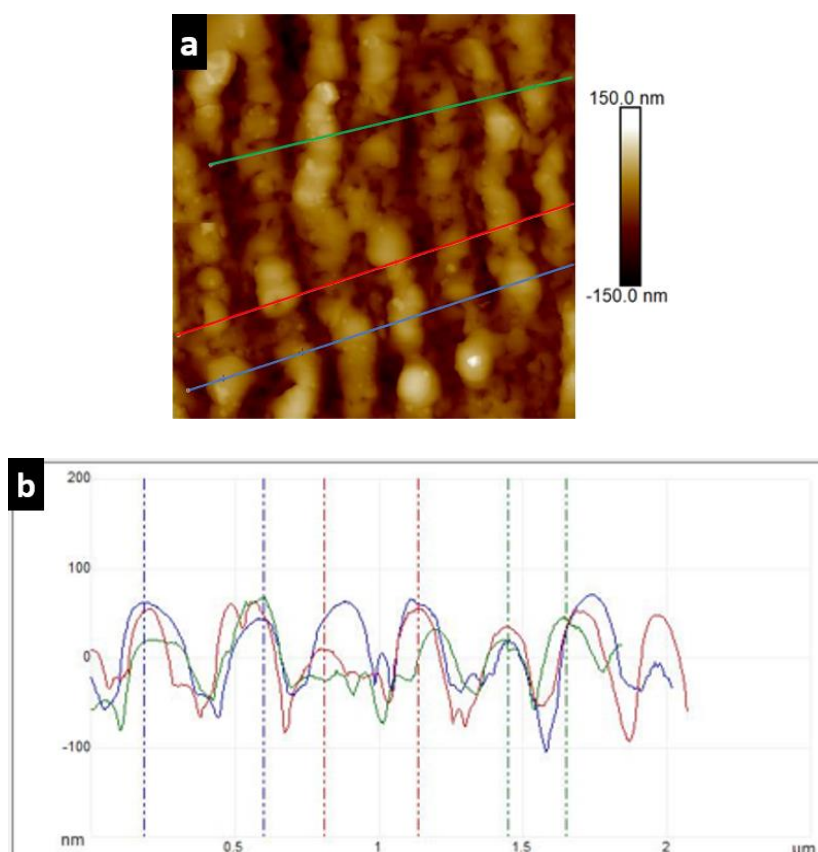


Figure II.9 : (a) Image AFM de la morphologie des nanostructures formées sur la surface de CGO en mode dynamique ( $E = 200 \mu\text{J}$  et  $V = 0,4 \text{ mm/s}$ ) ; et (b) le profil des 3 lignes de mesure montrant les amplitudes des LIPSS formées.

## II.3.4 Diffraction des rayons X (DRX)

### II.3.4.1 Principe de fonctionnement

La diffraction des rayons X sur un matériau cristallin permet d'étudier les phases cristallines (figure II.10). Elle est basée sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes du matériau solide cristallisé. Cette interaction, qui peut être décrite par les équations de Maxwell, est due aux interférences entre les ondes électromagnétiques incidentes et la structure interne du matériau. Les plans cristallographiques dans lesquels sont répartis les atomes, ont la capacité à réfléchir le rayonnement X dans des conditions particulières. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques (distances réticulaires) qui dépendent de la nature du matériau analysé. Selon la loi de " Bragg ", les pics de diffraction X peuvent être déterminés comme suit :

$$2d \times \sin\theta = n\lambda$$

Équation II-4

Où "  $d$  " est la distance inter-réticulaire, "  $\theta$  " est l'angle d'incidence des rayons X, "  $n$  " est un entier et "  $\lambda$  " est la longueur d'onde des rayons X.

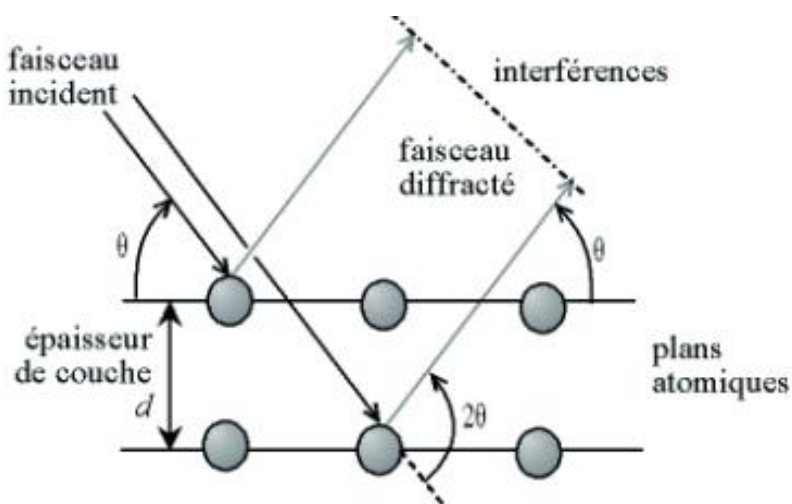


Figure II.10 : Loi de Bragg donnant les directions des interférences constructives [12].

### II.3.4.2 Conditions d'utilisation

Le spectre de diffraction est particulier et unique à une seule phase, même si des phases présentent la même composition chimique. La position des pics et leurs intensités relatives

sont exploitées pour être comparées dans les bases de données, permettant ainsi l'identification de la phase présente.

Il y avait deux modèles de fonctionnements des diffractomètres automatiques selon le montage de Bragg-Brentano :

- **Type  $\theta$ - $\theta$**  : le tube et le détecteur se déplacent en même temps selon un angle  $\theta$  et l'échantillon reste fixe.
- **Type  $\theta$ - $2\theta$**  : le tube reste fixe, l'échantillon et le détecteur se déplacent respectivement d'un angle  $\theta$  et d'un angle  $2\theta$ .

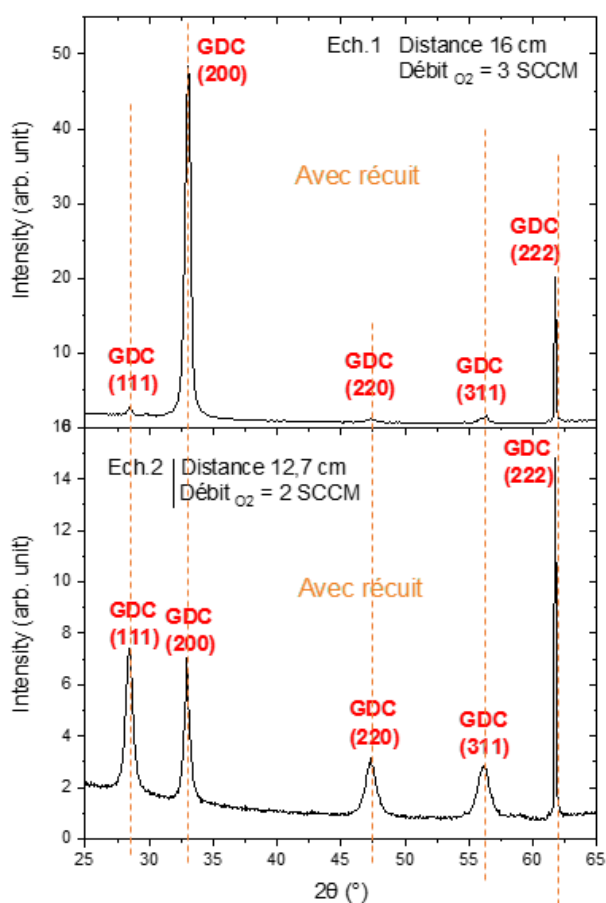


Figure II.11 : Diffractométrie de rayons X sur les couches minces de CGO pour les deux échantillons 1 et 2 (avec recuit à 500 °C).

Des mesures de diffractométrie de rayons X (DRX) ont été réalisées en utilisant la méthode  $\theta$ - $2\theta$ , au sein du laboratoire GREMI sur ces deux échantillons pour montrer les deux orientations préférentielles [200] pour l'échantillon 1 et [111] pour l'échantillon 2, obtenues lors du dépôt de CGO sur YSZ (Figure II.11).

## **II.3.5 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)**

### **II.3.5.1 Principe de fonctionnement**

La spectroscopie XPS permet une analyse de la composition chimique d'un matériau donné. Elle consiste à mesurer le nombre d'électrons émis sous rayonnement X en fonction de leur énergie cinétique qui est reliée à leur énergie de liaison électronique. Les pics obtenus décrivent la configuration électronique et chaque élément et lui est spécifique. Il est donc possible de faire de l'indentification chimique. La position en énergie de chaque pic (niveau d'énergie de chaque électron) dépend de l'environnement chimique de l'atome, permettant d'avoir une information sur les liaisons chimiques entre les éléments présents. Du fait du libre parcours moyen limité des photoélectrons, l'analyse XPS ne concerne que l'extrême surface, environ 2 nm.

### **II.3.5.2 Dispositif expérimental et objectif**

En collaboration avec le laboratoire ICMN d'Orléans, nous avons fait des analyses de spectroscopie XPS sur les couches minces de CGO, en utilisant un analyseur d'énergie multi-technique de type Kratos Axis Ultra DLD. L'XPS a été réalisée sous ultravide (UHV) et les rayons X ont été produits par une anode monochromatique en aluminium (Al K $\alpha$ ) avec une énergie de 1486,6 eV. La source de rayons X était réglée pour délivrer une puissance de 200 W (12 V à 16,5 A). Au cours de l'expérience, la pression à la chambre était d'environ  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Les résultats ont été analysés à l'aide du logiciel CasaXPS. La gamme d'énergie étudiée de 0 eV à 1300 eV, permet de détecter tout élément chimique présent dans l'échantillon. Les mesures XPS permettent également de connaître le degré d'oxydation du cérium et du gadolinium (les ratios des cations Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> et Gd<sup>2+</sup>/Gd<sup>3+</sup>), avant et après structuration pour différentes conditions d'irradiation, ainsi que la proportion Gd/Ce.

## **II.3.6 Spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS)**

### **II.3.6.1 Principe de fonctionnement**

Le RBS consiste à mesurer le nombre et l'énergie d'ions He<sup>2+</sup> (particules alpha) rétrodiffusé suite à une interaction avec le noyau des atomes d'un échantillon. La position des pics dans le spectre obtenu dépend des éléments présents, leur largeur de l'épaisseur sur laquelle il sont présents et leur intensité de leur proportion. Il est possible ainsi de connaître la nature et le profil en concentration des éléments chimiques en fonction de la profondeur en dessous de la

surface. Il est idéal pour déterminer l'épaisseur et la composition de couches minces typiquement dans une gamme de 50 à 500 nm d'épaisseur.

### II.3.6.2 Dispositif et exemple d'utilisation

Les mesures de RBS ont été réalisées au sein du laboratoire CEMHTI (Orléans) en utilisant un faisceau d'ions  $\text{He}^{2+}$  de 2 MeV dans un accélérateur Pelletron (avec un angle de diffusion de  $165^\circ$ ). Les spectres ont été simulés à l'aide du logiciel SIMNRA afin de calculer la composition chimique. Par exemple, Mickan et al. [4] ont fait les analyses RBS pour les deux conditions de dépôt de CGO (12,7 et 16 cm) utilisées dans ce travail afin de déterminer la composition chimique des deux couches et vérifier la composition en oxygène sans et avec recuit (voir la figure II.12). Nous pouvons voir que pour la condition « 12.7 cm » le recuit modifie beaucoup la couche de CGO, permettant de compléter l'oxydation d'un composé qui n'était pas stœchiométrique en oxygène. Par contre dans la condition de dépôt « 16 cm », le recuit n'a aucune influence ce qui montre qu'un composé totalement oxydé est formé durant le dépôt.

Dans notre cas, nous avons comparé les spectres RBS avant et après structuration laser pour voir si l'irradiation avait un effet sur la composition chimique et/ou l'épaisseur de la couche mince de CGO.

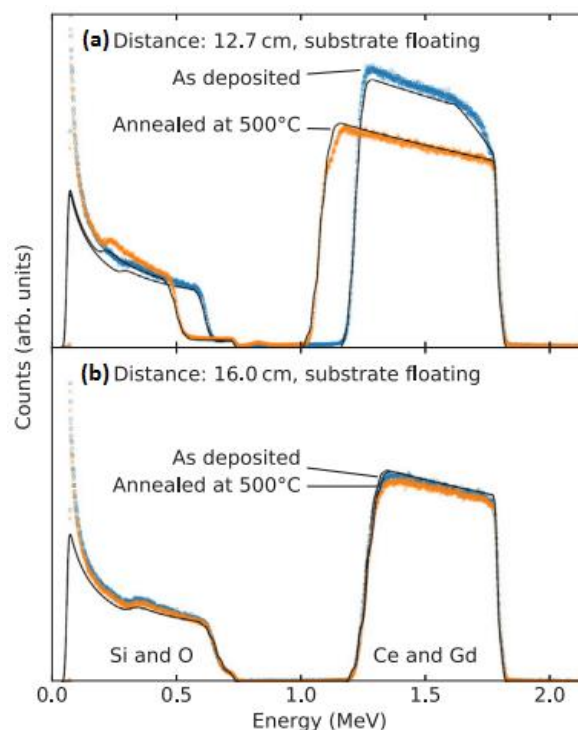


Figure II.12 : Spectres RBS de films CGO avant et après recuit à 500 °C pour des films déposés à une distance de 12,7 cm (a) et des films déposés à une distance de 16,0 cm (b) avec une polarisation variable du substrat. Les lignes noirs montrent les spectres simulés qui ont été ajustés aux données expérimentales [4].

## **Conclusion**

Après avoir défini la technique de pulvérisation cathodique magnétron adoptée pour le dépôt de la couche mince CGO sur le substrat YSZ, nous avons décrit le dispositif expérimental de structuration de surface par laser picoseconde utilisé. Nous avons également présenté les différentes techniques de caractérisation complémentaires de la surface nécessaires pour caractériser nos matériaux. À l'aide du MEB, nous avons pu prendre des images nanométriques de la surface et/ou en section transverse des échantillons, avec la fonction EDX qui vérifie la présence ou non d'un tel élément à la surface. L'AFM nous a permis de déterminer l'amplitude et la périodicité des LIPSS formées sur les surfaces de CGO et YSZ. Le microscope numérique KEYENCE sert à réaliser des assemblages d'images pour déterminer l'évolution des diamètres des motifs laser en fonction du nombre d'impulsion et la fluence appliquée. Ensuite, nous avons utilisé la spectroscopie DRX pour comparer les phases cristallines de deux conditions de dépôt de CGO (12.7 et 16 cm). Des mesures XPS ont été effectuées pour déterminer la composition chimique, le changement du degré d'oxydation de CGO après structuration laser, ainsi que les proportions des cations présents. Et finalement, nous avons réalisé des analyses RBS pour montrer le degré d'ablation sur l'épaisseur de la couche CGO.

## Références

- [1] S. Sonderby et al., « Magnetron sputtered gadolinia-doped ceria diffusion barriers for metal-supported solid oxide fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 267, p. 452-458, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.101.
- [2] Klemenso et al., « High performance metal-supported solid oxide fuel cells with Gd-doped ceria barrier layers », *ELSEVIER, Journal of Power Sources* 196 (2011) 9459–9466, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.014.
- [3] Uhlenbruck et al., « Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O<sub>2</sub>-δ interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells », *ELSEVIER, Thin Solid Films* 515 (2007) 4053–406, doi: 10.1016/j.tsf.2006.10.127.
- [4] M. Mickan, P. Coddet, J. Vulliet, A. Caillard, T. Sauvage, et A.-L. Thomann, « Optimized magnetron sputtering process for the deposition of gadolinia doped ceria layers with controlled structural properties », *Surface and Coatings Technology*, vol. 398, p. 126095, sept. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126095.
- [5] P. Briois, C. Mazataud, S. Fourcade, F. Mauvy, J.-C. Grenier, et A. Billard, « Synthesis and Characterization of Apatite Structure Sputter Deposited Coatings Dedicated to Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n° 12, p. B1479, 2011, doi: 10.1149/2.026112jes.
- [6] C. Y. Ma et al., « La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> electrolyte thin films for IT-SOFC application deposited by a HIPIMS/DC hybrid magnetron sputtering process », *Ionics* (2008) 14:471–476, doi: 10.1007/s11581-008-0239-7.
- [7] P. Plantin et al., « Study of deposition and post-oxidation of d.c. magnetron sputtered W/Fe bilayers », *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 408– 412, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.055.



- [8] A. Mai, V. Haanappel, F. Tietz, et D. Stover, « Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells Part II. Influence of the CGO interlayer », *Solid State Ionics*, vol. 177, n° 19-25, p. 2103-2107, oct. 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2005.12.010.
- [9] J. M. Liu, « Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes », *Opt. Lett.*, vol. 7, n° 5, Art. n° 5, mai 1982, doi: 10.1364/OL.7.000196.
- [10] S. Forget, « Optique des lasers & faisceaux gaussiens Cours, exercices et exemple d'application », Laboratoire de Physique des Lasers Université Paris Nord/13, [http://www-lpl.univ-paris13.fr/pon/lumen/documents/Optique%20des%20lasers\\_et%20faisceaux%20gaussiens](http://www-lpl.univ-paris13.fr/pon/lumen/documents/Optique%20des%20lasers_et%20faisceaux%20gaussiens).
- [11] Keyence, « The 4th generation of our VHX digital microscope. Digital microscope VHX-5000 quick guide », [https://sernia.ru/upload/pdf\\_files/VHX-5000\\_Digest\\_C\\_611851\\_GB\\_1044-1](https://sernia.ru/upload/pdf_files/VHX-5000_Digest_C_611851_GB_1044-1).
- [12] F. Serna, J. Lagneau, J-M. Carpentier, « La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques », Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, <http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166%20serna>.



---

### III. Analyse de la formation des LIPSS sur CGO en mode statique

---

#### *Preamble*

L'interaction entre un faisceau laser de courte durée d'impulsion avec les matériaux céramiques de type oxyde complexe sous forme de couches minces, a été peu étudiée sachant qu'une telle étude présenterait plusieurs défis, au vu de la complexité structurale de ces matériaux, leur fragilité mécanique ainsi que du risque de leur décomposition chimique sous irradiation laser. Cependant, tel que présenté précédemment dans cette thèse, il y a un intérêt technologique réel pour la structuration de surface de tels matériaux par des faisceaux laser

permettant ainsi de favoriser l'adhérence perdue de la couche intermédiaire de CGO, surtout au voisinage de l'électrode à oxygène, que nous avons rencontré une fois la cellule SOEC mise en fonctionnement, en augmentant la rugosité (désignée par la formation des LIPSS) et d'accroître en même temps la surface spécifique d'échange des ions  $O^{2-}$  entre l'électrolyte et l'électrode. Ainsi, dans ce chapitre, nous allons présenter une étude fondamentale de l'irradiation sous mode statique par un laser picoseconde à 355 nm de films minces de CGO déposés par pulvérisation magnétron sur un substrat YSZ. En faisant varier les paramètres d'irradiation du faisceau laser (fluence, nombre d'impulsions), nous avons réussi à déterminer les conditions expérimentales permettant d'obtenir des LIPSS tout en délimitant les régimes de dommage ou d'ablation de la couche mince. Des interprétations des différents processus physiques ayant lieu sont aussi proposées.

### III.1 Approche expérimentale pour la texturation du CGO en mode statique

L'approche expérimentale pour la structuration de surface est présentée dans la figure III.1 et consiste tout d'abord à déposer une couche mince de CGO d'épaisseur environ 700 nm sur le substrat YSZ par la pulvérisation réactive du plasma. Ensuite, la surface de CGO est irradiée par un faisceau laser pulsé picoseconde (42 ps) à une longueur d'onde 355 nm en mode statique afin de déterminer le domaine de formation des LIPSS.

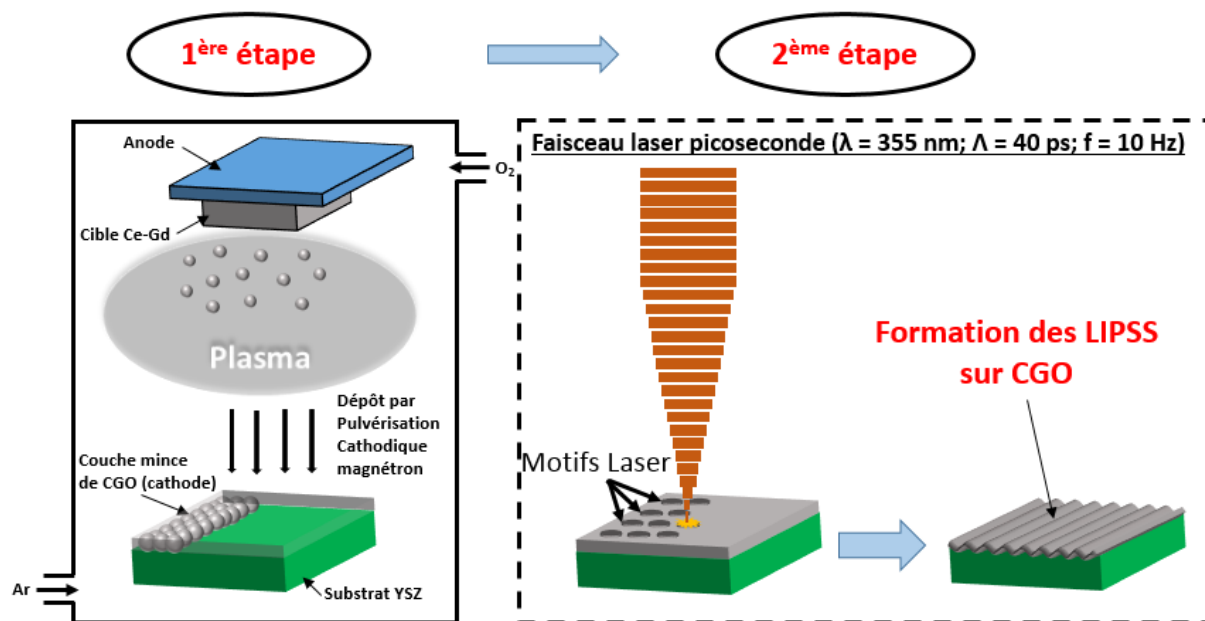


Figure III.1 : Schéma de l'approche expérimentale pour texturer CGO en mode statique.

Avant d'entamer les manipulations expérimentales visant à texturer le CGO, il faudrait noter certains phénomènes :

- Nous devons appliquer premièrement des énergies laser modérées pour éviter le décollement de la couche mince de CGO et par suite son ablation complète.
- Contrairement aux matériaux massifs (en volume), la dose énergétique emmagasinée dans la couche peut jouer un rôle très important pour créer des changements de surface.
- Vu que la structuration laser est effectuée à l'air ambiant, il faut noter que le seuil d'ablation est deux à trois fois plus faibles que celle dans le vide. En utilisant un laser de 12 ps et  $f = 4,1$  MHz, Gamali et al. [1] ont trouvé que le seuil d'ablation a augmenté deux fois dans le vide que dans l'air. En effet, la présence d'une atmosphère gazeuse (l'air) active l'évaporation thermique qui était négligeable dans le vide.
- Il est connu par les expériences avec les matériaux diélectriques (Comme le CGO) que la surface irradiée avec des impulsions multiples d'un laser à haute puissance pourrait être endommagée à des énergies d'impulsions plus petites du seuil d'ablation pour un seul tir [2].
- Les mécanismes de diffusion des ondes thermiques et fluidiques sont moins confinés pour un diamètre de spot laser plus large (comme celle dans notre cas :  $D = w_0 = 550$   $\mu\text{m}$ ).

Ainsi, la détermination de la fluence seuil d'ablation est une étape primordiale au processus de structuration de surface.

### **III.1.1 Méthode de Liu pour la détermination de la fluence seuil d'ablation**

La formation de LIPSS a lieu généralement dans un intervalle de fluence laser proche du seuil d'endommagement et légèrement inférieure au seuil d'ablation du matériau [3]. Afin de déterminer la valeur de cette fluence seuil, nous avons utilisé la méthode de Liu [4], qui consiste à tracer l'évolution du carré de diamètre de spot laser en fonction de l'énergie laser appliquée  $E$  pour différents nombres d'impulsions  $N$  (chaque courbe correspond à une valeur

de N constante). Le diamètre du faisceau laser est déterminé à l'aide du microscope optique numérique (KEYENCE). Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans la Figure III.2.

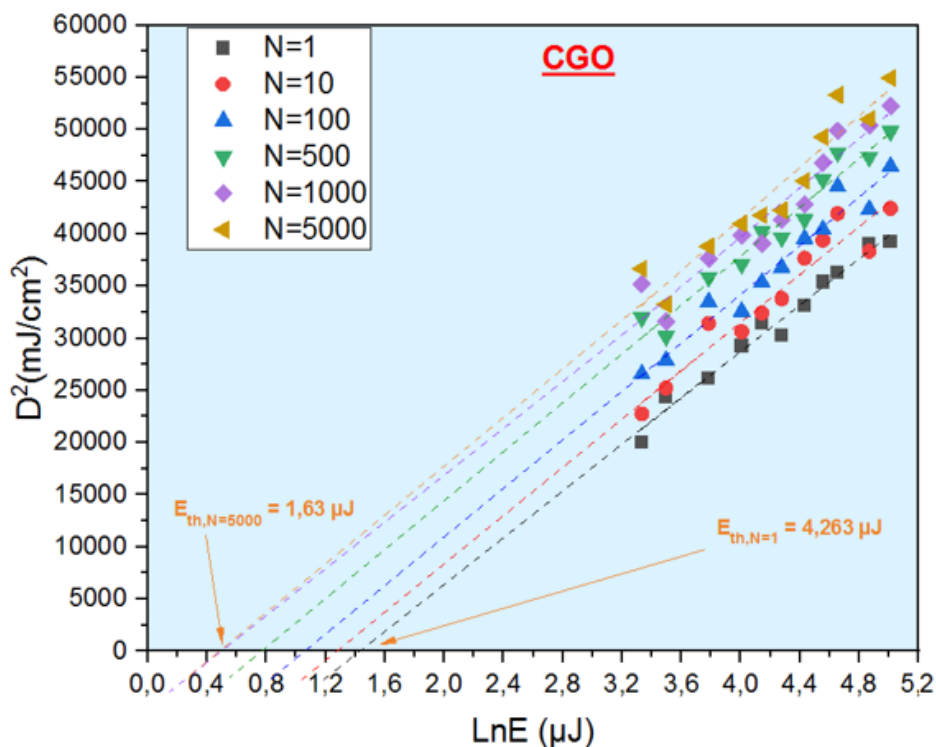


Figure III.2 : Evolution du diamètre de l'impact laser sur la surface de CGO en fonction de l'énergie laser appliquée pour les nombre de tirs N allant de 1 à 5000 en mode statique.

Il est clair, quel que soit la valeur de N, le diamètre de l'impact laser décroît sur la surface avec la réduction de l'énergie du faisceau laser, et en extrapolant les courbes jusqu'à une valeur de zéro du diamètre, nous obtenons la fluence du seuil d'ablation,  $F_{th}$ , pour chaque valeur de N, tel que présenté dans la figure III.3. Par exemple, cette courbe, communément appelée « courbe d'incubation », montre bien la décroissance de la fluence seuil avec le nombre d'impulsion laser, ceci résultant d'un effet d'accumulation du nombre de tirs dans un même endroit sur la surface de l'échantillon irradié. Ce phénomène appelé "effet d'incubation" est décrit par un modèle généralisé sur l'incubation introduit par Lenzner [5] qui permet de calculer une fluence seuil limite  $F_{th}(\infty)$  égale à 11 mJ/cm<sup>2</sup>, représentant la valeur minimale atteinte après un très grand nombre de tirs. Au-delà de cette valeur, le diamètre du motif laser reste constant même si nous continuons à augmenter la fluence et le nombre de tirs, et par conséquent la matière de CGO sera éjectée en profondeur pour créer des trous à la surface. L'application du modèle généralisé de Lenzner permet d'estimer une augmentation de 12.9 % du coefficient d'absorption ' $\alpha$ ' de la couche mince de CGO après l'irradiation laser, par rapport à sa valeur

initiale  $\alpha_0$ , avec une efficacité impulsioneuse d'amélioration ' $\beta$ ' de  $34,62 \text{ cm}^2/\text{J}$ . Ainsi l'efficacité de modification de l'énergie d'ablation critique pour chaque tir laser est estimée à  $\gamma = 0,14 \text{ cm}^2/\text{J}$ . Le graphe montre une particularité sous forme de bosse au voisinage de  $N \approx 300$  tirs, ce qui indique la présence de deux facteurs (absorption et énergie critique) contribuant dans le processus d'incubation. Ce phénomène est prévu surtout lorsque  $\beta > \gamma$ .

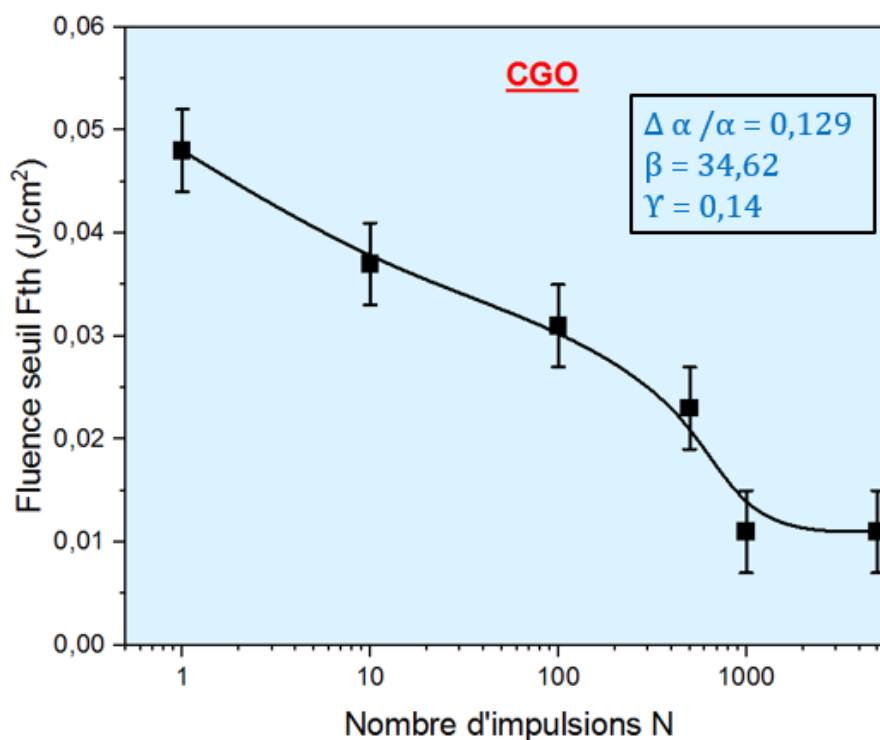


Figure III.3 : La courbe d'incubation de CGO.

Selon Sun et al. [5], cela peut être expliqué par un changement d'absorption induit par le faisceau laser qui domine à des valeurs de N faibles ( $N < 300$ ), suivie par un changement au niveau de l'énergie de dissociation de liaison entre le cérium (Ce) et le gadolinium (Gd) prépondérant à  $N > 300$ .

### III.1.2 Etude de l'irradiation du CGO en mode statique

La figure III.4 montre une image MEB de la surface d'un film CGO irradié en mode statique avec 10 impulsions laser à une fluence de  $125 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  et une taille de spot laser proche de  $500 \mu\text{m}$ . L'observation attentive de cette image nous permet de délimiter des régions montrant des effets différents de l'irradiation sur la couche mince de CGO. Tout d'abord, la surface non traitée du film présente les joints de grains de la couche poly-cristalline d'YSZ (grains de taille micrométrique) recouverte par le CGO. La région d'impact du laser est de forme

approximativement circulaire, avec un diamètre  $w_0 \approx 500 \mu\text{m}$ . Nous pouvons distinguer au sein de cette région, deux zones concentriques presque circulaires qui ont été délimitées par deux cercles blancs tracés sur la figure.

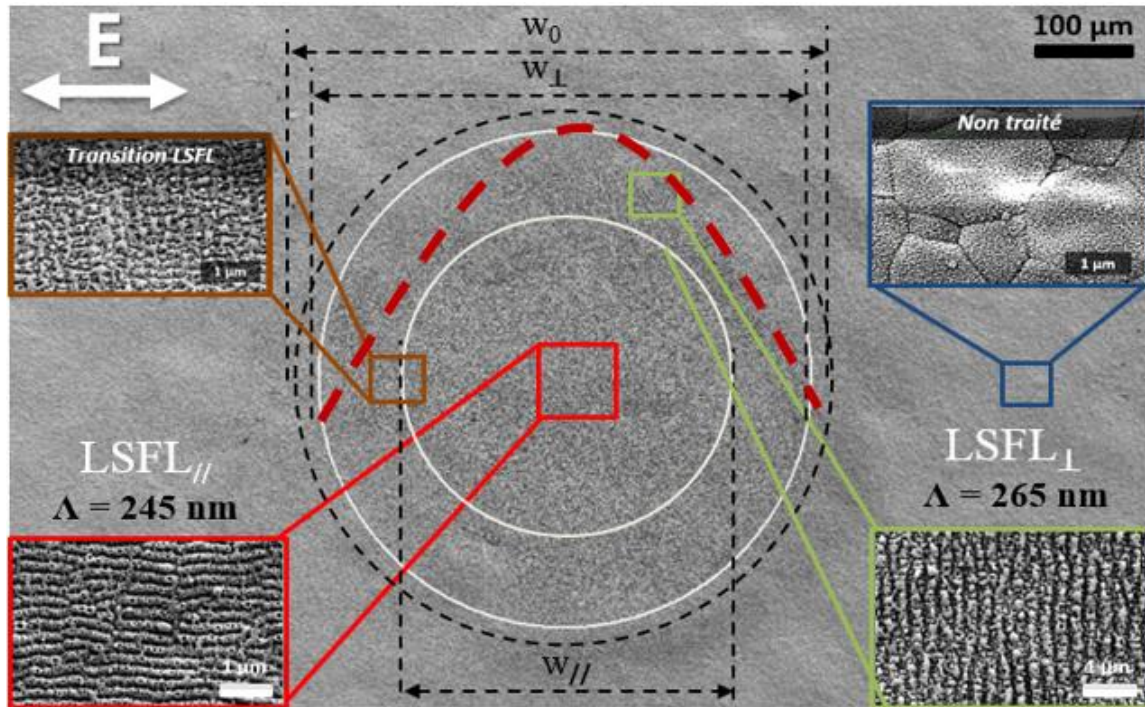


Figure III.4 : Image MEB montrant l'impact du faisceau laser sur le film CGO, pour  $F = 125 \text{ mJ/cm}^2$  et  $N = 10$  impulsions. Les encadrés montrent deux motifs LIPSS différents ( $\text{LSFL}_{//}$  et  $\text{LSFL}_{\perp}$ ), qui ont des périodes spatiales différentes et des directions différentes par rapport à la polarisation du laser indiquée par E sur la figure. Les régions présentant les différents types de LIPSS sont indiquées par les cercles concentriques blancs. L'image de l'échantillon non traité est également représentée sur la figure.  $w_0$  est la taille du spot,  $w$  est le diamètre de seuil du LSFL et  $w_{//}$  est le diamètre de seuil du  $\text{LSFL}_{//}$ .

Dans la région centrale du spot, la zone correspondant à la fluence locale la plus élevée (sachant que le faisceau laser a un profil gaussien indiqué par le trait pointillé en rouge), des LIPSS orientées parallèlement à la polarisation du faisceau laser E avec une période spatiale d'environ  $\Lambda_{\text{LSFL}_{//}} \approx 245 \pm 10 \text{ nm}$  sont observées, tel que confirmé par l'image MEB à haute-résolution correspondante (carré rouge). Plus loin du centre du spot laser, notamment dans la zone délimitée par un carré vert, des LIPSS ayant une orientation perpendiculaire à la polarisation du faisceau laser sont observés. Ces derniers sont formés à une densité d'énergie accumulée plus faible par rapport au centre et ont une période spatiale de  $\Lambda_{\text{LSFL}_{\perp}} \approx 265 \pm 10 \text{ nm}$ . Dans les deux cas, la période des LIPSS est inférieure à la longueur d'onde du laser ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ), et ainsi ils sont dénommés respectivement  $\text{LSFL}_{//}$  et  $\text{LSFL}_{\perp}$ . Il est intéressant de noter également la zone de transition entre les  $\text{LSFL}_{//}$  et  $\text{LSFL}_{\perp}$  indiquée par le carré marron sur la figure qui représente des structures sous forme de nano-squares. A ce stade-là, et vu le rôle



primordial que la fluence locale joue dans la formation de LIPSS parallèles ou perpendiculaires à la polarisation du faisceau, il est nécessaire de déterminer la taille du spot laser en fonction de la fluence laser. Ceci est présenté sur la figure III.5, où nous observons que le diamètre du spot laser,  $w_0$ , (tel que mesuré par MEB) augmente d'une façon quasi-linéaire de 450 à 530  $\mu\text{m}$ , lorsque la fluence laser est variée de 60 à 125  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

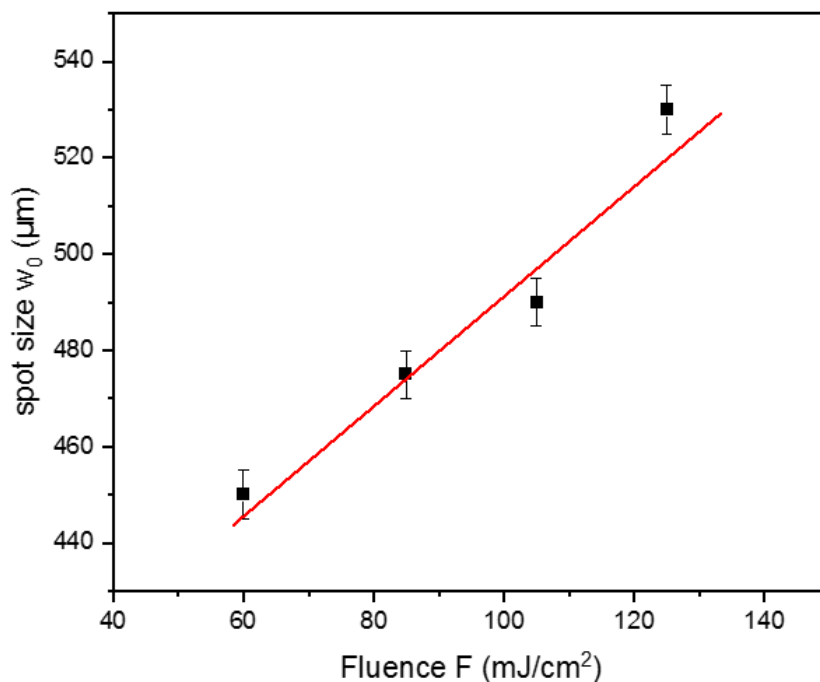


Figure III.5 : Variation du diamètre de l'impact laser  $w_0$  en fonction de la fluence  $F$  pour  $N = 10$  impulsions, mesurée par MEB. La ligne continue est un indicateur visuel.

Une telle évolution du diamètre du spot laser sur la surface avec la fluence est caractéristique d'un effet d'incubation tel que proposé par Sun et al. [5] où le phénomène est régi par deux mécanismes physiques principaux : (i) une augmentation du coefficient d'absorption due probablement aux LIPSS qui apparaissent à la surface du matériau, et/ou (ii) une réduction de la fluence d'ablation critique due à des défauts ou nano-fissures induits par le laser.

Une analyse plus détaillée de la formation des LIPSS à différentes fluences laser nous a permis de constater une dépendance de la période spatiale des LIPSS en fonction de la fluence laser, comme le montre la figure III.6 pour les deux types de LIPSS ( $\perp$  et  $//$ ). En effet, cette figure montre que les périodes spatiales pour chaque type se rapprochent l'une de l'autre avec l'augmentation de la fluence de 60  $\text{mJ}$  à 125  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Dans cette gamme de fluence, la

période des LIPSS parallèles (perpendiculaires) augmente (diminue) de 220 (300) à 245 (265) nm, respectivement.

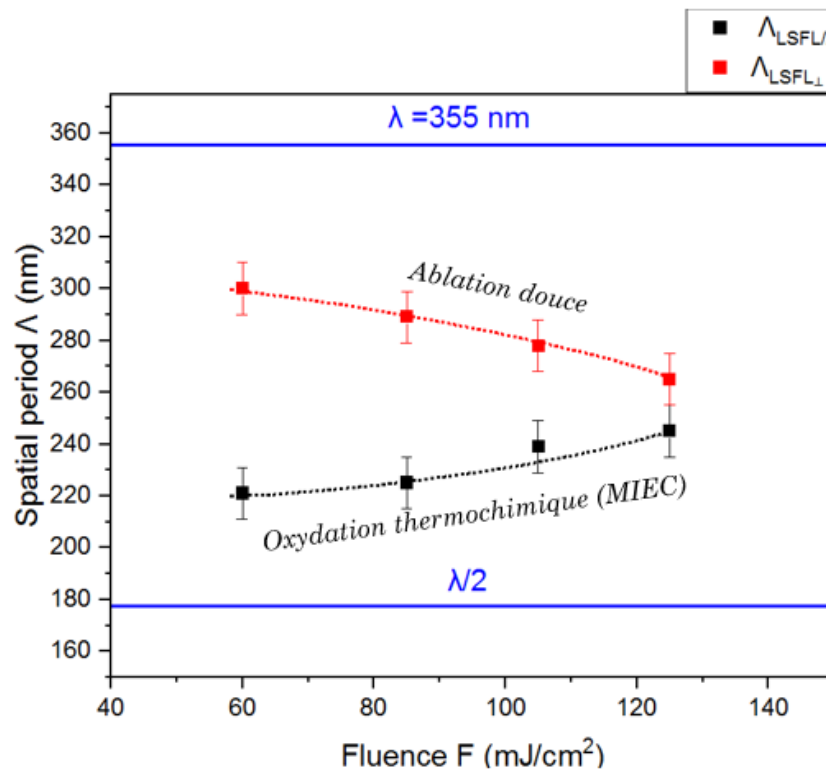


Figure III.6 : Evolution de la période spatiale des LIPSS parallèles ( $\Lambda_{LSFL//}$ ) et perpendiculaires ( $\Lambda_{LSFL\perp}$ ) en fonction de la fluence laser  $F$  dans le cas d'une irradiation en mode statique avec 10 tirs.

Les valeurs des périodes spatiales varient donc de  $0,6\lambda$  à  $0,85\lambda$ , et celles-ci dépendent de l'indice de réfraction «  $n$  » du matériau irradié. Ce résultat contribue également à confirmer la corrélation entre le degré d'oxydation, l'expansion chimique et donc les changements de propriétés optiques. Grâce aux travaux rapportés par Dostovalov et al. [6], la diminution de la période spatiale des  $LSFL_{\perp}$  en fonction de la fluence est liée au processus d'ablation « douce », ou autrement dit à la réduction de l'épaisseur du film par rapport à la surface vierge non traitée de CGO, tandis que la légère augmentation de la période des  $LSFL_{//}$  peut être attribuée au phénomène d'expansion thermochimique, due à une augmentation du coefficient non-stœchiométrique de l'oxygène «  $\delta$  » dans la formule moléculaire de CGO ( $Ce_xGd_{1-x}O_{2-\delta}$ ), suivi d'une ré-oxydation plus intense qui se produit très rapidement après l'irradiation laser. Dans ce cas, CGO passe par un état de matière transitoire à caractère métallique, qui représente une conduction ionique et électronique mixte (MIEC) dépendante fortement de la température atteinte à la surface [17].

*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser  
picoseconde*

Suite à ces résultats, nous avons entamé une étude paramétrique de l'interaction du laser avec les couches minces de CGO. L'analyse par imagerie MEB est ainsi présentée dans la figure III.7 pour des couches minces de CGO irradiées avec différentes valeurs de la fluence et du nombre d'impulsions.

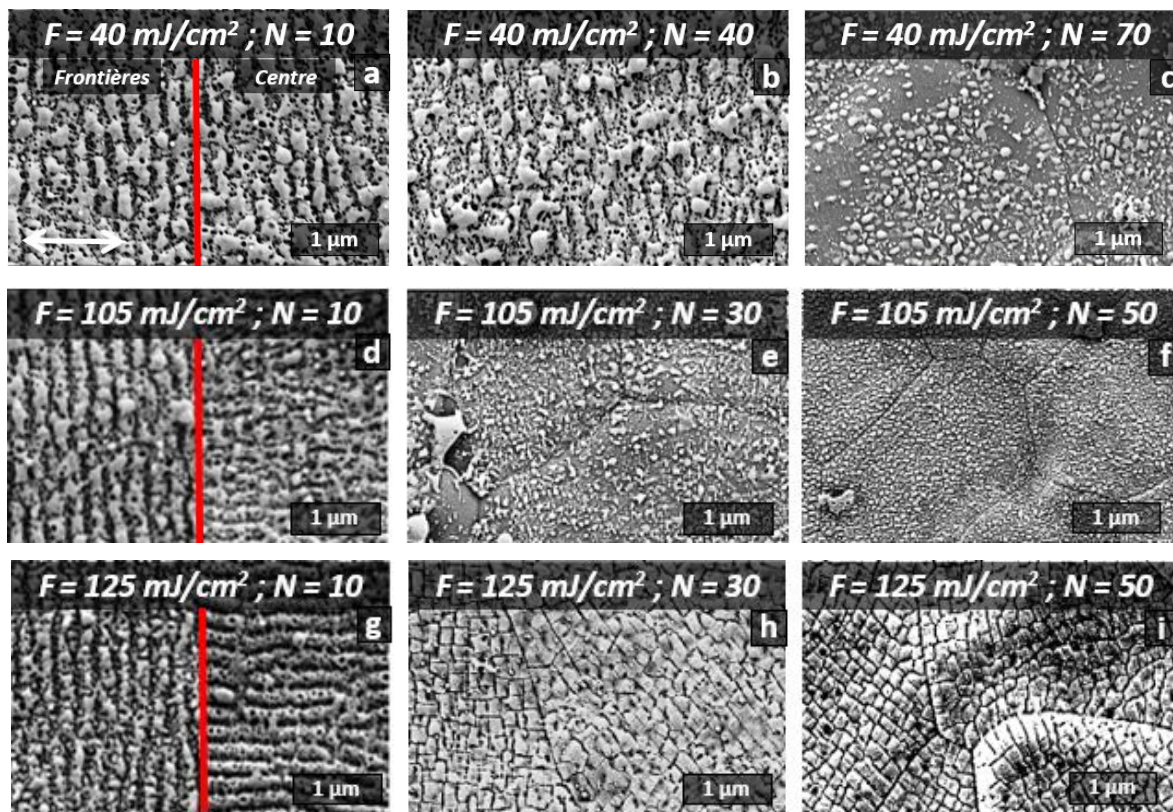


Figure III.7 : Images MEB de la surface des films CGO irradiés en mode statique pour différentes fluences et impulsions laser (a - i). Horizontalement, la fluence laser est fixée et le nombre d'impulsions laser est augmenté de 10 à 40 puis 50 ou 70. Verticalement, la fluence laser est augmentée de 40 à 125 mJ/cm<sup>2</sup>. Pour (a), (d) et (g) les images à droite (gauche) ont été prises au centre (limite) du spot laser. La polarisation du spot laser est représentée par la flèche blanche.

La figure III.7 présente ainsi des images MEB de la surface de CGO/YSZ pour des échantillons irradiés à des fluences laser comprises entre 40 et 125 mJ/cm<sup>2</sup>, et des nombres de tirs allant de 10 à 70 impulsions. Différentes morphologies de surface sont observées en fonction de la dose énergétique appliquée tel que décrit ci-dessous.

En effet, à la plus faible fluence, soit 40 mJ/cm<sup>2</sup>, et indépendamment de la région observée, des LIPSS perpendiculaires à la polarisation du faisceau laser sont obtenus partout sur le motif laser à N = 10 tirs (figure III.7.a). Dans ce cas, seul le processus d'ablation domine pour la formation des LIPSS. En augmentant le nombre d'impulsions jusqu'à 40, des LSFL

perpendiculaires (Figure III.7.b) sont également observés, mais d'une façon moins uniforme. L'augmentation additionnelle du nombre d'impulsions jusqu'à 70 (figure III.7.c) mène à la disparition des motifs LIPSS, une conséquence possible de l'ablation et de re-dépôt des particules ablatées de CGO. Pour des valeurs de fluence laser de 105 et 125 mJ/cm<sup>2</sup>, et pour un nombre d'impulsions N=10, des LIPSS parallèles et perpendiculaires sont détectées, comme les montrent les figures III.7.d et III.7.g, pour lesquelles les images MEB ont été prises à différents endroits de la zone irradiée (séparées par la ligne rouge). Comme indiqué précédemment, les LSFL<sub>⊥</sub> ont été obtenus près des bords du spot laser, tandis que les LSFL<sub>//</sub> apparaissent au centre. L'irradiation statique avec 30 impulsions à 105 mJ/cm<sup>2</sup> entraîne la destruction des LIPSS (figure III.7.e), et cet effet devient plus prononcé après 50 tirs (figure III.7.f), où les joints de grains cristallins de l'YSZ sous-jacent deviennent visibles, confirmant ainsi l'ablation de la couche de CGO. Il est intéressant de noter que la disparition des LIPSS se produit à un nombre plus faible d'impulsions avec l'augmentation de la fluence laser, c'est-à-dire après 30 tirs laser à 105 mJ/cm<sup>2</sup> au lieu de 70 tirs pour une fluence de 40 mJ/cm<sup>2</sup>. À une fluence encore plus élevée, soit 125 mJ/cm<sup>2</sup>, et au bout de 30 à 50 impulsions, la couche mince de CGO semble être presque complètement ablatée et s'accompagne d'une structuration du substrat YSZ en formes carrées, phénomène qui sera discuté dans un chapitre suivant.

### **III.1.3 Analyse EDX de la surface de CGO en mode statique**

Suite à l'étude de l'effet d'irradiation laser sur la morphologie de la surface de la couche mince, il est nécessaire de déterminer la modification au niveau de la composition chimique, notamment dans le cas de matériaux de type oxyde complexe tel que le CGO. À cette fin, des spectres EDX (Energy Dispersive X-ray) typiques sont reportés dans la Figure III.8 pour certains des échantillons de la figure III.7. Les signaux EDX de la couche vierge (Figure III.8.a) et d'un film irradié avec 40 impulsions à 40 mJ/cm<sup>2</sup> qui montre la formation de LIPSS (Figure III.8.b), indiquent une présence similaire des éléments chimiques (Ce, Gd et O) sans l'apparition d'aucun signal émanant du substrat YSZ sous-jacent. Cela confirme que les motifs LIPSS formés conservent, dans la limite de précision de l'EDX, la même composition chimique que le matériau de départ. Avec la disparition des LIPSS à plus haut nombre d'impulsions (N = 70, Figure III.8.c), nous détectons un large pic correspondant à l'yttrium (Y) et le zirconium (Zr) (les signaux de ces deux éléments sont difficilement distinguables à cause de leurs masses atomiques assez proches, 89 et 91 unités atomiques) avec les signaux EDX correspondants au cérium (Ce) et au gadolinium (Gd). Ceci confirme l'ablation du film de CGO (et une ré-

déposition partielle de particules ablatées) tel que suggéré par l'image MEB correspondant à ces conditions d'irradiation (Figure III.7.c).

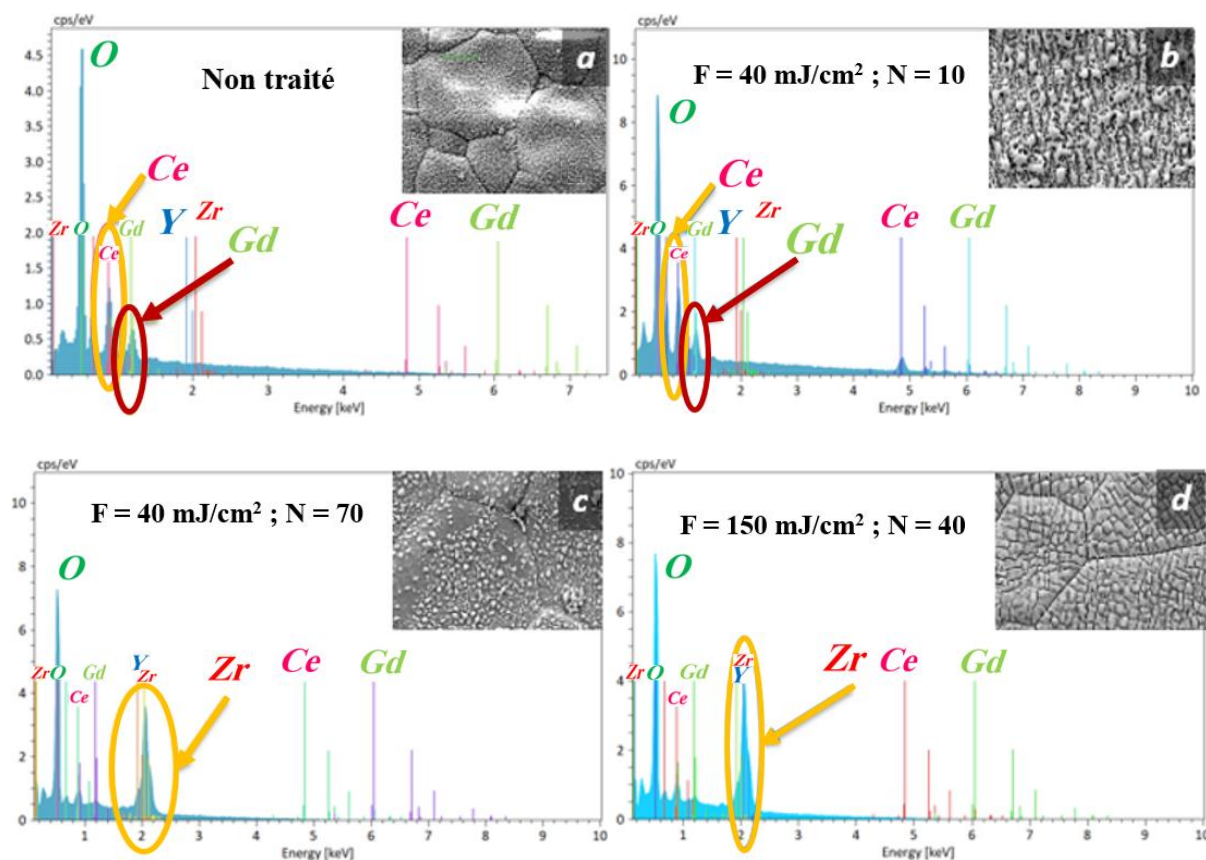


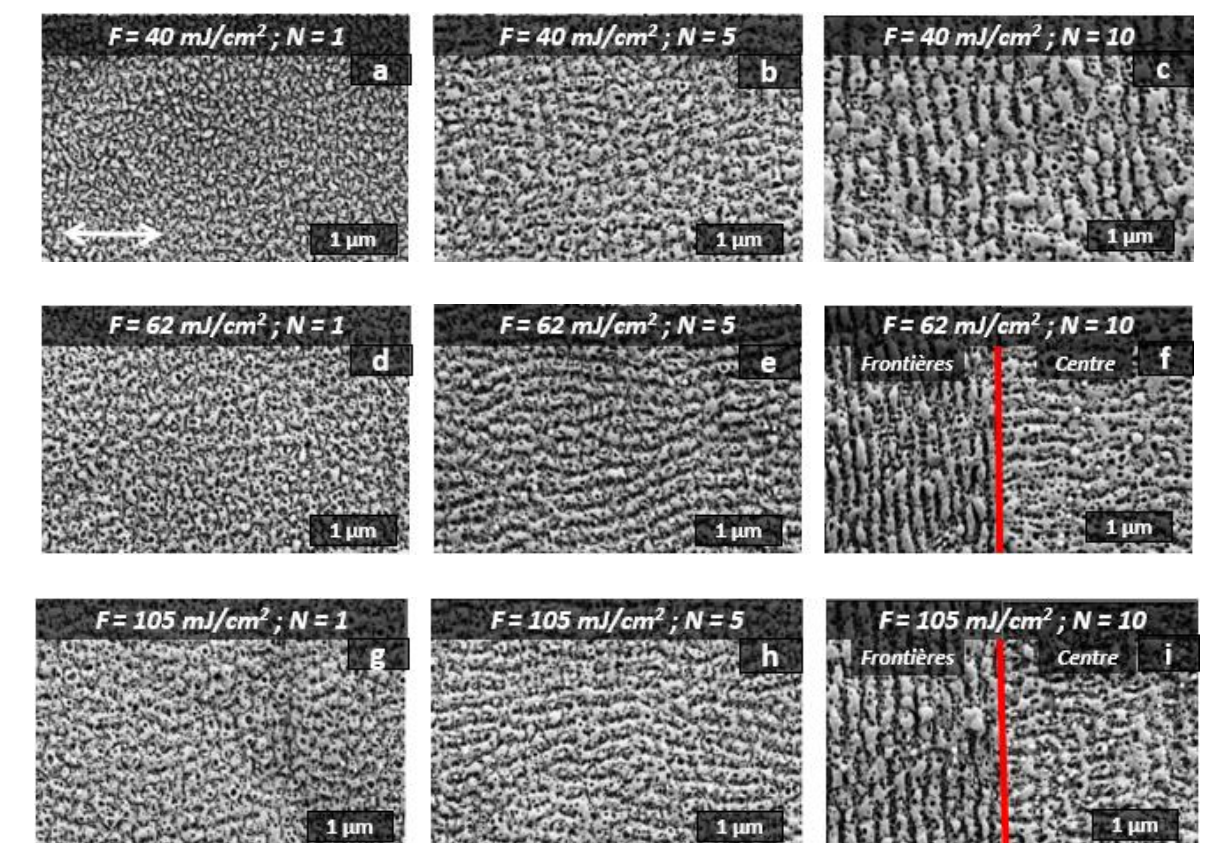
Figure III.8 : Analyse par spectroscopie EDX correspondant à quelques images MEB en mode statique de la figure III.5 montrant : la présence de CGO (a, b) ; son ablation (c) et la structuration du substrat YSZ (d).

Avec une augmentation additionnelle de la fluence laser (150 mJ/cm<sup>2</sup>) et pour un nombre d'impulsions N = 40, le signal EDX du pic Y/Zr est dominant alors que le signal des atomes Ce/Gd devient beaucoup plus faible, témoignant ainsi d'une ablation plus efficace du CGO à cette fluence. Cela confirme que les motifs de forme carrée observés dans l'encart de la Figure III.8.d sont attribués à la structuration de la surface du substrat YSZ par le faisceau laser (bien que certaines traces des films CGO puissent persister). Ces motifs sont assez similaires à ceux obtenus à 125 mJ/cm<sup>2</sup> pour N = 30 et 50, Figure III.7.h et i, et confirment l'ablation presque complète du film CGO.

### III.1.4 Etude de l'interaction laser CGO à faible nombre d'impulsions

Dans cette section, nous s'intéressons à l'évolution de la morphologie des structures LSFL sur la surface de CGO en fonction de la fluence laser par un faible nombre d'impulsions. Il s'agit de comprendre les mécanismes initiaux dans ce cas de structuration de surface. Ainsi, la figure III.9 montre les images MEB de la surface de CGO irradiées à des fluences de 40 et 125 mJ/cm<sup>2</sup> pour N = 1, 5 et 10 tirs.

Les structures périodiques de type LSFL// commencent à s'organiser pour un seul tir laser à partir de la fluence  $F = 105 \text{ mJ/cm}^2$ , comme illustré dans la figure III.9.g, contrairement aux fluences plus faibles de  $F = 40$  et  $62 \text{ mJ/cm}^2$ , représentées respectivement dans les figures III.9.a et III.9.d, sur lesquelles nous observons seulement une structuration de surface sans toutefois engendrer des LIPSS alignés et orientés. Pour  $N = 5$  tirs, la formation de LIPSS (essentiellement parallèles avec une certaine forme ondulatoire) est évidente à  $62 \text{ mJ/cm}^2$  et au-delà, ce qui indique, en comparant aux effets observés pour  $N = 1$ , que la formation de LIPSS devient plus marquée avec l'augmentation du nombre d'impulsions, et donc avec la dose énergétique absorbée par la surface.



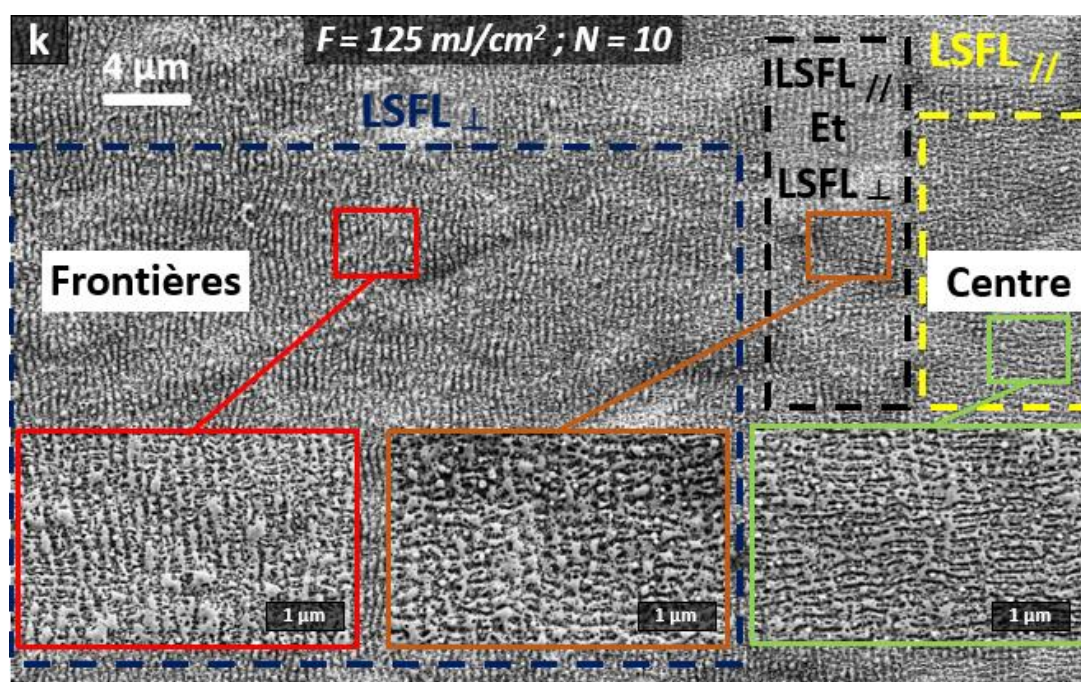
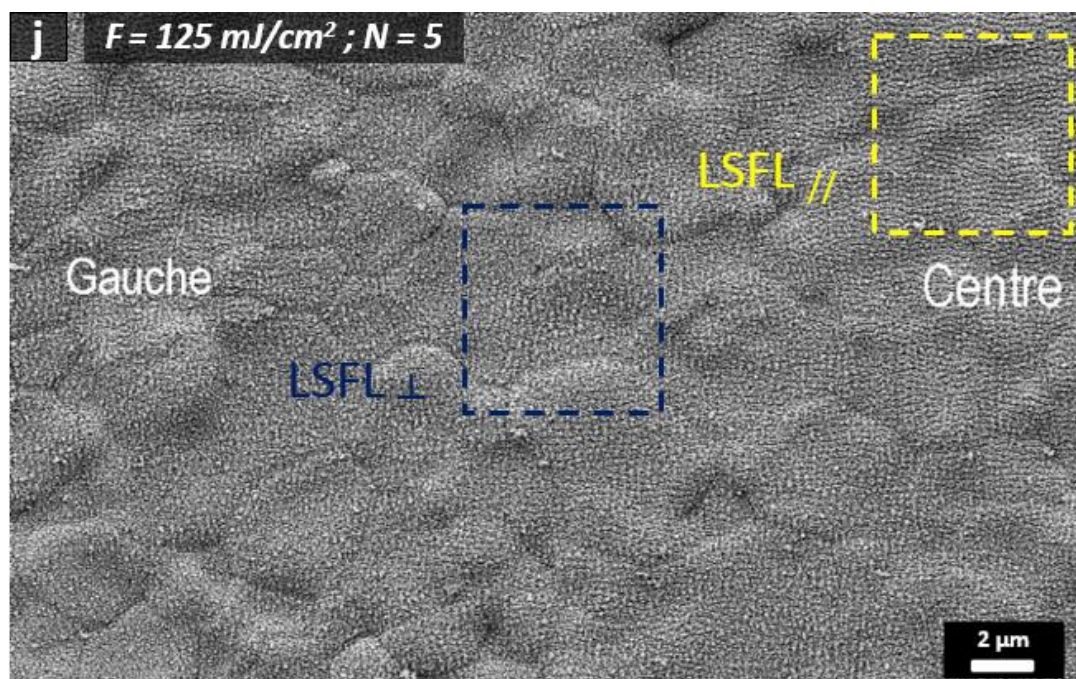


Figure III.9 : Images MEB montrant l'évolution des LSFLS en mode statique entre 1 à 10 impulsions laser pour :  $F = 40 \text{ mJ/cm}^2$  (a, b, c);  $F = 62 \text{ mJ/cm}^2$  (d, e, f);  $F = 105 \text{ mJ/cm}^2$  (g, h, i) et  $F = 125 \text{ mJ/cm}^2$  (j, k).

Pour  $N = 10$  tirs, les images sont similaires à celles présentées auparavant et nous notons donc la formation de LIPSS perpendiculaires à faible fluence ( $40 \text{ mJ/cm}^2$ ) et des LIPSS perpendiculaires et parallèles simultanément pour  $62$  et  $105 \text{ mJ/cm}^2$ .

En opérant à plus haute fluence, notamment  $F = 125 \text{ mJ/cm}^2$  (voir figures III.9.j et k), et avec l'augmentation de  $N = 5$  à  $10$  impulsions, les zones de formation de  $\text{LSFL}_{//}$  deviennent dominantes comparée à la zone de formation de  $\text{LSFL}_{\perp}$  due à l'augmentation de la

température de surface qui résulte de l'accumulation d'un nombre plus élevé d'impulsions. Cette tendance sera vérifiée plus tard dans la section des simulations numérique d'un modèle à une température. La figure III.9.k montre des images MEB visualisées à grande échelle des trois zones de formation des LIPSS, des zones  $LSFL_{\perp}$ , des zones  $LSFL_{//}$  ainsi qu'une zone de transition en nano-squares.

### III.1.5 Transition entre LIPSS et ablation de CGO en mode statique

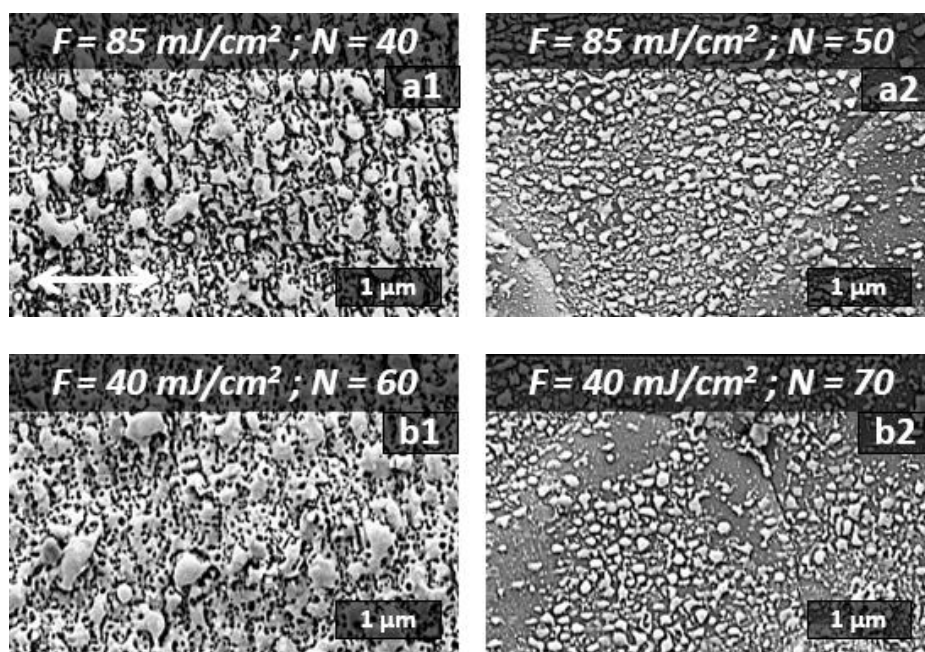


Figure III.10 : Transition des LIPSS (a1, b1) à l'ablation de CGO (a2, b2) en mode statique.

Pour confirmer cette tendance, nous avons pris des images MEB pour les conditions où nous obtenons des LIPSS, en les comparant à d'autres images directement après la disparition des structures périodiques par l'ablation du matériau CGO.

Par exemple, nous avons remarqué que la fluence  $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$ , pour laquelle la transition LIPSS - Ablation (LAT : LIPSS Ablation Transition) s'est produite pour  $N = 50$ , a diminué pour devenir  $F = 40 \text{ mJ/cm}^2$  pour  $N = 70$ . Autrement dit, le seuil d'ablation de CGO a décré avec l'augmentation du nombre d'impulsion  $N$ . Nous pouvons résumer dans le tableau ci-dessous les différentes valeurs de transition  $N_{LAT}$  pour chaque fluence du faisceau laser. Nous



remarquons que la fluence seuil d'ablation  $F_{th}$  s'affaiblit pour des nombres d'impulsions croissants.

Energie E ( $\mu$ J)	Fluence F (mJ/cm <sup>2</sup> )	Nombre de tirs (N <sub>LIPSS</sub> )	Nombre de tirs (N <sub>LAT</sub> )
800	340	7	8
700	300	9	10
600	250	10	11
500	210	11	12
400	170	12	13
300	125	13	14
250	105	20	30
200	85	40	50
150	60	50	60
100	40	60	70

*Tableau III-1 : Evolution de la transition LIPSS-ablation (LAT) en fonction de N.*

## III.2 Analyse et discussion

### III.2.1 Cartographie des LIPSS formées sur CGO en mode statique

Suite à nos analyses, nous avons pu étudier l'évolution des structures périodiques formées à la surface de CGO en fonction de deux paramètres laser, l'énergie E (de 30 à 150 mJ/cm<sup>2</sup>) et le nombre de tirs N (de 1 à 70). Cette étude nous a permis de compléter une cartographie de modification de surface induite par laser sur les couches minces de CGO développées sur YSZ tel que représenté dans la figure III.11. Les observations des images MEB et des spectres EDX nous permettent de délimiter cinq caractéristiques de topographie, et leur formation dépend essentiellement de la dose énergétique appliquée (F, N).

Chaque phénomène a lieu dans une plage déterminée de fluence et du nombre de tirs laser. Par exemple, en ce qui concerne le processus d'ablation, il se produit à un nombre d'impulsions plus élevé lorsque la fluence est réduite. Cela implique que le seuil d'ablation  $F_{th}$  est lié à la dose totale d'énergie déposée ( $F*N$ ), confirmant des phénomènes d'incubation.

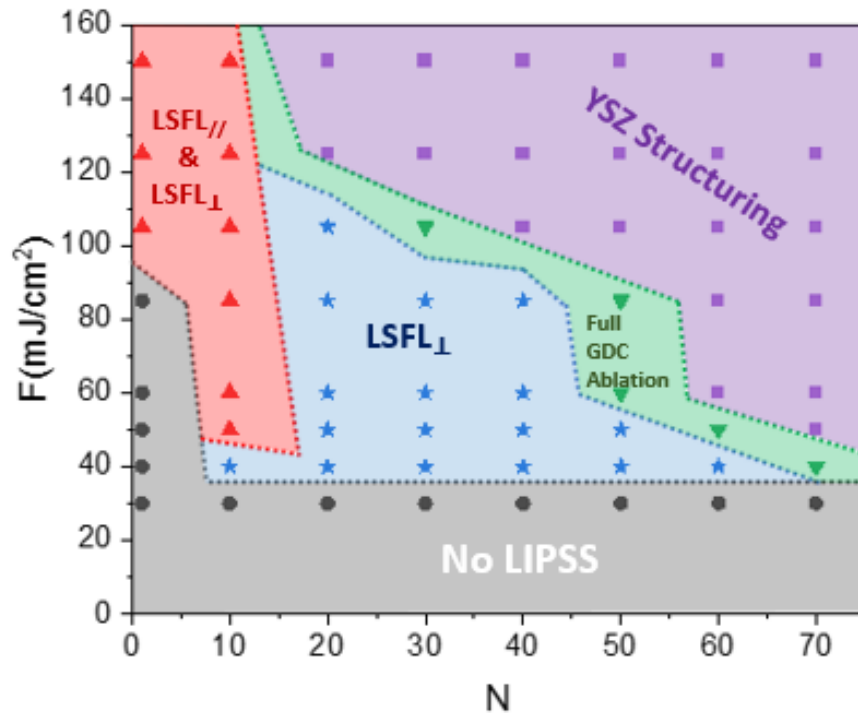


Figure III.11 : Cartographie des mécanismes de modification de surface en fonction de la fluence et du nombre de tirs ( $F, N$ ) pour  $N$  varie de 1 à 70 en mode statique.

Dans la figure III.12, nous avons établi un schéma qui illustre les différents seuils des doses énergétiques conduisant à la formation des LIPSS perpendiculaires et parallèles, ainsi que le seuil d'ablation du CGO. Nous pouvons remarquer que la formation des LIPSS est accompagnée dès le début par une diminution de l'épaisseur de la couche de CGO (représenté par le profil gris sur la figure), jusqu'à atteindre le seuil de structuration du substrat YSZ qui correspond à l'ablation complète de CGO.

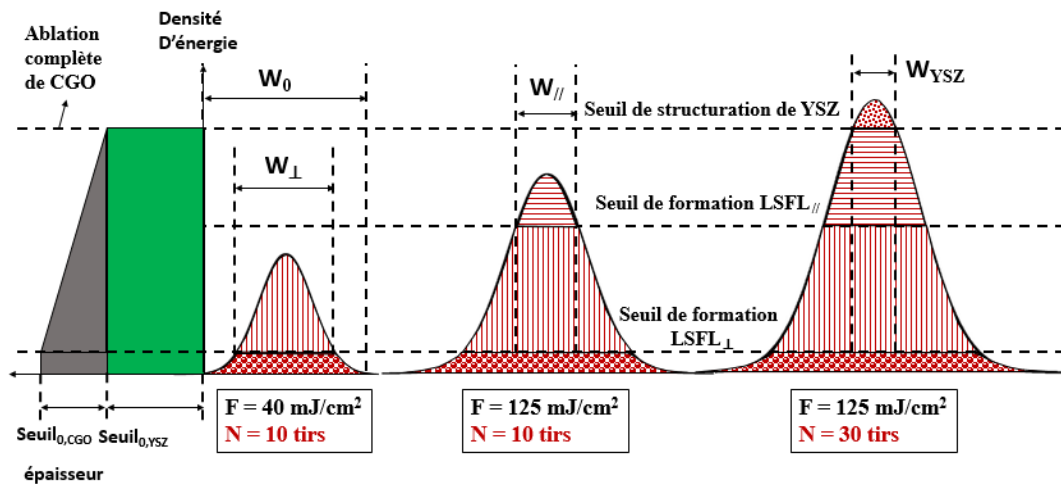


Figure III.12 : Vue schématique de la dépendance typologique de formation de LSFL pour trois régimes appliqués sur la surface du CGO.  $W_{YSZ}$  est le diamètre seuil qui correspond à l'ablation complète du CGO/YSZ est représentée sur le diaphragme en fonction de la densité d'énergie.

### III.2.2 Analyse AFM en mode statique

Pour avoir une idée de l'amplitude des LIPSS obtenues tel que décrit ci-dessus, des analyses AFM ont été accomplies. La figure III.13 présente une image AFM de la topographie de surface en mode statique après l'irradiation laser de 10 impulsions et une fluence égale à 40 mJ/cm<sup>2</sup>. Une image MEB est aussi présentée en guide de comparaison. L'image AFM confirme que la période spatiale des LIPSS formées varie entre 250 et 300 nm (en accord avec l'image MEB) et nous permet d'estimer l'amplitude des LIPSS entre 100 et 150 nm.

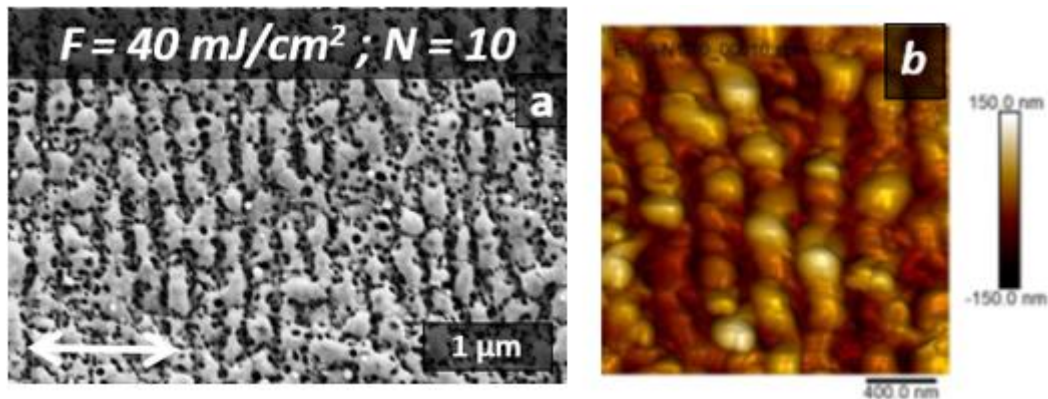


Figure III.13 : (a) Image MEB en mode statique pour N=10 et F = 40 mJ/cm<sup>2</sup> (b) Analyse AFM à la même condition.

### III.2.3 Dynamique des électrons dans la couche de CGO

Il y avait quatre processus principaux pour décrire la dynamique des électrons dans les matériaux diélectriques :

- ✓ Excitation des électrons de valence vers la bande de conduction.
- ✓ Chauffage de la bande électronique excitée.
- ✓ Ionisation par impact
- ✓ Thermalisation de la température électronique et ionique.

Tout d'abord, l'énergie d'un photon laser à 355 nm utilisé dans notre étude, est égale à :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 3,5 \text{ eV} \quad \text{Equation III-1}$$

Avec : 'h' représente la constante de Planck = 6,626 x 10<sup>-34</sup> J.s ; 'ν' est la fréquence du photon (Hz); 'c' est la célérité de la lumière = 3 x 10<sup>8</sup> m/s ; 'λ' est la longueur d'onde utilisée = 355 nm.

Durant nos expérimentations sur la surface de CGO, nous avons supposé deux régimes de structuration laser selon notre hypothèse :

- **Les faibles fluences laser ( $F < 105 \text{ mJ/cm}^2$ )** : Dès le premier tir laser, le CGO (initialement transparent) va laisser passer une quantité d'énergie laser suffisante pour structurer le substrat YSZ, situé au-dessous, avant d'ablater effectivement la couche mince de CGO, ce qui justifie l'apparition des structures carrées sur la surface de YSZ après disparition de l'oxyde complexe CGO (Figure III.11). Vu que la bande interdite de CGO est égale à 3,7 eV [7] qui est légèrement supérieure à l'énergie d'un photon (3.5 eV), cette couche de CGO demeure donc dans sa nature diélectrique de départ sans avoir excité les électrons de valence pour cette gamme de fluences faibles. D'autre part, la photo-ionisation multi-photonique non linéaire n'est plus possible dans notre cas du faisceau picoseconde (42 ps), puisque l'intensité maximale qu'il peut atteindre est de l'ordre de  $10^9 \text{ W/cm}^2$  ( $< 10^{12} \text{ W/cm}^2$  : nécessaire au déclenchement du régime multi-photonique assuré souvent par l'utilisation des lasers femto-secondes) [8].
- **Les fortes fluences laser ( $F \geq 105 \text{ mJ/cm}^2$ )** : Contrairement au CGO diélectrique, l'augmentation de la fluence d'irradiation laser à des valeurs très importantes pour 1 seul tir, et l'amélioration du coefficient d'absorption selon le modèle de Lenzner [5], mènent à une élévation de l'intensité laser maximale notamment au centre du profil gaussien du faisceau, ce qui peut compenser la légère différence entre la bande interdite et l'énergie du photon ( $E_{\text{Bande interdite}} - E_{\text{Photon}} \approx 0.2 \text{ eV}$ ). Par suite, les électrons de valence subissent une absorption linéaire des photons vers la bande de conduction, et la couche de CGO passe du caractère isolant à un autre conducteur transitoire, désigné par la formation d'une couche métallique légère sur la surface de CGO (d'épaisseur environ 10 nm). Ce qui est susceptible d'expliquer le changement d'orientation des LIPSS rencontré pour  $F = 105 \text{ mJ/cm}^2$  à 1 tir (Figure III.9.g). Lors du chauffage électronique et après avoir une population initiale des électrons de conduction, ces derniers acquièrent de l'énergie cinétique à travers des collisions électron-électron. Si cette énergie dépasse l'énergie de la bande interdite de CGO (3,7 eV) [7], un électron de conduction peut collisionner à son tour un électron de valence et le promouvoir vers la bande de conduction. Ce phénomène est connu sous le nom d' « ionisation par impact ». Par conséquent, cette couche va absorber la plus grande quantité de l'énergie reçue du faisceau laser, pour que le CGO soit rapidement éjecté du substrat.

Pour ces deux régimes d'irradiation laser présentés ci-dessus, les deux faisceaux incident et réfléchi avec les polaritons plasmoniques de surface (SPPs) s'interfèrent entre eux pour créer des ondulations régulières, dont la période dépend fortement de la longueur d'onde  $\lambda$  et un autre paramètre important, c'est l'indice de réfraction  $n$ .

### **III.2.4 Discussion sur l'origine de ces LIPSS**

La formation des deux types de LIPSS, avec des périodes spatiales et directions différentes, a été déjà observée dans le cas de la formation de HSFL et LSFL dans la même zone du spot laser [21] [22] sur plusieurs matériaux métalliques et diélectriques, ainsi que sur des films minces polymères [18-19] [13], mais c'est moins souvent rapporté dans le cas de deux types de LSFL avec des périodes très proches. Par exemple, Dostovalov et al. [9] ont trouvé à la surface d'un film mince métallique de chrome, irradié par un laser femto-seconde ( $\tau = 232$  fs ;  $\lambda = 1026$  nm ;  $f = 200$  kHz), des structures de type LSFL ( $\Lambda_{\text{LSFL}} = 696, 704, 816, 858$  nm) pour des vitesses de balayage du faisceau laser ( $V = 1, 10, 50$  et  $100$   $\mu\text{m/s}$ ) respectivement. En utilisant un laser picoseconde à la quatrième harmonique (266 nm), T. T. D. Huynh et al. [10] ont trouvé des LSFL avec une période de 260 nm sur la surface d'une couche mince de cuivre. Dans ces deux travaux, les LSFL obtenus sont parallèles à la polarisation du faisceau laser, ce qui est très similaire à notre cas de LSFL<sub>//</sub>. Au contraire, A. Talbi et al. [11] ont réussi à texturer une couche mince du diélectrique (oxyde de titane TiO<sub>1.8</sub>) et ont obtenu des structures LSFL perpendiculaires avec une période spontanée de 800 nm, en utilisant un laser femto-seconde de longueur d'onde 1030 nm et une durée d'impulsion de 500 fs. Comme mentionné précédemment dans plusieurs théories débattant du mécanisme des LIPSS [12-14], la formation de LIPSS parallèles et perpendiculaires à la polarisation du faisceau laser est principalement liée à la nature de surface du matériau (propriétés électroniques, thermiques et optiques, etc.) et aux caractéristiques du faisceau laser (polarisation, intensité, taux de répétition, etc.). Dans un travail plus récent, Dostovalov et al. [6] ont rapporté le mécanisme de formation de LIPSS dans un matériau en couche mince de Cr soumis à un phénomène d'oxydation. Le niveau d'oxydation pendant l'irradiation a été identifié comme mécanisme pouvant induire un changement significatif des propriétés optiques, et donc sur l'orientation des LIPSS. Ces conditions « thermo-chimiques » particulières conduisant au processus d'oxydation pendant l'irradiation de films métalliques minces ont également été étudiées par Oktem et al. [15] qui ont proposé un modèle basé sur l'approche de la réponse positive du matériau (communément appelé "positif Feedback") pour les LIPSS hautement régulières.

Ainsi, dans notre cas, les nanostructures formées peuvent être identifiées comme des LIPSS thermochimiques (TLIPSS). Pour soutenir cette hypothèse des TLIPSS expliquant la formation des LSFL<sub>//</sub> au centre de la zone irradiée de CGO, des analyses chimiques supplémentaires sont nécessaires, telles des analyses XPS pour une estimation précise de la contribution de l'oxygène, qui seront présentées dans le chapitre suivant. D'autre part, il est noté dans la littérature qu'au-delà de 700 °C ( $\approx 1000$  K), le CGO recuit peut perdre une partie de sa teneur en oxygène, traduisant par une augmentation du coefficient non-stœchiométrique  $\delta$  qui peut induire une expansion du réseau, communément appelée « expansion chimique ». Dans notre cas, lors de l'irradiation laser, la température du matériau (notamment dans la zone centrale du spot), pourrait facilement atteindre des valeurs importantes au-dessus de 700 °C, surtout pour les fortes fluences du faisceau laser ( $F \geq 105$  mJ/cm<sup>2</sup>) où nous commençons à observer les LSFL<sub>//</sub> pour un seul tir, ce qui conduit à une perte au niveau des atomes d'oxygène et de l'augmentation des rayons de cations lors des réactions de réduction des ions qui forment le CGO [16].

La figure III.14 indique que l'expansion chimique  $\epsilon_c$  de Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (PCO) augmente avec la perte de l'oxygène ( $\delta$  croissant) à température constante (le gadolinium Gd se comporterait comme le praséodyme Pr à faible pression de O<sub>2</sub>) [17].

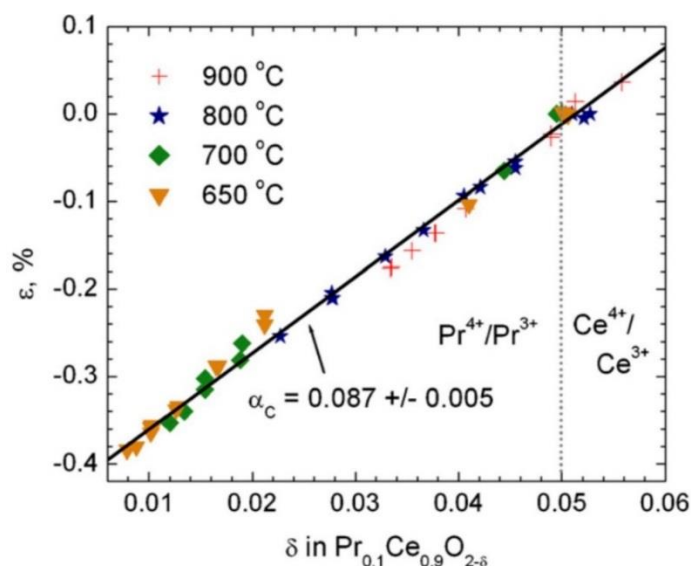


Figure III.14 : Expansion isotherme du PCO ( $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ ) tracée en fonction de  $\delta$ . Les ensembles des données montrent une faible dépendance à la température [17].

Ainsi que les ions Ce<sup>4+</sup> et Gd<sup>3+</sup> incorporés dans CGO se transforment respectivement en ions Ce<sup>3+</sup> et Gd<sup>2+</sup>, ce qui peut engendrer localement une conductivité électronique ionique mixte

(MIEC : Mixed Ionic Electronic Conductivity) [17], avec laquelle le comportement métallique est vérifié dans notre cas.

D'autre part, les bords extrêmes du spot laser qui ont absorbé moins d'énergie laser, correspondant aux bords du profil gaussien et dont la température ne dépasse pas la limite de changement d'état chimique, se comportent comme un matériau diélectrique (l'état initial de CGO) pour générer des LIPSS perpendiculaires à la polarisation du faisceau laser.

Ce matériau diélectrique dense présente des caractéristiques microstructurales assez compliquées, qui peuvent évoluer sous l'irradiation laser, entraînant des changements dans la structure ionique et électronique de CGO. Le caractère ionique et électronique de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ , qui contribue en 80% de CGO selon sa formule empirique  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{GdO}_{1,5})_{0,2}$ , varie en fonction de la température et la pression partielle d'oxygène dans la couche mince, comme montré dans la figure III.15. Plus la concentration d' $\text{O}_2$  est faible (ou la température est élevée), plus la conductivité totale (ionique et électronique) de CGO est grande.

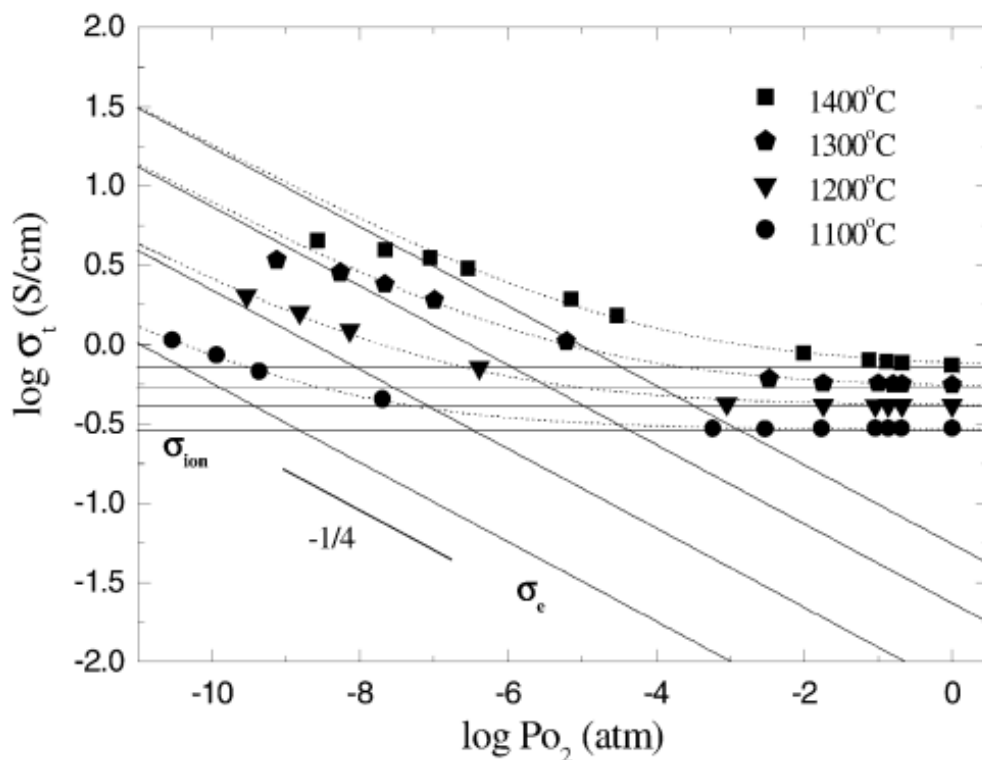


Figure III.15 : Conductivité totale de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  en fonction de  $P(\text{O}_2)$  à différentes températures [18].

### III.2.5 Modélisation thermique à une température (1T) sur la surface de CGO

Comme évoqué précédemment, la structuration du faisceau laser picoseconde sur CGO entraîne de fortes augmentations de température, suivies d'une diffusion de chaleur sur la surface du matériau. Pour prédire la température atteinte à la surface de CGO lors de l'irradiation laser avec une seule impulsion, des simulations numériques d'un modèle à une température (1T) ont été faites par l'intermédiaire du logiciel (COMSOL Multiphysics), en imposant un flux d'énergie du faisceau laser à la surface de CGO, pour calculer la variation de la température surfacique en fonction du temps pour différentes positions radiales (voir Annexe C). Les différentes propriétés optiques et physiques de CGO, nécessaires pour déclencher ces calculs, sont retirées de la littérature (Tableau III-2 et III-3).

Propriétés optiques	CGO (578 °C)
<i>Indice de réfraction <math>n</math> (3.5 eV)</i>	2.8
<i>Coefficient d'extinction <math>k</math> (3.5 eV)</i>	0.48
<i>Coefficient d'absorption <math>\alpha = 4\pi k/\lambda</math> (3.5 eV)</i>	$1,7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
<i>Réflectivité <math>R</math> (3.5 eV)</i>	0.25

*Tableau III-2 : Les propriétés optiques de CGO.*

Propriétés thermiques	CGO
<i>Conductivité thermique <math>\kappa</math> (W/m.K)</i>	$1,31$ (1200 °C) / $2,52$ (1400 °C)
<i>Diffusivité thermique <math>D</math> (m<sup>2</sup>/s)</i>	$0,57 \times 10^{-6}$ (1200 °C) / $1,04 \times 10^{-6}$ (1400 °C)
<i>Capacité thermique <math>C_p</math> (J/kg.K)</i>	350
<i>Température de fusion</i>	2600 °C
<i>Température d'ébullition</i>	3500 °C
<i>Densité (kg/m<sup>3</sup>)</i>	7220
<i>Chaleur latente de fusion <math>L_{S-L}</math> (J/kg)</i>	$4 \times 10^5$ [19]
<i>Chaleur latente de vaporisation <math>L_{L-V}</math> (J/kg)</i>	$4,6 \times 10^6$ [20]

*Tableau III-3 : Les propriétés thermiques de CGO.*



Ainsi, les paramètres du faisceau laser (Fluence, durée d'impulsion, longueur d'onde, taux de répétition et taille du faisceau) ont été rappelés ici (voir le Tableau III-4) pour les appliquer dans le modèle thermique.

Caractéristiques	Laser Nd : YAG picoseconde
<i>Gamme des fluences</i>	De 85 à 250 mJ/cm <sup>2</sup>
<i>Longueur d'onde utilisée (nm)</i>	355
<i>Polarisation</i>	Linéaire
<i>Fréquence de répétition (Hz)</i>	10
<i>Durée d'impulsion (ps)</i>	40

*Tableau III-4 : Les paramètres du faisceau laser picoseconde.*

Le graphe ci-dessous montre l'évolution de la température de la surface au centre du motif laser ( $r = 0$ ) sur la couche mince de CGO en fonction du temps, lorsque nous appliquons des fluences laser comprises entre 85 et 250 mJ/cm<sup>2</sup> à une seule impulsion. Les deux températures de fusion et de vaporisation de CGO sont incluses dans la figure III.16, ainsi que la transition MIEC qui correspond à 1000 K environ. Pour une durée de 10 ns et plus, toutes les courbes correspondant aux fluences appliquées pour un seul tir à la surface de CGO sont situées au-dessus de l'état métallique transitoire de matière (MIEC) responsable de la formation des LSFL<sub>//</sub>, qui est déjà discuté plus haut, sauf pour la fluence  $F_1 = 85$  mJ/cm<sup>2</sup>, où la température de surface n'a dépassé 1000 K que pour un temps court de 3 ns, qui paraît insuffisant pour déclencher l'oxydation de la surface et par suite l'apparition des LSFL<sub>//</sub>. Ce qui justifie la formation des LSFL perpendiculaires à cette condition pour une seule impulsion sur tout le motif laser, comme montré dans la cartographie de morphologies de surface (figure III.11).

D'autre part, la température de fusion de CGO est atteinte pour des fluences plus grandes ou égales à  $F_1 = 167$  mJ/cm<sup>2</sup>, tandis que le CGO commence à s'évaporer qu'à partir de  $F_1 = 208$  mJ/cm<sup>2</sup>. Cela indique que le processus d'ablation du film mince de CGO ne peut pas commencer pour de faibles fluences laser avant l'accumulation d'un certain nombre d'impulsions permettant de dépasser la température d'ébullition du CGO (3500 °C). Les différents paliers observés sur les courbes de  $F_1 = 167, 208$  et 250 mJ/cm<sup>2</sup>, représentent les changements de phase entre les états liquide et solide de CGO. Plus la fluence est élevée, plus le processus de ré-solidification de CGO se produit après un temps plus long. Par exemple, la

*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde*

ré-solidification s'est produite à  $t = 2.7$  ns pour  $F_1 = 250$  mJ/cm<sup>2</sup>, tandis qu'elle a besoin seulement de  $t = 0,4$  ns pour  $F_1 = 167$  mJ/cm<sup>2</sup>.

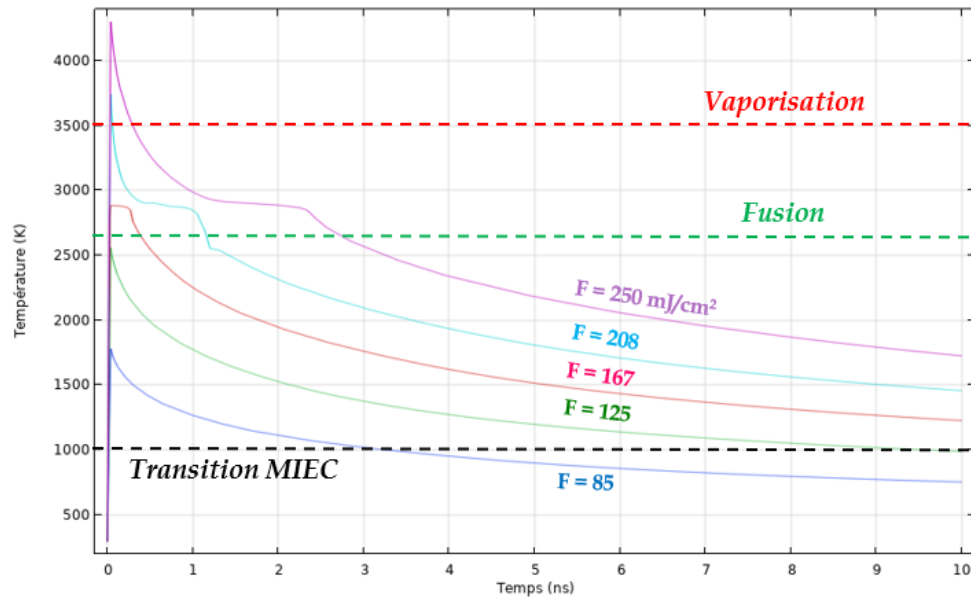
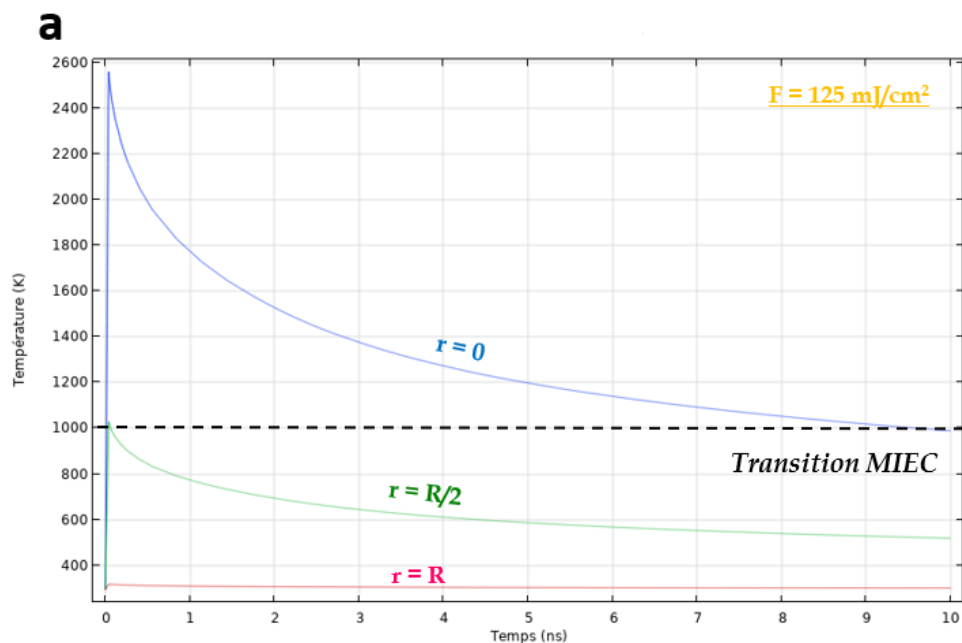


Figure III.16 : Variation de la température de la surface de CGO au centre du motif laser ( $r=0$ ) en fonction du temps pour une seule impulsion laser à des valeurs de fluence allant de 85 à 250 mJ/cm<sup>2</sup>.

Ensuite, dans le but d'étudier l'effet de l'augmentation de la fluence laser sur l'évolution de la zone centrale correspondant à la formation des LSFL<sub>///</sub>, nous avons calculé la variation de la température de surface radialement en trois points principaux :  $r = 0$ ,  $R/2$  et  $R$  pour trois valeurs de fluences  $F_1 = 125$ , 167 et 208 mJ/cm<sup>2</sup>.



Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

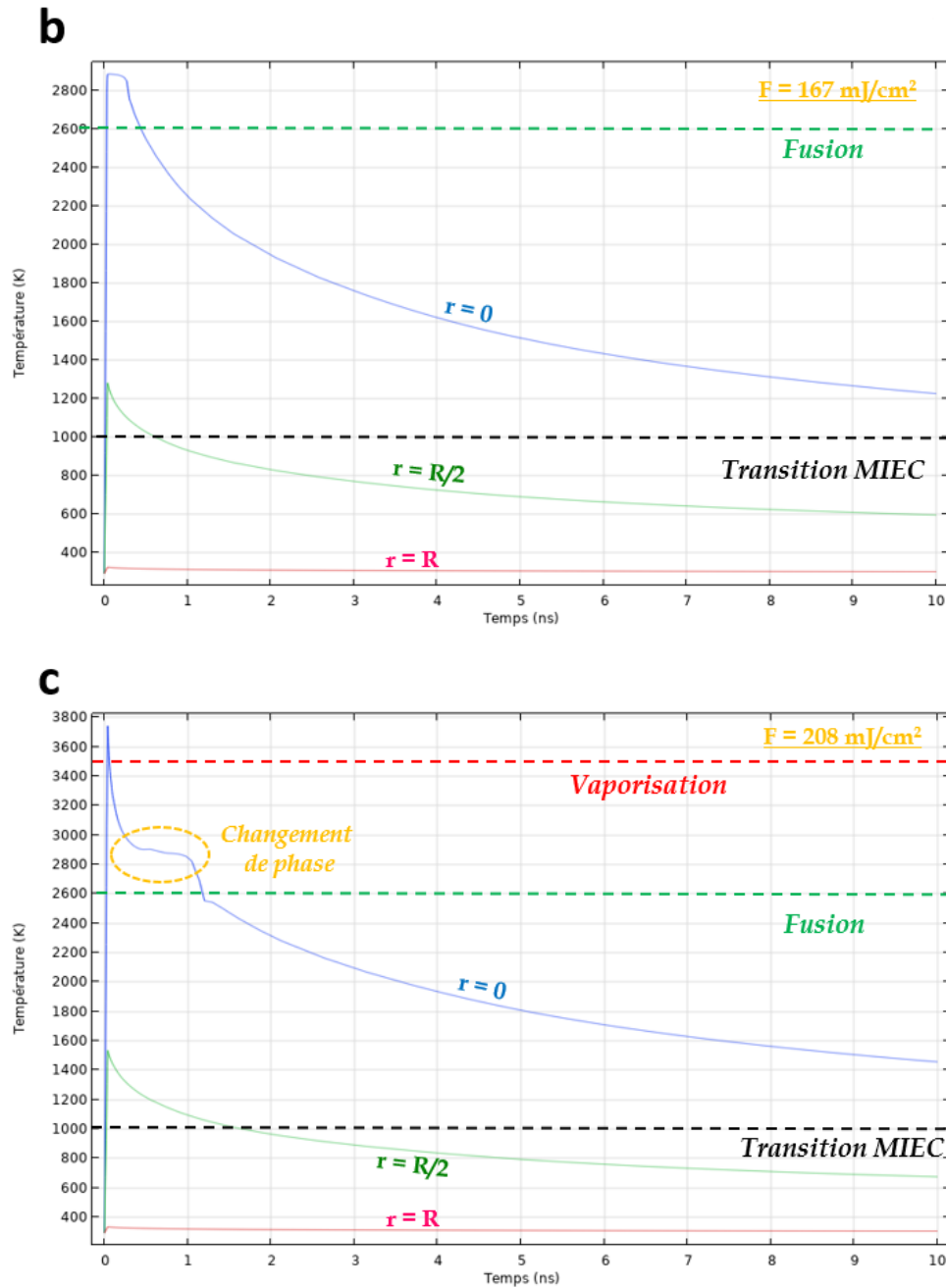


Figure III.17 : Variation radiale de la température de surface sur CGO en fonction du temps pour trois positions :  $r = 0$ ,  $R/2$  et  $R$ . Chaque figure correspond à une fluence : (a)  $F_1 = 125 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b)  $167 \text{ mJ/cm}^2$ ; (c)  $208 \text{ mJ/cm}^2$ .

Les différentes courbes de la figure III.17, qui correspondent au centre du motif ( $r=0$ ) montrent un échauffement très rapide de la surface de CGO, dû à l'intensité maximale de la distribution gaussienne du faisceau laser. Cette élévation de la température devient moins importante en se rapprochant des bords ( $r = R/2$ ), avant de devenir presque négligeable aux extrémités du motif laser ( $r=R$ ). De plus, une comparaison des températures radiales pour chaque fluence, nous permet de remarquer que le temps pris par la courbe de la température de surface à  $r =$

R/2 dans l'état MIEC de CGO ( $> 1000$  K) croît progressivement avec l'augmentation de la fluence, ceci implique que la région des LSFL<sub>//</sub> prédomine en apportant plus d'énergie laser à la surface, alors que les LSFL<sub>⊥</sub> disparaissent pour se transformer à des LSFL<sub>//</sub> dès que la température d'oxydation de la surface (MIEC) est atteinte.

Par contre, cette prédominance de la zone centrale est limitée par la température de vaporisation de la couche mince de CGO, c'est-à-dire par le phénomène d'ablation de la matière. Par exemple, sur les figures III.17.c et III.16, pour un seul tir laser, nous constatons que la température de surface augmente très rapidement pour  $F_1 = 208$  et  $250$  mJ/cm<sup>2</sup> respectivement, en dépassant la température  $3500$  °C, entraînant ainsi le processus d'arrachement du film CGO. Ce phénomène débute tout d'abord  $r = 0$  (le pic d'intensité laser) et se propage vers les frontières avec l'augmentation de la fluence. Dans ce cas, la couche CGO sera complètement ablatée par l'effet d'un seul tir laser.

## **Conclusion**

Nous avons démontré la possibilité de former des LIPSS quasi-périodiques sur des films minces de CGO déposés par pulvérisation magnétron sur un substrat YSZ obtenu par la technique de sérigraphie, et en utilisant un faisceau laser UV picoseconde à faible taux de répétition (10 Hz). Après une étude paramétrique de la fluence et du nombre d'impulsions en mode statique, deux orientations LSFL ont été formées simultanément dans la même zone irradiée pour  $F$  variant de  $85$  à  $125$  mJ/cm<sup>2</sup>, mais seulement pour un faible nombre d'impulsions cumulées ( $N < 20$ ). L'hypothèse de formation de LSFL parallèles, qui étaient imprévisibles sur une céramique, est supportée ici par le phénomène de l'oxydation thermo-chimique et la transition vers un état MIEC ( $T \approx 1000$  K), qui se produisent au centre de la zone irradiée pour des doses d'énergie cumulées relativement élevées (typiquement à partir de  $N = 10$  pour  $F < 105$  mJ/cm<sup>2</sup> et entre  $1 < N < 20$  pour  $F \geq 105$  mJ/cm<sup>2</sup>). Avec un nombre d'impulsions plus élevé, le film de CGO est progressivement ablaté, ce qui entraîne l'élimination progressive du film suivie de la formation de motifs carrés nanométriques sur le substrat YSZ. Une cartographie des différentes morphologies de surface est proposée dans ce chapitre pour situer le domaine de formation de chaque type des structures. Des simulations numériques sur COMSOL Multiphysics® de la température de surface pour différentes fluences à une seule impulsion ont été faites pour vérifier notre hypothèse sur la formation des LIPSS sur CGO.

## Références

- [1] E. G. Gamaly, N. R. Madsen, M. Duering, A. V. Rode, V. Z. Kolev, et B. Luther-Davies, « Ablation of metals with picosecond laser pulses: Evidence of long-lived nonequilibrium conditions at the surface », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 17, p. 174405, mai 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.174405.
- [2] J. Bonse et al., « Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort-pulse laser ablation of TiN in air », *Applied Physics A* volume 71, pages 657–665 (2000), doi: 10.1007/s003390000585.
- [3] Y. Fu et al., « Picosecond Laser Interference Patterning of Periodical Micro-Architectures on Metallic Molds for Hot Embossing », *Materials* 2019, 12(20), 3409; <https://doi.org/10.3390/ma12203409>.
- [4] J. M. Liu, « Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes », *Optics Letters* Vol.7, Issue 5, pp. 196-198, (1982), doi.org/10.1364/OL.7.000196.
- [5] Z. Sun, M. Lenzner, et W. Rudolph, « Generic incubation law for laser damage and ablation thresholds », *Journal of Applied Physics*, vol. 117, n° 7, p. 073102, févr. 2015, doi: 10.1063/1.4913282.
- [6] A. V. Dostovalov, V. P. Korolkov, K. A. Okotrub, K. A. Bronnikov, et S. A. Babin, « Oxide composition and period variation of thermochemical LIPSS on chromium films with different thickness », *Opt. Express*, vol. 26, no 6, p. 7712, mars 2018, doi: 10.1364/OE.26.007712.
- [7] Mariana Marino, « Modification de la porosité de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  par traitement laser: application pile SOFC mono-chambre », thesis, university of Lyon, 19 December 2016, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01109432>.
- [8] B. Rethfeld, « Free-electron generation in laser-irradiated dielectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 73, no 3, p. 035101, janv. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.035101.

- [9] A. V. Dostovalov et al., « LIPSS on thin metallic films: New insights from multiplicity of laser-excited electromagnetic modes and efficiency of metal oxidation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 491, p. 650-658, oct. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.05.171.
- [10] T. T. D. Huynh, A. Petit, et N. Semmar, « Picosecond laser induced periodic surface structure on copper thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 302, p. 109-113, mai 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.172.
- [11] A. Talbi *et al.*, « Femtosecond laser irradiation of titanium oxide thin films: accumulation effect under IR beam », *Appl. Phys. A*, vol. 126, n° 5, p. 390, mai 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03568-5.
- [12] J. Reif, O. Varlamova, S. Uhlig, S. Varlamov, et M. Bestehorn, « On the physics of self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation », *Appl. Phys. A*, vol. 117, n° 1, Art. n° 1, oct. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8339-x.
- [13] J. Bonse and S. Gräfm « Maxwell Meets Marangoni – A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures », *Laser Photonics Rev.* 2020, 14, 2000215, doi: 10.1002/lpor.202000215.
- [14] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, « Laser-induced periodic surface structure. I. Theory », *Phys. Rev. B*, vol. 27, no 2, Art. no 2, janv. 1983, DOI: 10.1103/PhysRevB.27.1141.
- [15] B. Öktem et al., « Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses », *Nat. Photonics*, vol. 7, no 11, p. 897-901, nov. 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.272.
- [16] S. R. Bishop, K. L. Duncan, et E. D. Wachsman, « Thermo-Chemical Expansion in Strontium-Doped Lanthanum Cobalt Iron Oxide: Thermo-Chemical Expansion in LSCF », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n° 12, p. 4115-4121, déc. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03991.x.
- [17] S. R. Bishop, H. L. Tuller, Y. Kuru, et B. Yildiz, « Chemical expansion of nonstoichiometric  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ : Correlation with defect equilibrium model », *J.*

*Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, n° 13, p. 2351-2356, nov. 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.034.

[18] H. J. Park et G. M. Choi, « Oxygen permeability of gadolinium-doped ceria at high temperature », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, n° 6, p. 1313-1317, janv. 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00555-7.

[19] R. J. M. Konings, O. Benes, A. Kovas, D. Manara, Sedmidubský, L. Gorokhov, V.S. Iorish, V. Yungman, E. Shenyavskaya, E. Osina, « The Thermodynamic Properties of the f-Elements and their Compounds: Part 2 ». *The Lanthanide and Actinide Oxides*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 43. 43 (2014) 13101, doi: 10.1063/1.4825256

[20] Y.A. Kotov, V. V Osipov, O.M. Samatov, M.G. Ivanov, V. V Platonov, A.M. Murzakaev, E.I. Azarkevich, A.I. Medvedev, A.K. Shtolts, O.R. Timoshenkova, « Properties of Powders Produced by Evaporating CeO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Targets Exposed to Pulsed - Periodic Radiation of a CO<sub>2</sub> Laser ». *Tech. Phys.* 49 (2004) 352-357, doi: 10.1134/1.1688424.

[21] J. Bonse, « Quo Vadis LIPSS? – recent and future trends on laserinduced periodic surface structures ». *Nanomaterials* 10(10), 1950 (2020), doi: 10.3390/nano10101950.

[22] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, S.V. Pandelov, « Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics ». *Appl. Surf. Sci.* 197- 198, 891-895 (2002), doi: 10.1016/S0169-4332(02)00450-6





---

## IV. Analyse de la formation des LIPSS sur CGO en mode dynamique

---

### *Préambule*

À la suite de la présentation des résultats de l'irradiation laser des couches minces de CGO en mode statique, ce chapitre sera consacré à l'étude de la structuration laser de grande surface de CGO en mode dynamique (balayage du faisceau laser durant l'irradiation sur quelques mm<sup>2</sup>) pour vérifier la possibilité de reproduire ces motifs nanométriques à plus grande échelle et l'envisager dans les applications ciblées. Une étude paramétrique est ainsi accomplie en faisant varier les paramètres expérimentaux, notamment l'énergie du faisceau laser et la vitesse de balayage. Tout comme dans le chapitre précédent, un travail de caractérisation basé sur des analyses MEB et AFM est complété ici par des analyses XPS pour déterminer la composition chimique des structures LIPSS obtenues afin de discuter la stabilité chimique au niveau de l'interface. Une estimation de la surface développée par les LIPSS sera calculée à

l'aide du modèle géométrique détaillé dans le chapitre I. Une comparaison des résultats en modes statique et dynamique est également proposée à la fin de ce chapitre.

## **IV.1 Irradiation laser en mode dynamique (CGO)**

### **IV.1.1 Effet de la vitesse de balayage en fonction de la dose énergétique**

Pour la structuration à grande échelle, nous avons étudié l'irradiation laser des films CGO en mode dynamique à une fluence comprise entre 40 et 150 mJ/cm<sup>2</sup> à deux vitesses de balayage de 0,2 et 0,4 mm/s. Les images MEB de ces surfaces irradiées par le faisceau laser sont présentées dans la Figure IV.1. Pour  $F = 40$  mJ/cm<sup>2</sup>, pas de structure LIPSS n'est détectée pour une vitesse de balayage de 0,4 mm/s (Figure IV.1.a1) mais une ondulation plus ou moins régulière est observée à une vitesse de balayage plus faible (0,2 mm/s, (Figure IV.1.a2) indiquant ainsi la possibilité de début de formation de LIPSS.

En augmentant la valeur de la fluence laser à 85 mJ/cm<sup>2</sup>, des structures LIPSS plus régulières sont formés aux deux vitesses de balayage, 0,4 et 0,2 mm/s (Figures IV.1.b1 et IV.1.b2) . Cela indique que la dose énergétique nécessaire pour obtenir des LIPSS est atteinte même à la vitesse la plus élevée, sachant que la dose diminue avec l'augmentation de la vitesse. Une augmentation de la fluence laser jusqu'à 125 mJ/cm<sup>2</sup> mène aussi à des LIPSS bien ordonnées pour  $V = 0.4$  mm/s (Figure IV.1.c1) alors qu'à plus faible vitesse de balayage ( $V = 0.2$  mm/s), une destruction des LIPSS et l'ablation de la couche mince de CGO ont lieu (Figure IV.1.c2).

Finalement, pour la plus haute fluence laser utilisée dans ce travail, soit 150 mJ/cm<sup>2</sup>, une ablation partielle du film de CGO est observée à  $V = 0.4$  mm/s (Figure IV.1.d1) et devient presque complète à  $V = 0.2$  mm/s (Figure IV.1.d2).

En effet, à cette faible valeur de la vitesse et à haute fluence laser, les joints de grains du substrat YSZ sont exposés et le substrat lui-même semble régulièrement structuré en forme de structures carrées assez régulières, comme observé pour la fluence laser et le nombre d'impulsions les plus élevés dans le cas de l'irradiation statique. Une comparaison des résultats obtenus dans les deux modes sera présentée à la fin de ce chapitre.

Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

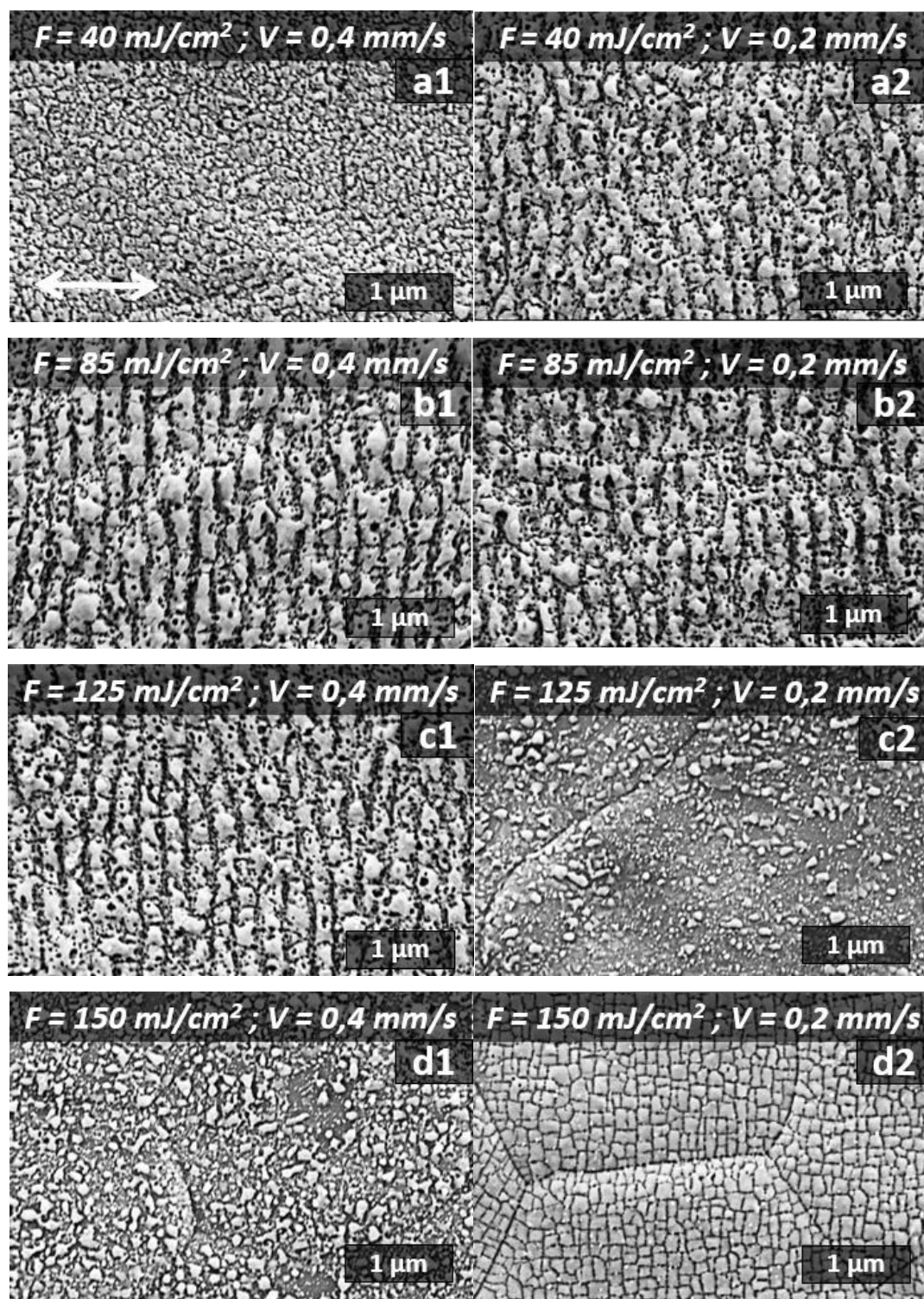


Figure IV.1 : Images MEB montrant l'évolution de la surface des films CGO irradiés en mode balayage pour différentes fluences laser et vitesses de balayage (a1 à d2). Horizontalement, la fluence laser est fixe et la vitesse de balayage varie de 0,4 à 0,2 mm/s. Verticalement, la vitesse de balayage est fixe et la fluence laser passe de 85 à 150 mJ/cm<sup>2</sup>. La polarisation laser est représentée par la flèche blanche à deux sens.

Une image AFM de LIPSS obtenus en mode dynamique pour la condition illustrée dans la figure ci-dessus ( $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $V = 0.4 \text{ mm/s}$ ), est présentée dans la figure IV.2 avec une

image MEB correspondante. Sur une épaisseur de 700 nm de la couche mince de CGO, nous observons des LIPSS régulières de type LSFL<sub>⊥</sub> avec une période moyenne de 280 nm et une amplitude de l'ordre de 100 nm.

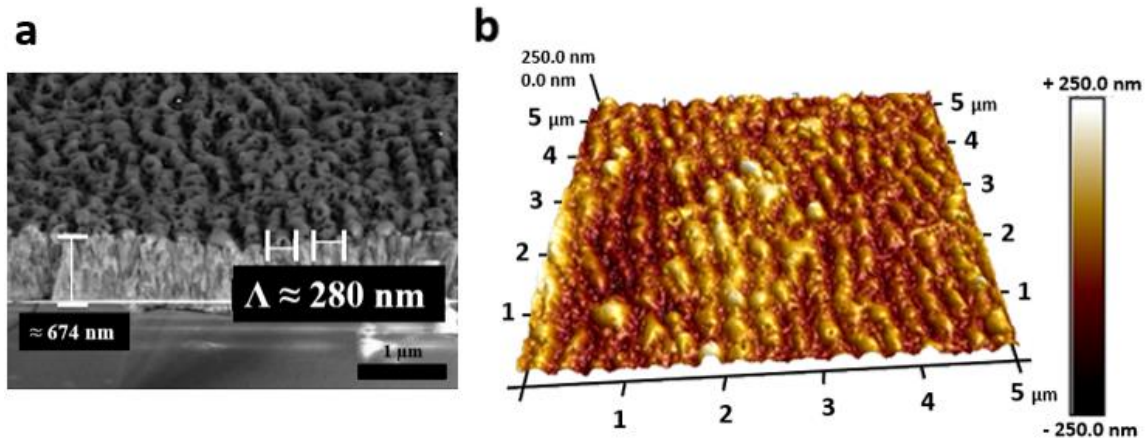
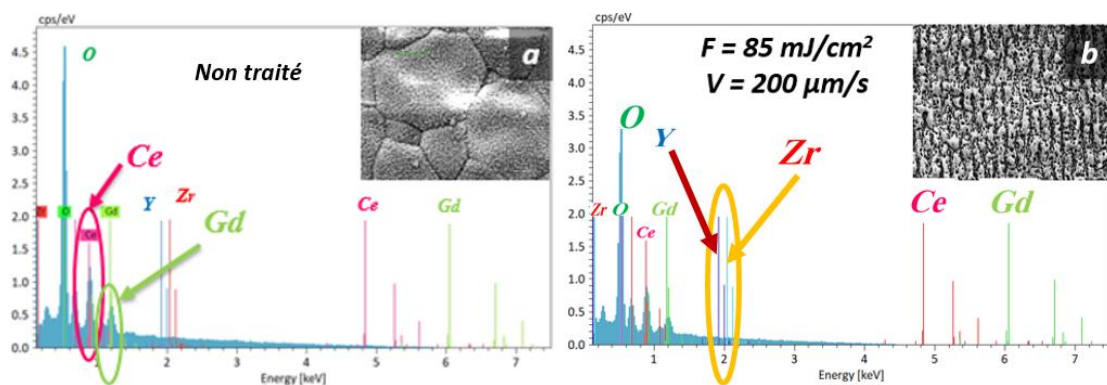


Figure IV.2 : (a) Image MEB en mode dynamique de la section transverse pour  $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$  et  $V = 0.4 \text{ mm/s}$  ; (b) Analyse AFM à la même condition.

## IV.1.2 Analyse EDX des échantillons irradiés en mode dynamique

Les mesures EDX accomplies sur des échantillons représentatifs irradiés en mode dynamique à une vitesse de  $0.2 \text{ mm/s}$ , sont présentées dans la figure IV.3. En bref, l'échantillon montrant des LIPSS ( $85 \text{ mJ/cm}^2$ ) possède une stœchiométrie proche de l'échantillon non-irradié, alors que l'ablation partielle de la couche ( $125 \text{ mJ/cm}^2$ ) est confirmée par la diminution des pics attribués au Ce et Gd ainsi qu'à l'apparition des pics de Y et Zr (Figure IV.3.c). Pour une fluence de  $150 \text{ mJ/cm}^2$ , l'ablation de la couche est quasi-complète, et les pics d'Y et Zr dominent le spectre EDX (Figure IV.3.d).



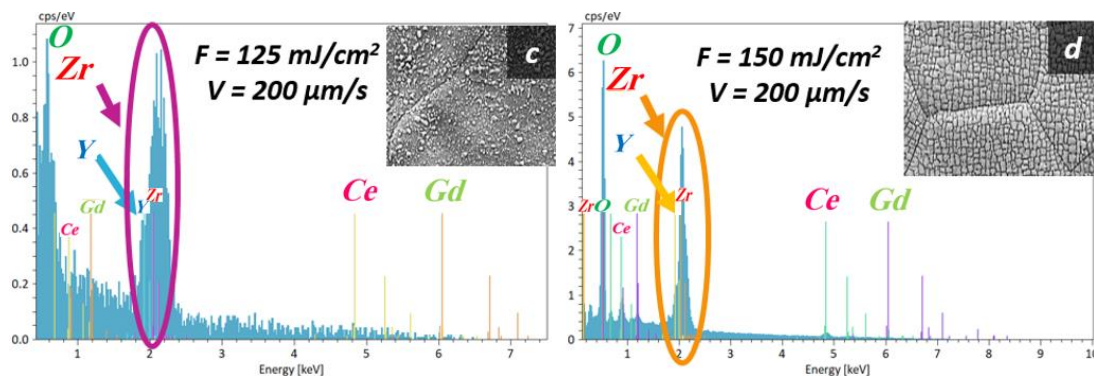


Figure IV.3 : Analyse par spectroscopie EDX de couches minces de CGO (a) non-irradiées et irradiées à différentes fluences laser (b) 85 mJ/cm<sup>2</sup>, (c) 125 mJ/cm<sup>2</sup> et (d) 150 mJ/cm<sup>2</sup>. Dans ces trois derniers cas, la vitesse de balayage est de 0.2 mm/s.

### IV.1.3 Optimisation des conditions expérimentales pour la formation des LIPSS.

En vue d'optimiser le procédé de formation de LIPSS sur le CGO en mode dynamique, nous avons accompli une étude spécifique de l'effet de la vitesse de balayage du faisceau laser. La vitesse de balayage représente effectivement un paramètre essentiel en vue de l'intégration d'un tel procédé dans un milieu industriel, sachant qu'il serait nécessaire de former des LIPSS en moins de temps possible en couvrant la surface requise. Dans ce qui suit, l'effet de la vitesse de balayage de 0,2 à 2mm/s, a été étudié pour trois valeurs de fluence laser, 85, 167 et 250 mJ/cm<sup>2</sup>.

- **Pour F = 85 mJ/cm<sup>2</sup>**

Nous pouvons remarquer dans les images MEB correspondantes (Fig.IV.4.a-c) la formation des LIPSS de type LSFL<sub>⊥</sub> sur la surface de CGO pour une vitesse de balayage variant entre 200 et 600 µm/sec, c'est-à-dire pour un nombre d'impulsions effectif de 138 à 45 tirs. Par contre, en augmentant V à une valeur plus grande ou égale à 800 µm/s (N<sub>eff</sub> = 35 tirs), nous commençons à observer une superposition des deux types LSFL (⊥ et //) sur certaines régions de la surface de CGO. Ceci pourrait être du au processus de recouvrement engendré par le balayage du faisceau laser, appelé "Overlap" du spot laser (voir figure II.3 du chapitre 2).

*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde*

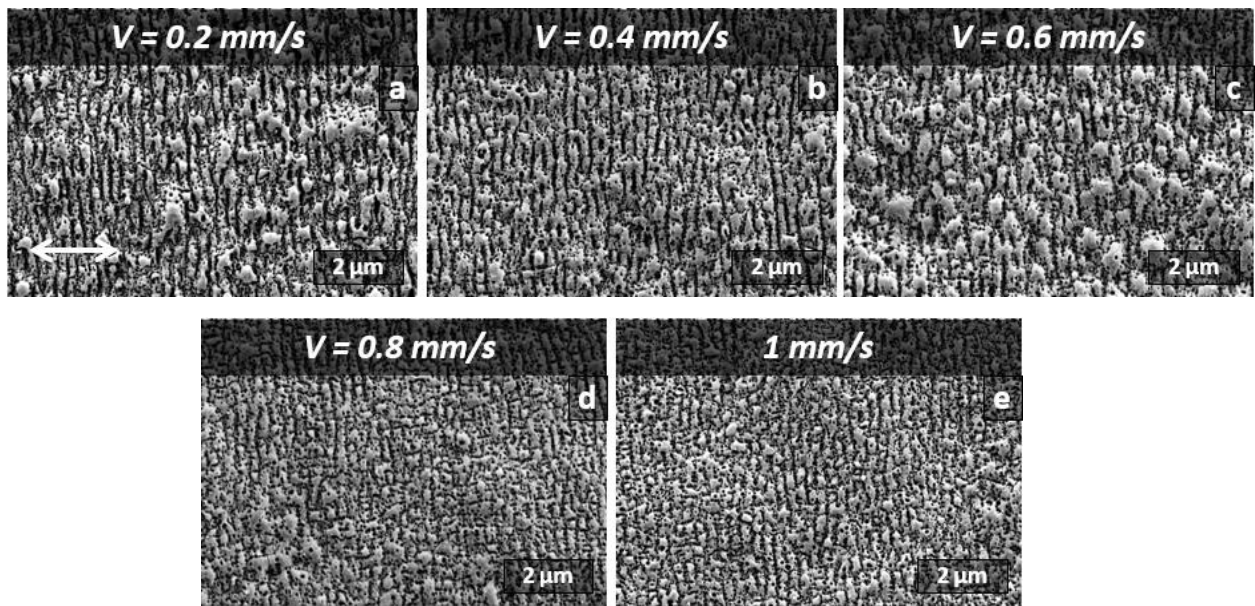


Figure IV.4 : Images MEB montrant le changement de la morphologie de CGO en fonction de la vitesse de balayage pour une fluence fixe de 85 mJ/cm<sup>2</sup>.

- Pour  $F = 167 \text{ mJ/cm}^2$

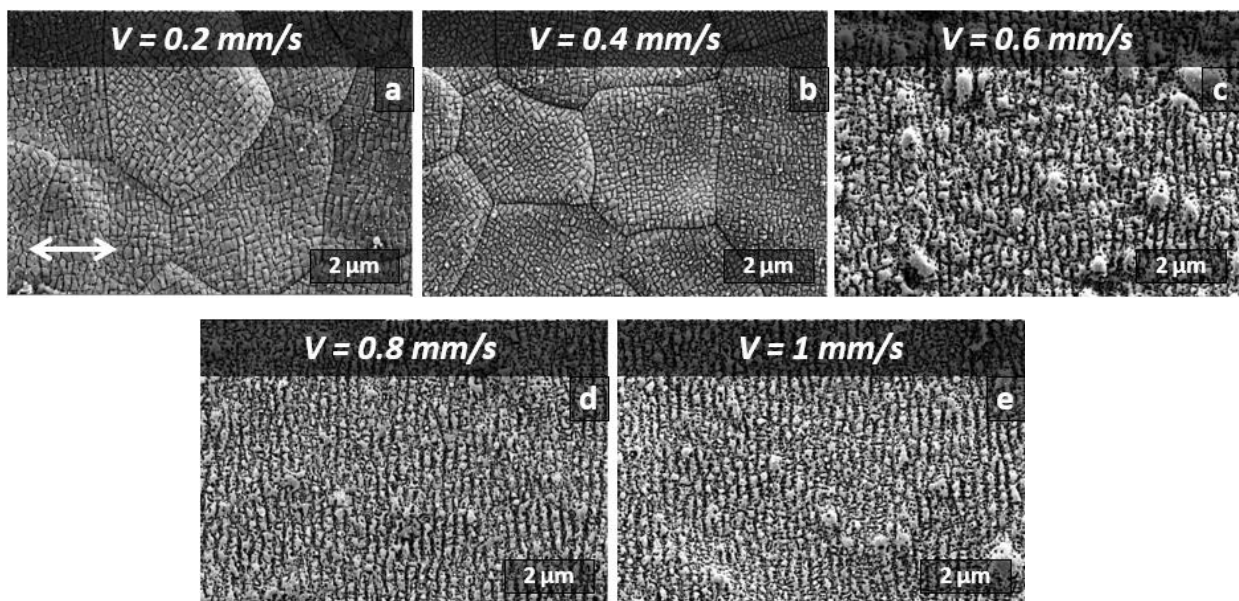


Figure IV.5 : Images MEB montrant le changement de la morphologie de CGO en fonction de la vitesse de balayage pour une fluence fixe de 167 mJ/cm<sup>2</sup>.

À des vitesses de 200 et 400 μm/s, où les doses énergétiques appliquées du laser sont les plus élevées, nous constatons les mêmes structures carrées obtenues en mode statique sur la surface du substrat YSZ après l'ablation entière de CGO mais pour des nombres d'impulsions effectifs

équivalents à  $N_{\text{eff}} = 138$  et  $69$  respectivement (voir Fig. IV.5.a-b). Cependant, au-delà de  $V = 600 \mu\text{m/s}$  ( $N_{\text{eff}} = 45$ ), nous observons l'apparition de structures périodiques  $\text{LSFL}_{\perp}$ , indiquant que nous sommes est en bas du seuil d'ablation  $F_{\text{th}}$ .

- Pour  $F = 250 \text{ mJ/cm}^2$

La couche mince de CGO est ablatée pour des vitesses de balayage comprises entre  $200$  et  $800 \mu\text{m/s}$  ( $N_{\text{eff}}$  varie entre  $168$  et  $45$  tirs). Des textures superposées de  $\text{LSFL}_{\perp}$  et  $//$  sont générées simultanément formant un réseau quadrillé pour  $V = 1000 \mu\text{m/s}$ , avant d'être transformées en des structures purement de type  $\text{LSFL}_{//}$  pour une vitesse égale à  $2000 \mu\text{m/s}$  ( $N_{\text{eff}} = 15$  tirs).

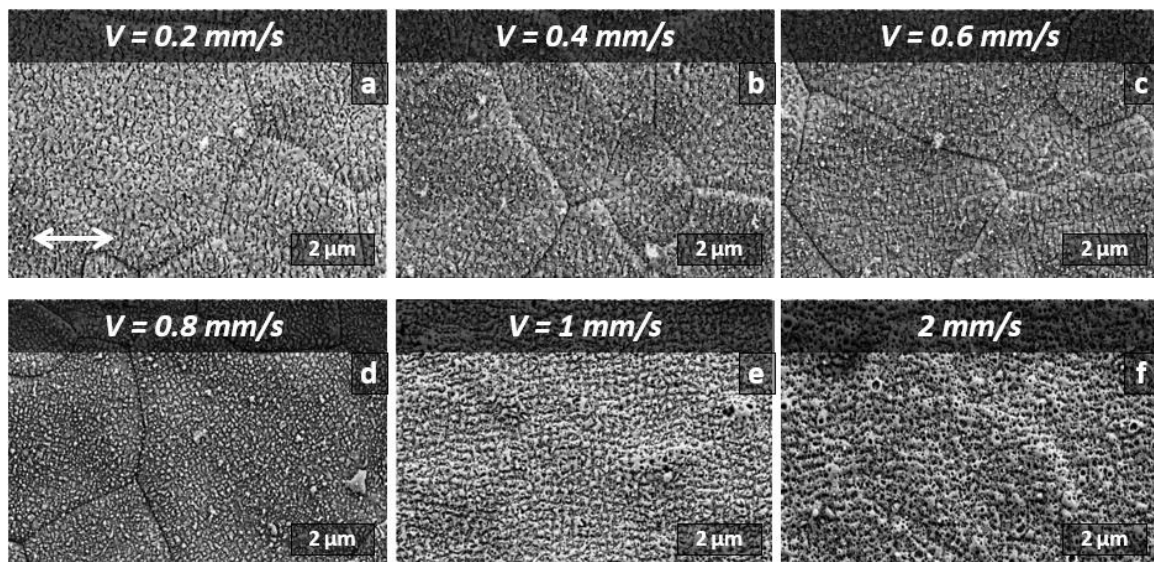


Figure IV.6 : Images MEB montrant le changement de la morphologie de CGO en fonction de la vitesse de balayage pour une fluence fixe de  $250 \text{ mJ/cm}^2$ .

## IV.2 Structuration des grandes surfaces

### IV.2.1 Structuration de surface à une dimension (1D)

Un des objectifs de cette thèse est de texturer un échantillon de CGO dimensionné de  $2$  pouces environ et déposé sur une demi-cellule électrochimique de type SOEC. En appliquant une fluence laser de  $85 \text{ mJ/cm}^2$  avec une vitesse de  $400 \mu\text{m/s}$ , nous avons obtenu une grande surface texturée de CGO ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$ ) ayant des LIPSS ( $\text{LSFL}_{\perp}$ ) perpendiculaires à la polarisation du faisceau laser E (figure IV.7), avec un temps de processus de  $50 \text{ s/mm}^2$ .

*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde*

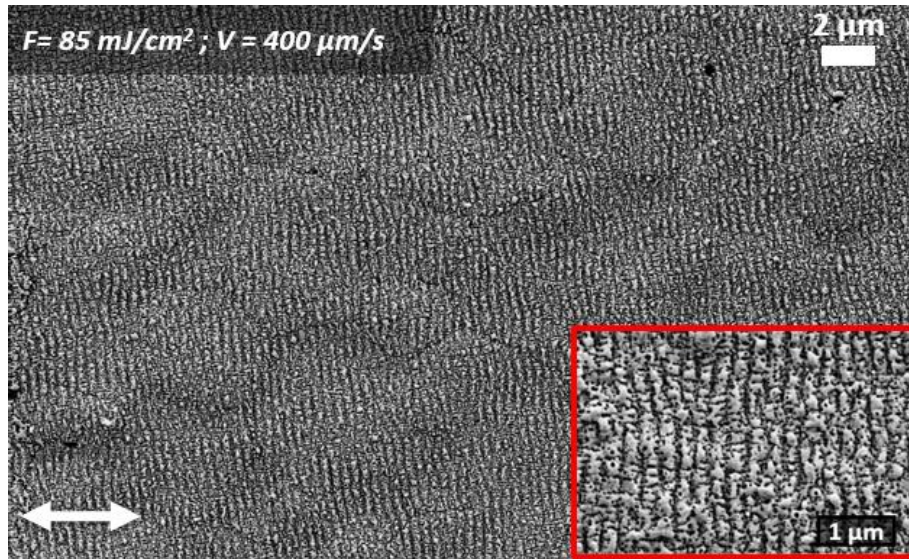


Figure IV.7 : Texturation 1D d'une grande surface de CGO pour  $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$  et  $V = 400 \text{ } \mu\text{m/s}$ .

D'autre part, pour une fluence plus élevée ( $250 \text{ mJ/cm}^2$ ) et en utilisant une vitesse de balayage de  $2000 \text{ } \mu\text{m/s}$ , nous avons aussi réussi à structurer la surface de CGO à grande échelle ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$ ) mais cette fois-ci par la génération des structures parallèles à E (LSFL<sub>//</sub>), avec un temps de processus de  $10 \text{ s/mm}^2$ , comme illustré dans la figure IV.8.

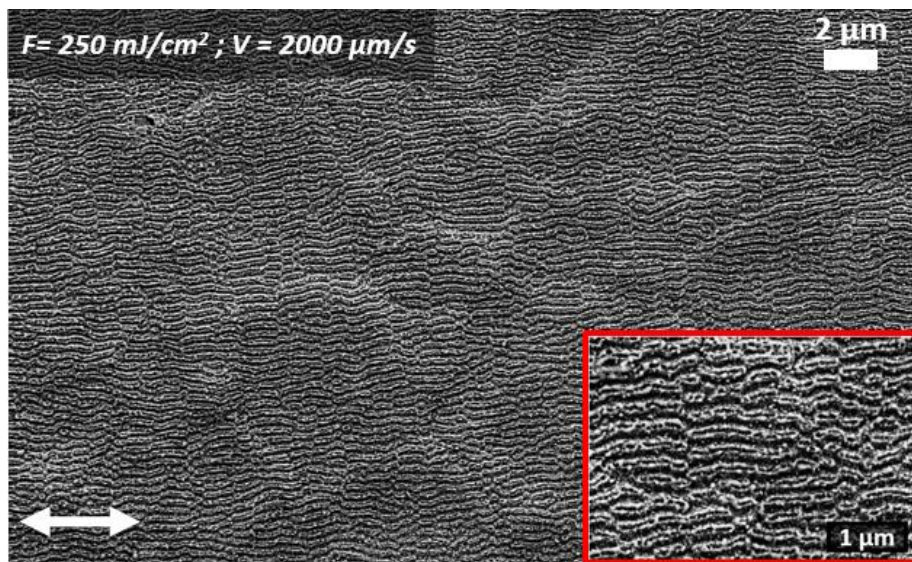


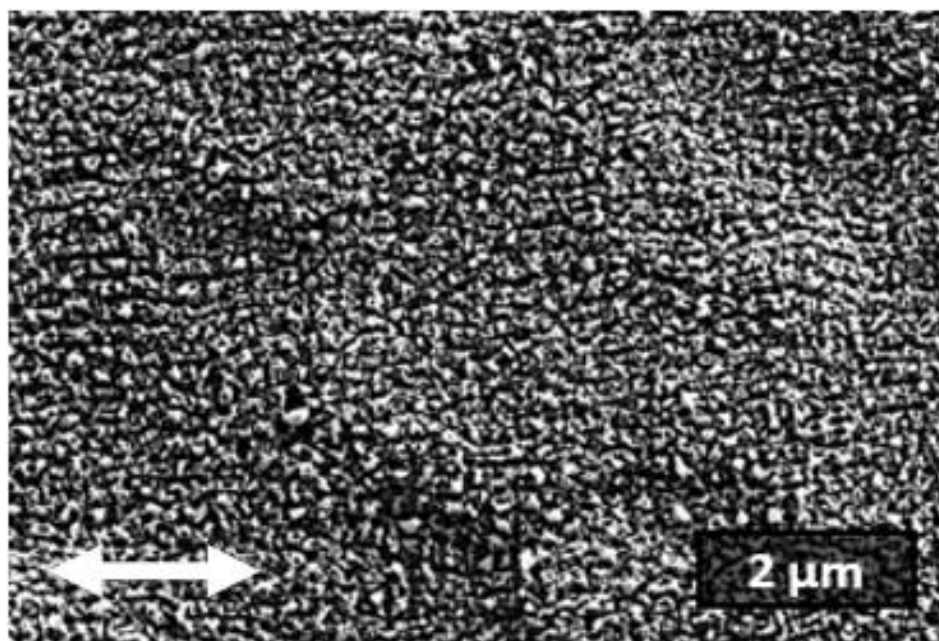
Figure IV.8 : Texturation 1D d'une grande surface de CGO pour  $F = 250 \text{ mJ/cm}^2$  et  $V = 2000 \text{ } \mu\text{m/s}$ .



## **IV.2.2 Texturation de surface à deux dimensions (2D)**

Afin d'augmenter davantage la surface spécifique, nous avons procédé à la double structuration de CGO en utilisant successivement les deux conditions expérimentales présentées ci-dessous selon les deux étapes suivantes :

- **Étape 1** : Appliquer la dose énergétique ( $F_{th} = 85 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $V = 400 \text{ }\mu\text{m/s}$ ) qui engendre la formation des  $LSFL_{\perp}$ .
- **Étape 2** : Appliquer la dose énergétique ( $F_{th} = 250 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $V = 2000 \text{ }\mu\text{m/s}$ ) sur la surface texturée à la première étape, ceci a abouti à la formation d'un réseau de carrés périodiques nanométriques autour de  $(250 \times 250) \text{ nm}^2$ , comme illustré dans la figure ci-dessous.



*Figure IV.9 : Double Structuration 2D de la surface de CGO.*

## **IV.2.3 Estimation de la surface spécifique de CGO améliorée par les LIPSS**

Dans le but de valoriser la contribution des LIPSS dans l'augmentation de la surface spécifique des matériaux, nous avons effectué le calcul du coefficient d'amélioration " $\Sigma$ " spécifique à notre modèle analytique (déjà abordé au chapitre I), et nous avons sélectionné certains travaux

pertinents à cette section en notant les caractéristiques des LIPSS, pour ensuite appliquer ce modèle sur nos trois types d'échantillons (LSFL<sub>//</sub>, LSFL<sub>⊥</sub> et structures quadrillées).

Références	laser / Longueur d'onde (nm)	Matériaux/ nanostructures	Période $\lambda_1$ (nm)	Période $\lambda_2$ (nm)	Taille spécifique $R_{eq}$ (nm)	$\Sigma$ (%)
<i>D.D. Huynh [1]</i>	Nd: YAG (42 ps)	Cu	270	200	68.3	127
	266	<i>Nano-dots 2D</i>				
<i>Nakhoul [2]</i>	Ti: Sapphire (25 fs)	Ni	110		32.5	134
	800	<i>Nano-bumps 1D</i>				
<i>A. Talbi [3]</i>	Yb:YKW (500 fs)	TiO <sub>1.8</sub>	800		142	120
	1030	<i>LSFL 1D</i>				
<i>Gao [4]</i>	picosecond laser (8 ps)	Si	528		104	122
	532	<i>LSFL 1D</i>				
<i>J. Bonse [5]</i>	Ti: Sapphire (150 fs)	Ti	590		171	133
	800	<i>LSFL 1D</i>				
<i>A. Talbi [6]</i>	Ti: Sapphire (100 fs)	TiO <sub>x</sub>	400	200	50	110
	266	<i>Nano-Spikes 2D</i>				
<i>Ehrhardt [7]</i>	fibre laser (25 ns)	SiO <sub>2</sub>	500		163	137
	1064	<i>LSFL 1D</i>				
<i>Parellada-Monreal [8]</i>	Ti: Sapphire (130 fs)	ZnO	145		50.7	140
	800	<i>HSFL 1D</i>				
<i>Dostovalov [9]</i>	PHAROS 6W laser (232 fs)	Cr	696		155.4	125
	1064	<i>LSFL 1D</i>				
<i>Notre travail</i>	Nd: YAG (42 ps) 355 nm	<i>CGO</i>	315		70	125
		<i>LSFL ⊥ 1D</i>				
		<i>CGO</i>	238		75	136
		<i>LSFL // 1D</i>				
		<i>CGO</i>	238	315	100	142
<i>Structures Nano-carrées 2D</i>						

Tableau IV-1 : Coefficient d'amélioration de la surface ( $\Sigma$ ) en fonction de la taille du LIPSS et des périodes ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ).

Le tableau IV.1 nous montre les différentes valeurs de  $\Sigma$  par rapport à la dimension des LIPSS et leur période ( $\lambda_1, \lambda_2$ ). La plus grande amélioration de surface obtenue est de 42% par rapport à la surface vierge de CGO non structurée par laser, et correspond à la double structuration 2D imprimée sous forme de nano-carrées.

### IV.3 Corrélation entre le mode statique et dynamique

Après l'obtention d'une cartographie détaillée de la formation des LIPSS sur la surface de la couche mince de CGO, nous avons essayé à mettre en considération la corrélation qui devra avoir lieu entre les deux modes de structuration laser (statique et dynamique).

Cette relation est établie en utilisant l'équation II-3 du nombre d'impulsion effectif [ $N_{\text{eff}} = N_x \times N_y = (D^2 \times f) / (V \times \Delta Y)$ ] en fonction de la vitesse de balayage, le taux de répétition, le diamètre du faisceau laser et la distance interligne  $\Delta Y$ . Pour cela nous avons choisi deux points de zones distinctes de la cartographie des LIPSS, présentée à la figure III.11, le premier correspond à une  $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$  avec  $N = 25$  impulsions où il y avait uniquement des structures  $\text{LSFL}_{\perp}$ , et le deuxième qui représente la zone des  $\text{LSFL}_{//}$  et  $\perp$ , correspond à  $F = 125 \text{ mJ/cm}^2$  à  $N = 10$ .

La figure IV.10 nous montre les résultats MEB de ces conditions de texturation en mode dynamique avec des valeurs de vitesse respectives de  $1 \text{ mm/s}$  ( $N_{\text{eff}} = 25$ ) et  $2,5 \text{ mm/s}$  ( $N_{\text{eff}} = 10$ ). En observant ces deux images, nous avons pu constater les mêmes morphologies de surface que celle déjà identifiées en mode statique. Ceci implique que la corrélation entre les deux modes de structuration laser a été bien établie concernant la reproductibilité des structures périodiques en mode dynamique indispensable pour l'application ci-après.

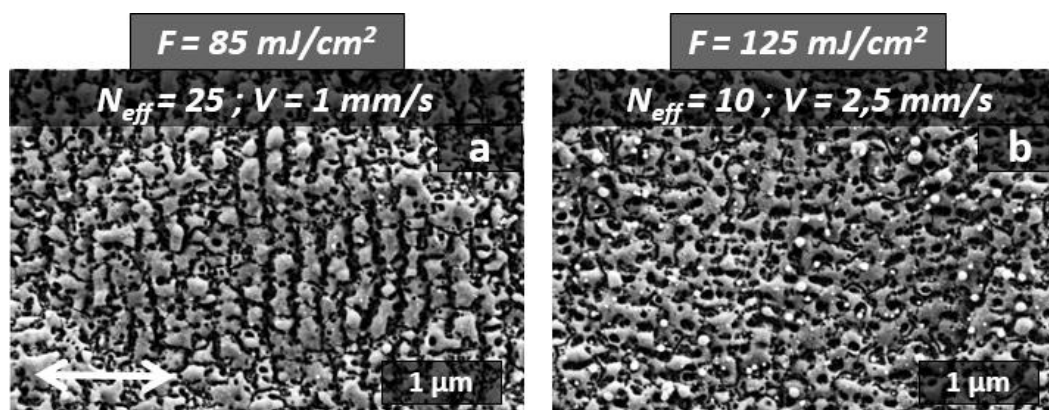
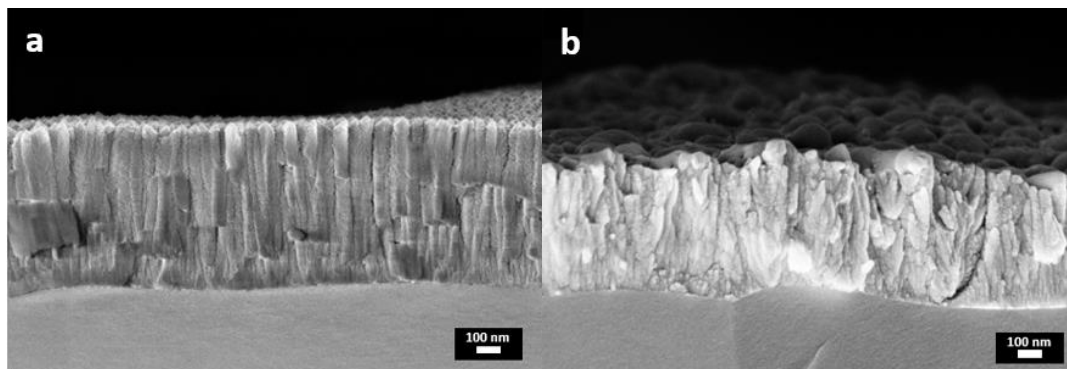


Figure IV.10 : Images MEB montrant la corrélation entre les deux modes statiques et dynamiques pour : (a)  $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$ ;  $N = 25$  tirs et (b)  $F = 125 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $N = 10$  tirs.

## **IV.4 Etude de la rugosité de la surface de CGO après texturation laser**

### **IV.4.1 Comparaison en section transverse entre CGO vierge et CGO traitée en mode dynamique**

La figure IV.11 montre deux images MEB de la section transverse du CGO : la première représente la couche vierge de CGO non traitée par laser, sur laquelle nous observons des grains colonnaires et perpendiculaires au substrat et la deuxième illustre la couche texturée en mode dynamique ( $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $V = 400 \text{ } \mu\text{m/s}$ ). En comparant l'épaisseur des deux couches, nous notons une diminution de 100 nm après l'irradiation, indiquant ainsi une densification de la couche ou une perte de matière. Cette dernière possibilité est confirmée par l'analyse RBS suivante.



*Figure IV.11 : Images MEB de la section transverse de CGO : (a) surface non traitée et (b) surface texturée par laser en mode balayage pour  $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$  et  $V = 400 \text{ } \mu\text{m/s}$ .*

Des mesures effectuées par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ont été réalisées sur ces deux échantillons afin de comprendre le mécanisme menant à la réduction de l'épaisseur après structuration laser. En comparant les signaux RBS, avant et après irradiation, nous constatons qu'il y a une perte de  $\sim 17 \%$  de la quantité de Ce et Gd, confirmant ainsi une perte de matière du film (figure IV.11). Nous pouvons également noter sur la figure ci-dessous que la transition du pic « Ce + Gd » à celui du substrat se fait de manière moins abrupte après le traitement laser. Cela peut être simulé en insérant une certaine rugosité de la couche et indiquerait donc une plus grande rugosité après traitement. Cela est accord avec les images MEB.

Une autre image MEB (figure IV.13) pour la condition d'irradiation dynamique ( $F = 250 \text{ mJ/cm}^2$ ;  $V = 2000 \text{ } \mu\text{m/s}$ ) indique une forte ablation de la couche de CGO lors de la formation des LSFL<sub>//</sub> avec une période environ 240 nm. L'épaisseur de la couche mesurée après l'ablation est d'environ 120 nm, et donc près de 580 nm de la matière de CGO a été éjectée de la surface. Ceci indique que le phénomène d'ablation de la couche de CGO s'est produite comme un effet supplémentaire au processus thermochimique et l'état MIEC transitoire (caractère métallique) pour la formation des LSFL<sub>//</sub> (TLIPSS).

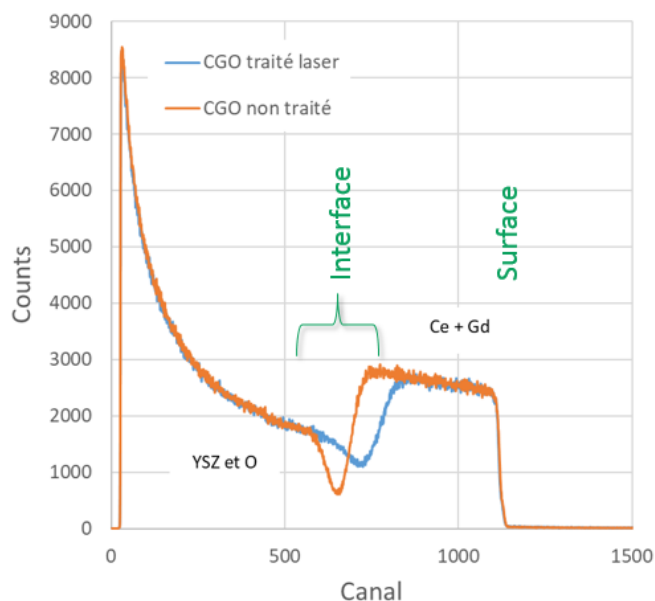


Figure IV.12 : Analyse RBS pour CGO traité (en bleu) et non traité (en orange) par laser.

Les avantages et les inconvénients de ces deux conditions de structuration sont présentés dans le tableau IV.2.

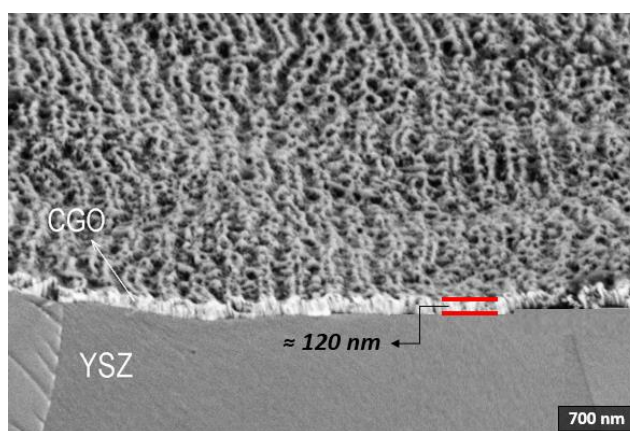


Figure IV.13 : Image MEB de la section transverse de CGO irradiée à  $F = 250 \text{ mJ/cm}^2$  et une vitesse de balayage de  $2000 \text{ } \mu\text{m/s}$ .

Dose énergétique	Avantages	Inconvénients
$F = 85 \text{ mJ/cm}^2$ $V = 400 \text{ } \mu\text{m/s}$	À moindre effet d'ablation de CGO ( $\approx 100 \text{ } \mu\text{m}$ )	Temps de structuration relativement lent
$F = 250 \text{ mJ/cm}^2$ $V = 2000 \text{ } \mu\text{m/s}$	Temps de structuration cinq fois plus rapide	fort effet d'ablation de matière ( $\approx 580 \text{ } \mu\text{m}$ )

Tableau IV-2 : Avantages et inconvénients des deux conditions de structuration en mode dynamique.

#### IV.4.2 Explication des changements structuraux lors de l'irradiation laser

Sur la section transversale de CGO (voir figure IV.14), nous observons de cônes qui se forment au-dessous du sommet de chaque structure périodique LIPSS. Pour bien expliquer la formation de ces cônes, nous avons pris l'équation de l'expansion chimique  $\varepsilon_C$  à l'intérieur du matériau solide qui est présentée comme suit :

$$\varepsilon_C = \alpha_C (\delta - \delta_{\text{Réf}}) \quad \text{Équation IV-1}$$

Avec :

- $\alpha_C$  : le coefficient d'expansion chimique.
- $\delta$  : le coefficient non-stœchiométrique de l'oxygène (dans la formule  $\text{Ce}_x \text{Gd}_{1-x} \text{O}_{2-\delta}$ ).
- $\delta_{\text{Réf}}$  : le coefficient non-stœchiométrique de référence.
- 

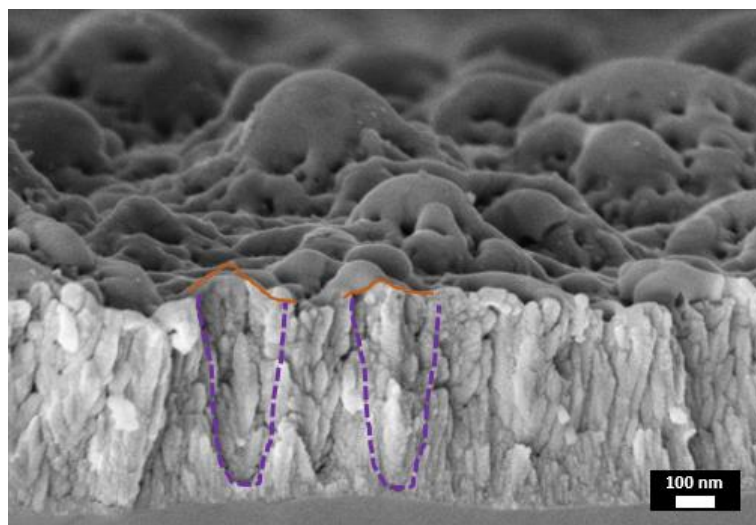


Figure IV.14 : : Observation MEB (section transversale) de cônes dans la couche mince de CGO structurée en mode dynamique ( $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $V = 400 \text{ } \mu\text{m/s}$ ).

En effet, il a été observé dans l'oxyde de cérium non dopé au gadolinium ( $\text{CeO}_2$ ) et CGO, que le coefficient de dilatation chimique  $\alpha_c$  diminue avec l'augmentation de la perte d'oxygène, mais insensible à la température, et nous suggérons que cela résulterait d'interactions entre les défauts de surface entraînant la formation des agglomérations et/ou de défauts complexes avec un taux de perte d'oxygène élevé (c'est-à-dire grande valeur de  $\delta$ ) [10] [11].

## IV.5 Mesures XPS

Pour déterminer l'effet de l'irradiation laser sur la composition chimique de la surface de CGO, afin de mieux comprendre l'évolution de la morphologie des LIPSS, nous avons analysé par XPS trois types de structures obtenues en mode dynamique (Annexe D). Ces trois morphologies déjà présentées correspondent à :

- **Condition 1** ( $LSFL_{\perp}$ ):  $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$ ;  $V = 0,4 \text{ mm/s}$  (Figure IV.15.a).
- **Condition 2** ( $LSFL_{//}$ ):  $F = 250 \text{ mJ/cm}^2$ ;  $V = 2 \text{ mm/s}$  (Figure IV.15.b).
- **Condition 3** (*Nano-Squares*):  $F = 125 \text{ mJ/cm}^2$ ;  $V = 2,5 \text{ mm/s}$  (Figure IV.15.c).

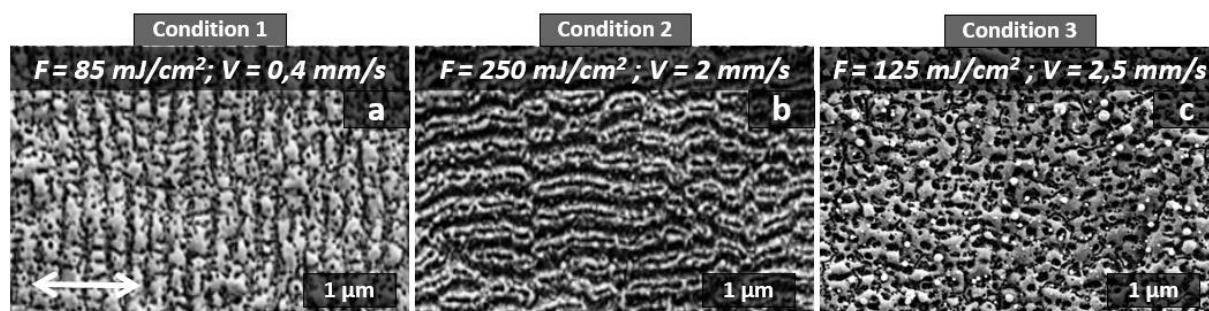


Figure IV.15 : Images MEB des trois conditions d'irradiation laser picoseconde montrant la formation de trois types des nanostructures périodiques sur CGO: (a)  $LSFL_{\perp}$ , (b)  $LSFL_{//}$  et (c) Nano-squares.

La zone analysée en XPS, est typiquement de  $650 \mu\text{m}$  de diamètre avec 2 à 3 nm d'épaisseur. Un exemple de décomposition des différents pics obtenus du cérium sur la zone vierge 1, avec spectre simulé des données identiques, est bien illustré dans la figure IV.16. Les autres mesures seront mises dans l'annexe C. Pour le cérium présenté dans la figure ci-dessous, il s'agit des électrons de la couche électronique 3d qui représente le pic le plus pertinent parmi les autres pics de Ce qui apparaissent sur l'ensemble du spectre XPS.

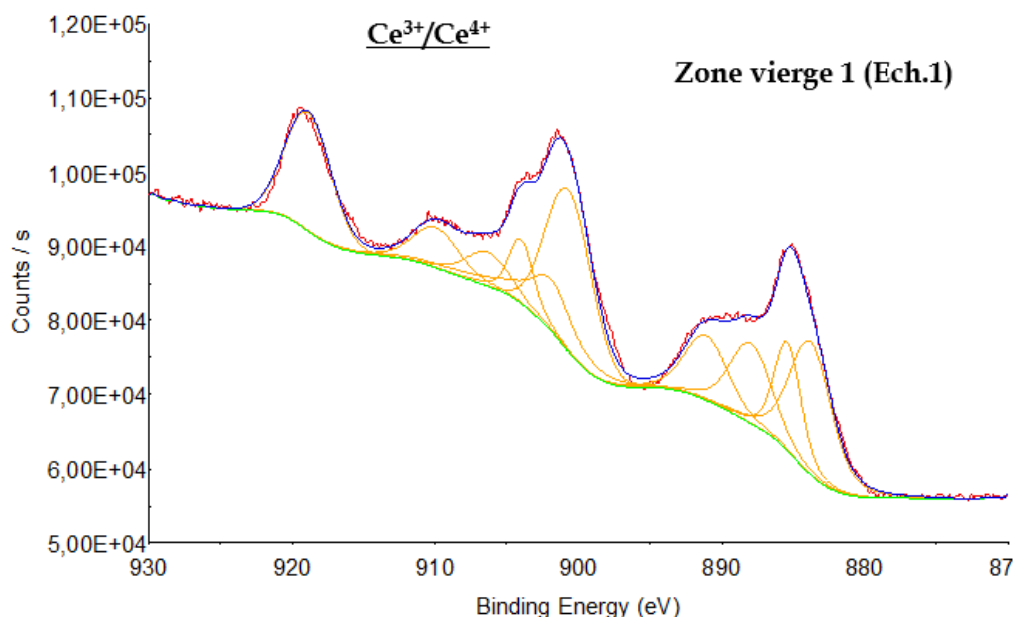


Figure IV.16 : Exemple de fittage des données XPS obtenues sur la zone vierge 1 de CGO.

### • Ratio $Ce^{3+}/Ce^{4+}$

Les conditions 1 et 2 ont été faites sur un même échantillon de base (Echantillon 1) et sont comparées avec la composition de la zone vierge 1, alors que la condition 3 est testée sur un deuxième échantillon de base (Echantillon 2), possédant une autre zone vierge 2. Les deux zones sont sur les mêmes échantillons mais les analyses XPS ont été faites dans de conditions/moments différents, et les analyses XPS ne sont pas reproductibles. Ce qui explique la différence du ratio  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  entre les zones vierges (1 et 2) des deux échantillons comme le montre le tableau IV.3.

Echantillon 1				
	Ce (III) (%)	Ce (IV) (%)	Ratio Ce (III)/Ce(IV)	O1s - Ce (%)
<b>Zone vierge 1</b>	38,3	61,7	0,39	48,44
<b>Condition 1</b>	46,1	53,9	0,46	32,46
<b>Condition 2</b>	42,4	57,6	0,41	35,82
Echantillon 2				
<b>Zone vierge 2</b>	27,4	72,6	0,28	39
<b>Condition 3</b>	27,2	72,8	0,28	41

Tableau IV-3 : Les pourcentages des cations du Cérium dans la couche mince de CGO avant et après structuration par faisceau laser picoseconde selon trois conditions d'irradiation.



Les premiers résultats des spectres XPS ont montré que les conditions 2 et 3 présentent des ratios de  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  similaires à la surface vierge de référence, tandis que nous avons une augmentation nette du ratio de cérium lors de la formation des LSFL<sub>⊥</sub> (Condition 1).

- **Degré d'oxydation du cérium**

En effet, lorsque nous coupons le faisceau laser, le cérium aurait donc la caractéristique à s'oxyder très rapidement, puisque la structuration laser est réalisée à l'air. Nous pouvons tenter de relier les résultats obtenus en XPS à notre connaissance des mécanismes de formation des LIPSS. Les LSFL<sub>⊥</sub> résultent de l'effet d'ablation de CGO par l'accumulation d'un nombre de tirs laser élevé ( $N \approx 70$ ) à faible fluence laser ( $85 \text{ mJ/cm}^2$ ), alors que les Nano-squares et les LSFL<sub>//</sub> apparaissent grâce à un effet d'augmentation de la fluence ( $F = 125,250 \text{ mJ/cm}^2$ ) mais à faible nombre d'impulsions ( $N = 11$  et  $14$  respectivement). La cartographie des morphologies de surface en mode statique, déjà présentée dans le chapitre 3 (figure III.11), explique bien cette tendance. Les résultats XPS montrent la préservation et la stabilité de la chimie de surface de CGO pour les conditions 2 et 3 par rapport à la surface vierge tandis que la condition 1 présente un taux d'oxydation de cérium très bas d'environ 16% par rapport à la zone vierge 1 (48,44 %), comme le montre le tableau IV.3. Le tableau ci-dessous montre les pourcentages atomiques des éléments chimiques (Ce et Gd) présents dans la couche de CGO, et leur ratio Ce/Gd, sans prendre en compte la contribution globale de l'oxygène (Ce-O, Gd-O, etc.) et celle de carbone résultant de la contamination du film mince à l'air et qui ne nous intéresse pas dans cette étude. La couche électronique choisie pour le gadolinium est les électrons "4d".

Echantillon 1			
	Ce3d (%)	Gd4d (%)	Ratio Ce/Gd
<b>Zone vierge 1</b>	8,3	1,3	6,3
<b>Condition 1</b>	9,5	1,4	7
<b>Condition 2</b>	8,7	1	8,7
Echantillon 2			
<b>Zone vierge 2</b>	5,8	1,9	3,2
<b>Condition 3</b>	8,3	2,3	3,6

*Tableau IV-4 : Les pourcentages atomiques des éléments chimiques incorporés dans la couche mince de CGO avant et après structuration laser pour trois conditions d'irradiation.*

Nous pouvons également constater que le ratio Ce/Gd augmente avec l'augmentation de la fluence appliquée par impulsion laser, lorsque nous passons par exemple de la zone vierge 1

(Ratio = 6,3) à la condition 1 et 2 (Ratio = 7 et 8,7 respectivement). Autrement dit, le pourcentage des atomes de cérium situés dans la zone d'analyse XPS (d'épaisseur 2 nm), a cru de manière significative par rapport au gadolinium, due à la diffusion des ions  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  vers la surface de CGO. C'est ce que nous appelons le phénomène de ségrégation des cations cérium, qui peut se produire dans une région spécifique du matériau (tel que les défauts cristallographiques, les joints de grains, etc.), suite au processus de refroidissement par solidification de la zone irradiée, ou bien par l'effet thermique. De plus, il a été déjà démontré dans la littérature que le coefficient de diffusion de cérium augmente avec l'élévation de la température [12]. En effet, nous avons justifié par des simulations numériques réalisées avec le logiciel « COMSOL Multiphysics » (voir paragraphe III.2.5 - figure III.16), que la température atteinte sur la surface de CGO après une seule impulsion laser à  $F = 250 \text{ mJ/cm}^2$  ( $T \approx 4800 \text{ K}$ ) est beaucoup plus élevée que celle à  $85 \text{ mJ/cm}^2$  ( $T \approx 1700 \text{ K}$ ). Par conséquent, l'apparition de l'état MIEC transitoire, dans les conditions des  $LSFL_{//}$  et Nano-squares, a accéléré le processus de ré-oxydation de la couche de CGO contrairement au cas des  $LSFL_{\perp}$  où le CGO demeure dans son état désoxydé. Le schéma ci-dessous résume les différents niveaux d'oxydation de surface en fonction de la dose énergétique appliquée et de la température de surface résultante après une seule impulsion laser.

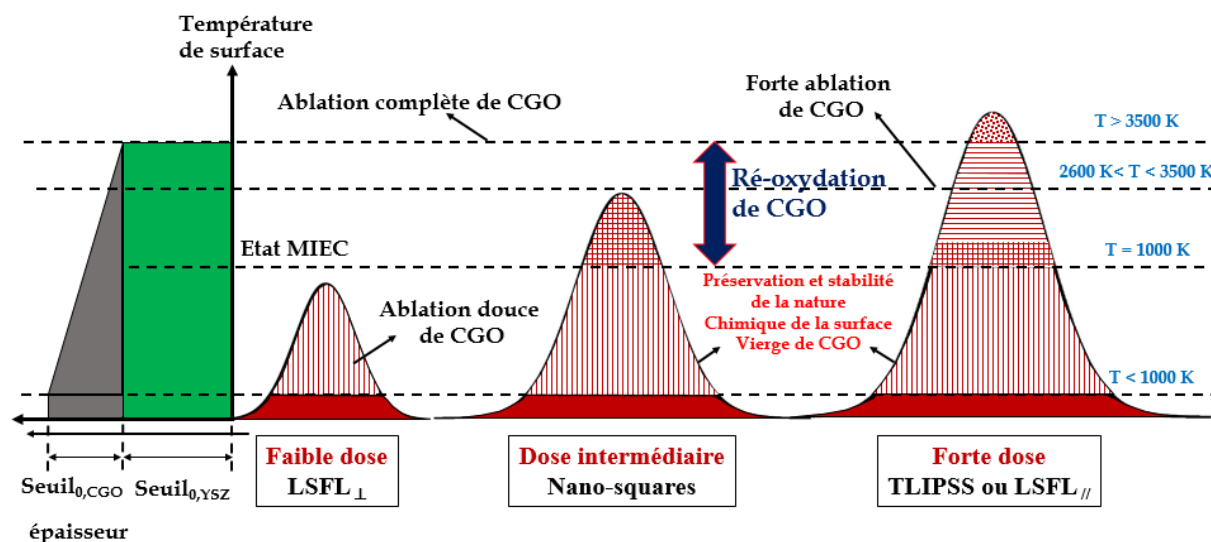


Figure IV.17 : Vue schématique des niveaux d'oxydation de surface dépendant de chaque type de structure formée sur CGO en fonction de la température de surface engendrée après une seule impulsion laser.

Tous ces résultats ont montré la corrélation avec le mode statique et ont justifié notre hypothèse des TLIPSS produites par processus thermo-chimique que nous avons abordé dans le chapitre 3 pour expliquer le changement d'orientation des LSFL sur le même motif laser.

Pour éviter la ré-oxydation à l'air ambiant des couches minces de CGO après la structuration laser, nous avons l'intérêt à évoquer, dans un projet à plus longue échéance, une réalisation des traitements de surface de CGO dans une enceinte sous vide contrôlée avec de l'argon, sur lesquels nous passons directement aux analyses XPS sans les exposer à l'air, et voir l'information que nous pouvons tirer de cette nouvelle configuration.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons reproduit avec succès la formation des LIPSS en mode dynamique indispensable à l'application pour des cellules électrochimiques. Pour des conditions équivalentes à une fluence  $F = 85 \text{ mJ/cm}^2$  et des vitesses de balayage  $V$  de 0,4 à 0,6 mm/s, des LSFL perpendiculaires à la polarisation du faisceau laser de 300 nm de période ont été formées sur des grandes surfaces jusqu' à  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ . Les spectres EDX ont montré que ces structures périodiques sont bien présentes sur la surface de la couche mince CGO. À des fluences laser plus importantes et des vitesses de balayage relativement élevées, comme par exemple pour  $F = 250 \text{ mJ/cm}^2$  et  $V = 2 \text{ mm/s}$ , nous avons observé des LIPSS parallèles identiques à celles obtenues en mode statique, avec une période de 230 nm environ. Des structures sous forme de fissures carrées ont apparu sur le substrat YSZ après l'ablation complète de la couche mince de CGO. Une double irradiation du faisceau laser dans la même zone avec deux conditions d'irradiation laser différentes a permis la formation d'une structuration 2D sous formes de nano-squares, due à la superposition des LSFL ( $//$  et  $\perp$ ). Grâce aux images MEB en coupe transverse, renforcées par les analyses RBS, nous avons constaté, dans le cas de  $LSFL_{\perp}$  une diminution de 100 nm d'épaisseur de la couche mince de CGO par rapport à la surface initiale, alors que la formation des  $LSFL_{//}$  a entraîné une réduction plus importante d'environ 580 nm qui peut être préjudiciable à la tenue de la couche. Au moyen de notre modèle géométrique, la plus grande amélioration de la surface spécifique a été estimée à 42%. Finalement, des mesures XPS, permettant de déterminer la composition chimique de CGO avant et après irradiation laser, ont confirmé la préservation et la stabilité chimique de la couche de CGO pour les  $LSFL_{//}$  et les nano-squares (état MIEC), tandis que le degré d'oxydation et le ratio  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  ont été modifié lors de la formation des  $LSFL_{\perp}$ . Afin d'évaluer l'efficacité du procédé de texturation de surface, nous avons pu obtenir une surface de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  de LIPSS, pour une vitesse de balayage de 2 mm/s, et une durée totale d'irradiation laser de 33,5 min. Nous obtenons donc une vitesse de procédé de structuration de  $12 \text{ mm}^2/\text{min}$ .

## Références

- [1] T. T. D. Huynh, N. Semmar, « Dependence of ablation threshold and LIPSS formation on copper thin films by accumulative UV picosecond laser shots », *Appl. Phys. A*, vol. 116, n° 3, p. 1429-1435, sept. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8255-0.
- [2] 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.
- [3] A. Talbi *et al.*, « Femtosecond laser irradiation of titanium oxide thin films: accumulation effect under IR beam », *Appl. Phys. A*, vol. 126, n° 5, p. 390, mai 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03568-5.
- [4] Y.-F. Gao *et al.*, « Picosecond laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on crystalline silicon », *Surfaces and Interfaces*, vol. 19, p. 100538, juin 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100538.
- [5] 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, sept. 2012, doi: 10.2351/1.4712658.
- [6] A. Talbi, C. T. Tameko, A. Stolz, E. Millon, C. Boulmer-Leborgne, et N. Semmar, « Nanostructuring of titanium oxide thin film by UV femtosecond laser beam: From one spot to large surfaces », *Applied Surface Science*, vol. 418, p. 425-429, oct. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.033
- [7] M. Ehrhardt, B. Han, F. Frost, P. Lorenz, et K. Zimmer, « Generation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) in fused silica by single NIR nanosecond laser pulse irradiation in confinement », *Applied Surface Science*, vol. 470, p. 56-62, mars 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.119.

- [8] L. Parellada-Monreal, I. Castro-Hurtado, M. Martínez-Calderón, L. Presmanes, et G. G. Mandayo, « Laser-induced periodic surface structures on ZnO thin film for high response NO<sub>2</sub> detection », *Applied Surface Science*, vol. 476, p. 569-575, mai 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.01.115.
- [9] A. V. Dostovalov et al., « LIPSS on thin metallic films: New insights from multiplicity of laser-excited electromagnetic modes and efficiency of metal oxidation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 491, p. 650-658, oct. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.05.171.
- [21] F. Keilmann and Y. H. Bai, « Surface polariton photography », 1982, doi: <https://doi.org/10.1364/CLEO.1982.WK5>.
- [10] S. R. Bishop, K. L. Duncan, et E. D. Wachsman, « Surface and bulk oxygen non-stoichiometry and bulk chemical expansion in gadolinium-doped cerium oxide », *Acta Mater.*, vol. 57, n° 12, p. 3596-3605, juill. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.04.017.
- [11] S. R. Bishop, K. L. Duncan, et E. D. Wachsman, « Defect equilibria and chemical expansion in non-stoichiometric undoped and gadolinium-doped cerium oxide », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 5, p. 1436-1443, févr. 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2008.09.026.
- [12] Wei, Y., Fang, B., Arai, T., & Kumagai, M. (2005). Electrolytic oxidation of Ce(III) in nitric acid and sulfuric acid media using a flow type cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(6), 561–566. doi:10.1007/s10800-005-1820-7



---

## V. Texturation de l'interface YSZ/CGO par faisceau laser picoseconde

---

### *Préambule*

En raison des caractéristiques mécaniques et microstructurales des matériaux céramiques, la fabrication des nano- et microstructures reste très délicate. Les matériaux céramiques, comme la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ), l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et l'hydroxyapatite (HA), présentent des propriétés avantageuses par rapport aux polymères et les métaux, telles qu'une résistance thermique, une stabilité chimique, une grande dureté avec une meilleure

biocompatibilité [1], notamment pour l'utiliser dans les industries de l'aérospatiale et de l'automobile [2][3], et la réalisation des micro bio-interfaces dans le domaine biomédical [4][5]. La texturation des surfaces céramiques est généralement effectuée par la gravure plasma durant laquelle deux types de réactions interviennent : la gravure chimique qui implique les interactions comprenant les espèces chimiques de la phase gazeuse dans le plasma, et la gravure physique ou "pulvérisation" conduisant à l'expulsion des atomes de la surface du substrat exposé au plasma [6]. Cependant, M.G. Holthaus et al. [7] ont comparé six techniques modernes pour créer des motifs de structures périodiques micrométriques sur quelques céramiques avec des tailles allant de 5 à 200  $\mu\text{m}$ .

Par analogie à notre cas de céramique solide YSZ, nous avons choisi trois méthodes parmi elles qui nécessitent l'utilisation des substrats céramiques solides, à savoir le micro-usinage CNC (Computer Numerical Control) et deux types de traitement laser : le premier est basé sur le phénomène d'ablation thermique et l'autre sur le modelage par la méthode d'interférence DLIP (Direct Laser Interference Patterning).

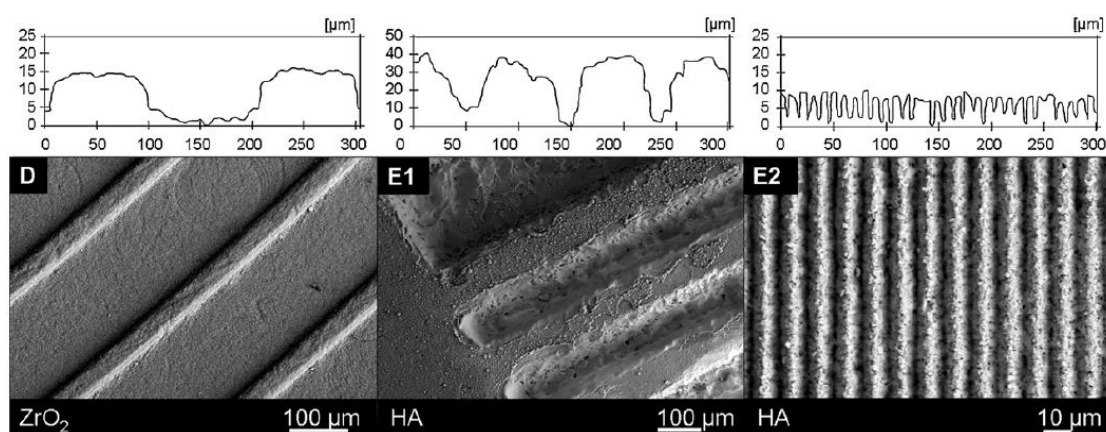


Figure V.1 : Images MEB des surfaces céramiques micro-modelées. D : micro-gravures formées sur  $\text{ZrO}_2$  de largeur 200  $\mu\text{m}$  et d'amplitude 15  $\mu\text{m}$  ; E1 : micro-canaux de 100  $\mu\text{m}$  d'amplitude 40  $\mu\text{m}$  sur la surface de HA ablatée par laser ; E2 : micro-gravures de 10  $\mu\text{m}$  de hauteur 8  $\mu\text{m}$  induites par des interférences laser (DLIP) [7].

La figure ci-dessus nous montre les différentes structures micrométriques obtenues sur la surface de la zircone  $\text{ZrO}_2$  usinés à l'aide d'une pointe CNC à bille avec un diamètre de 500  $\mu\text{m}$ , une vitesse d'avance de 125 mm/min et une rotation de 40000 tours/min (Figure V.1-D), les micro-motifs obtenus sur l'hydroxyapatite HA soumis à une ablation du faisceau laser Nd:YAG nanoseconde à 1064 nm (Figure V.1-E1), ainsi que les gravures générées par le phénomène d'interférence DLIP sur HA en utilisant un laser ns à 266 nm, une fluence laser de 0,6 J/cm<sup>2</sup> après 50 impulsions d'une durée d'impulsion de 10 ns.



Cependant, il a été récemment démontré que l'utilisation du laser pour structurer la surface des matériaux diélectriques à large bande interdite ( $\approx 6$  eV) pourrait être envisagée grâce à des faisceaux laser ultracourt, dans le but d'obtenir des Ripples nanométriques avec des périodes de l'ordre de la longueur d'onde utilisée du faisceau. En effet, Dufft et al [8] ont observé sur l'oxyde de zinc (ZnO) les deux types de LIPSS (LSFL et HSFL) par l'intermédiaire d'un faisceau laser femto-seconde à 800 nm pour des valeurs de fluence laser allant de 0.7 à 0.8 J/cm<sup>2</sup> (pour les LSFL) et de 0.5 à 0.7 J/cm<sup>2</sup> (pour les HSFL). D'autre part, Bashir et al [9] ont formé des structures HSFL, assistées par le modèle d'auto-organisation, de période 70 nm sur la surface de diélectrique CaF<sub>2</sub> (fluorure de calcium), irradiée par un faisceau laser femto-seconde à 800 nm avec une fluence de 0.5 J/cm<sup>2</sup> qui est légèrement supérieure au seuil d'ablation de CaF<sub>2</sub>.

En se basant sur le même dispositif laser picoseconde à 355 nm utilisé plus-haut pour texturer la surface de CGO, nous allons irradier cette fois la surface du revêtement superficiel d'YSZ (d'épaisseur 8  $\mu$ m), déposé par la méthode de sérigraphie sur un cermet poreux Ni-YSZ (22  $\mu$ m), comme le montre la figure V.2.

Dans ce chapitre, notre but est donc de former des structures périodiques nanométriques sur YSZ dans les deux modes statiques et dynamiques, comme celles réalisées dans le cas de CGO, afin d'augmenter également la surface spécifique mais cette fois-ci sur l'interface YSZ/CGO. Il en résulte une double amélioration de la surface d'échange entre les électrodes et donc de meilleures performances attendues au niveau de la cellule SOEC.

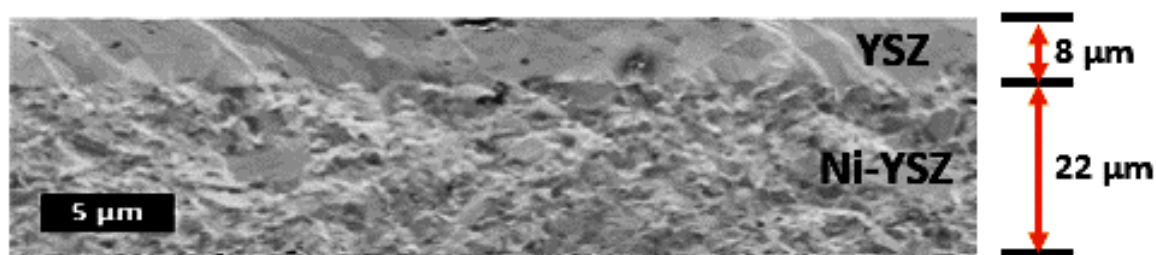


Figure V.2 : Image MEB de la coupe transverse du substrat YSZ.

## V.1 Approche expérimentale utilisée pour structurer l'interface YSZ/CGO

Contrairement à la première approche appliquée au CGO et déjà abordée au chapitre III, la deuxième approche consacrée à YSZ est fondée, en premier lieu, sur l'idée de structurer directement le substrat YSZ par les impulsions picosecondes, et de faire optimiser en second

lieu la formation des ondulations périodiques "Ripples", pour passer à la deuxième étape où il s'agit de déposer la couche mince de CGO sur l'YSZ structuré (voir Figure V.3).

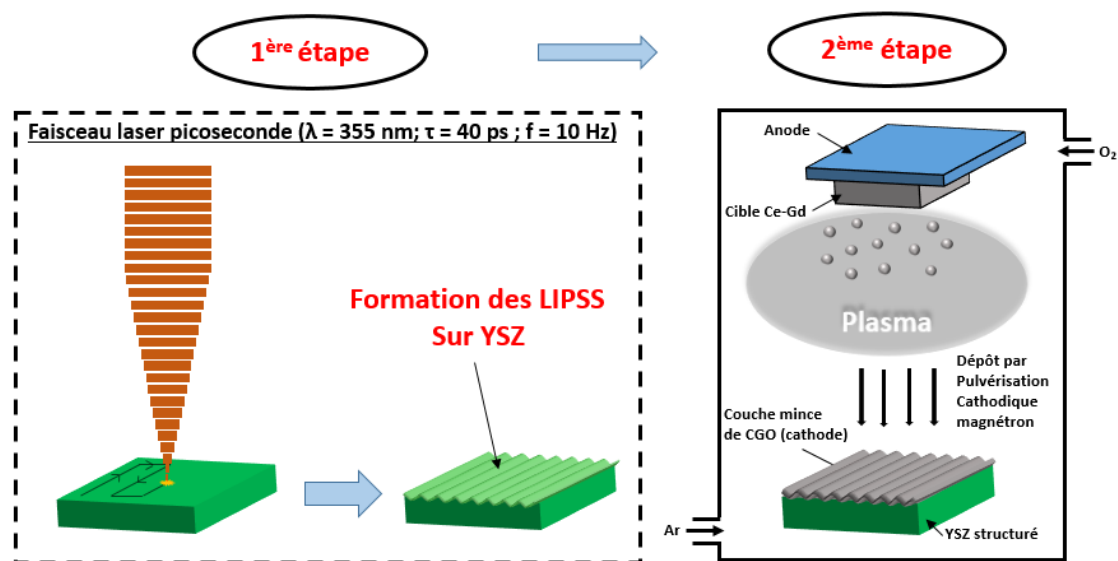


Figure V.3 : Les étapes expérimentales pour texturer YSZ suivie de dépôt de la couche mince de CGO.

Comme le matériau YSZ utilisé dans notre expérience est plus épais que la couche mince de CGO (épaisseur de CGO  $\approx 600 \text{ nm}$ ), et vu que la valeur de la bande interdite de YSZ ( $E_{\text{gap}} \approx 5,8 \text{ eV}$ ) [10], est plus large que celle de CGO ( $E_{\text{gap}} \approx 3,7 \text{ eV}$ ) [11], nous sommes moins contraints à appliquer des énergies faibles pour YSZ comme celle dans le cas d'une couche mince (CGO) où le risque de décollement peut avoir lieu lors de l'irradiation à forte intensité du faisceau laser pulsé, puisque le seuil d'ablation  $F_{\text{th}}$  d'un tel matériau dépend non seulement de l'épaisseur de la couche mais aussi de la quantité d'énergie nécessaire à l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Par exemple, pour ablater la surface de diélectrique d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $E_{\text{gap}} = 7 \text{ eV}$ ) [10] avec des impulsions femto-secondes à  $785 \text{ nm}$ , Kim et al. ont déterminé un seuil d'ablation à une seule impulsion  $F_{\text{th}}(1)$  égal à  $5.62 \text{ J/cm}^2$  [12]. En appliquant des paramètres similaires du faisceau laser, le  $F_{\text{th}}(1)$  du métal de niobium (Nb) a été déterminé par Mannion et al. [13] pour être égal à  $0,19 \text{ J/cm}^2$ , où la densité électronique dans la bande de conduction est beaucoup plus élevée que celle de l'alumine. Et donc nous pouvons affirmer que le seuil d'ablation d'un diélectrique est généralement plus élevé que celle d'un métal.

En plus, un phénomène intéressant a été observé lorsqu'une surface de zircon a été exposée au laser, l'effet de noircissement ("Darkening") [14][15]. D'après Pereira et al. [16] avec les travaux de Guo et al. [17], cet effet d'assombrissement pourrait être dû à la perte d'oxygène

### Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

sur la surface d'YSZ lors de l'irradiation laser, c'est ce que nous avons observé à l'échelle macroscopique sur notre échantillon traité par le faisceau laser picoseconde en mode ablation (où la couleur verte d'YSZ se transforme en grise foncée) (Figure V.4-a). Au niveau morphologique, ceci peut être dû à la formation des micro-grains sur la surface structurée d'YSZ, dont leur taille varie de 1 à 4  $\mu\text{m}$ , comme le montrent les figures V.4-b et V.4-c. Cette variation de couleur a été remarquée par Pereira [16] pour plusieurs échantillons YSZ texturés au laser (micro-gravures, micro-grains, etc.) pour des valeurs de fluence allant de 212 à 424  $\text{J}/\text{cm}^2$  et des vitesses de balayage variant entre 15 et 50  $\text{mm}/\text{s}$ . Cependant, un éclaircissement de surface se produit sur ces échantillons après environ 2h de traitement thermique de surface à 500 ou 1200  $^{\circ}\text{C}$ .

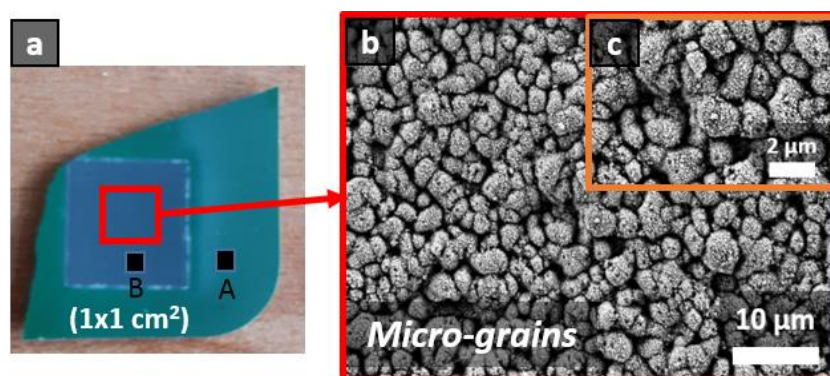


Figure V.4 : (a) L'effet de noircissement sur l'YSZ structuré par le faisceau laser picoseconde à 355  $\text{nm}$  à  $F = 625 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  et  $V_x = 0,1 \text{ mm}/\text{s}$ , (b) Image MEB montrant l'apparition de micro-grains sur la surface de l'YSZ ablatée et (c) L'agrandissement de l'image MEB présentée en (a).

En outre, sur l'image SEM en coupe transversale de l'YSZ texturé, nous pouvons confirmer qu'environ la moitié de l'épaisseur de l'YSZ est ablatée de la surface Ni-YSZ adjacente par rapport à la surface YSZ non traitée, en raison de la fluence laser élevée appliquée (Figure V.5).

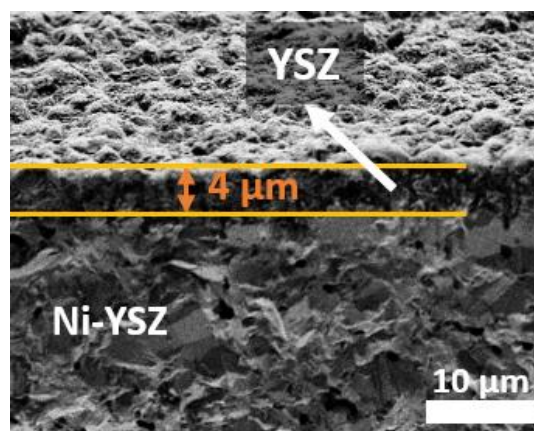


Figure V.5 : Image MEB montrant la section transversale du matériau YSZ après texturation laser pour  $F = 625 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ,  $V_x = 0,1 \text{ mm}/\text{s}$  et  $\Delta Y = 0,1 \text{ mm}$ .

Des mesures de diffractométrie des rayons X (DRX) ont été réalisées par la méthode  $\theta$ - $2\theta$  au laboratoire du GREMI sur ces deux zones de l'échantillon YSZ : Zone A (non traitée) et Zone B (structurée par laser) afin de mettre en évidence les phases cristallines détectées. A partir des coefficients d'absorption de Y, Zr et O par les rayons X, nous pouvons estimer que 90% du signal diffracté provient des 10-15 premiers micro-mètres de la surface de l'YSZ. Les phases cristallisées observées sont :

- **Zircone stabilisée à l'yttrium  $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$  (ou 8YSZ), avec une phase cubique  $a = 0,514$  nm).**
- **Oxyde de nickel (NiO).**

Pour la zone A non traitée, l'YSZ était prédominant avec une petite trace de NiO (Figure 6.a). La position des pics de diffraction est faiblement décalée ( $0,1^\circ$  environ) vers les petits angles, reflétant un paramètre de réseau ( $a=0,516$  nm) légèrement supérieur à celui attendu pour la phase 8YSZ ( $a=0,514$  nm). Le film est bien cristallisé : faible largeur à mi-hauteur "FWHM" ( $0,076^\circ$ ) qui conduit à une taille moyenne des cristallites d'environ 150 nm. Cependant, pour la zone B traitée par laser, l'YSZ et le NiO ont été détectés, avec des rapports approximativement équivalents des deux phases (Figure 6.b). De plus, une exaltation du NiO au détriment de l'YSZ est identifiée après le traitement, confirmée par le balayage X dans les deux zones. La cristallinité est sur la ligne (111) (FWHM= $0,166^\circ$ ) avec une taille moyenne des cristallites d'environ 50 nm.

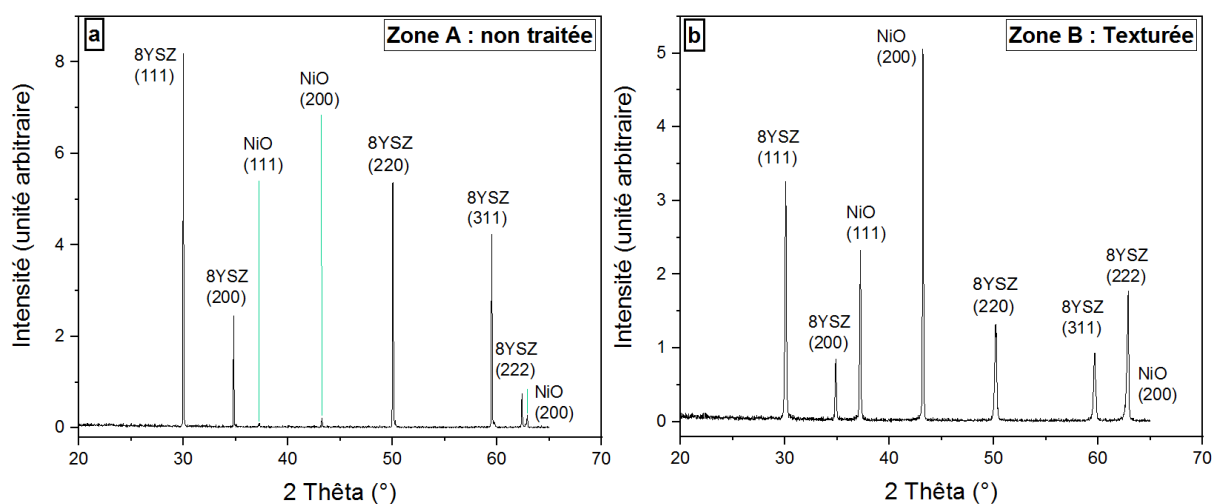


Figure V.6 : Diffraction des rayons X sur le film YSZ pour les deux zones : (a) Zone A non traitée et (b) Zone B texturée.

Par conséquent, l'effet d'assombrissement a induit une baisse de la cristallinité de l'YSZ, c'est-à-dire une "amorphisation" du matériau, et la position en  $2\theta$  des pics de l'YSZ est

significativement décalée vers les angles élevés. En effet, le pic (111) est légèrement décalé de  $29.99^\circ$  (avant la structuration laser) à  $30.08^\circ$  (après traitement), et la texturation laser induit une diminution du paramètre de réseau de l'YSZ.

Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier tout d'abord le mode statique de texturation d'YSZ pour savoir quelles sont les meilleures conditions pour obtenir les LIPSS.

## V.2 Mode statique (YSZ)

### V.2.1 Détermination de la fluence seuil d'YSZ par la méthode de LIU

Pour les matériaux céramiques complexes comme l'YSZ  $[(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}]$ , la formation des structures périodiques est produite pour une fluence inférieure au seuil d'ablation ( $F_{\text{seuil}}$  ou  $F_{\text{th}}$ ) de la céramique simple elle-même (ici c'est la zircone). En effet, des LIPSS homogènes, de type LSFL, ont été élaborées uniquement sur la phase métallique (Nb) du composite appelé alumine-zircone-niobium  $\text{Al}_2\text{O}_3 - n\text{ZrO}_2 - \text{Nb}$  (78.3 - 1,7 - 20 % volumique), au moyen d'un laser femto-seconde à 1025 nm, et en appliquant une fluence laser de  $0,4 \text{ J/cm}^2$  qui dépasse le seuil d'ablation de niobium [18], alors qu'aucune modification chimique et morphologique n'a été détectée sur la surface de la matrice céramique, puisque la fluence maximale appliquée du faisceau laser ( $F = 0,4 \text{ J/cm}^2$ ) est très loin du seuil d'ablation de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $F_{\text{th}} = 5,62 \text{ J/cm}^2$ ) [12]. En outre, presque tous les types de matériaux exigent une valeur de fluence proche du seuil d'ablation pour fabriquer des LIPSS sur la surface [19]. Des analyses AFM de la surface de Nb, présentée dans la figure V.7, montre une période spatiale des LSFL de 750 nm avec une hauteur de 263 nm.

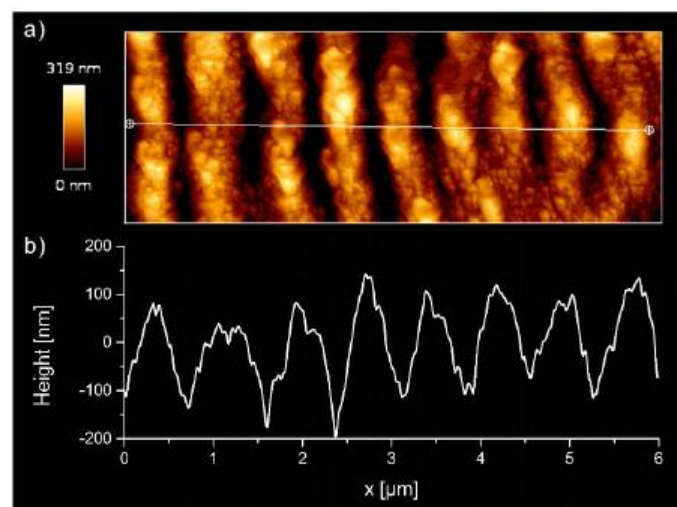


Figure V.7 : Mesures AFM sur la phase métallique Nb : a) micrographie AFM des LSFL obtenues avec  $F = 0,40 \text{ J/cm}^2$ , b) profil de hauteur de surface obtenu à partir de la micrographie AFM de (a) le long de la ligne blanche [18].

Par analogie à la couche mince de CGO, la fluence seuil d'YSZ est déterminée également par l'intermédiaire de la méthode de LIU [20]. La figure V.8 nous montre la variation du diamètre du motif imprimé de la zone endommagée par le faisceau laser en fonction des valeurs énergétiques utilisées lors de notre expérimentation.

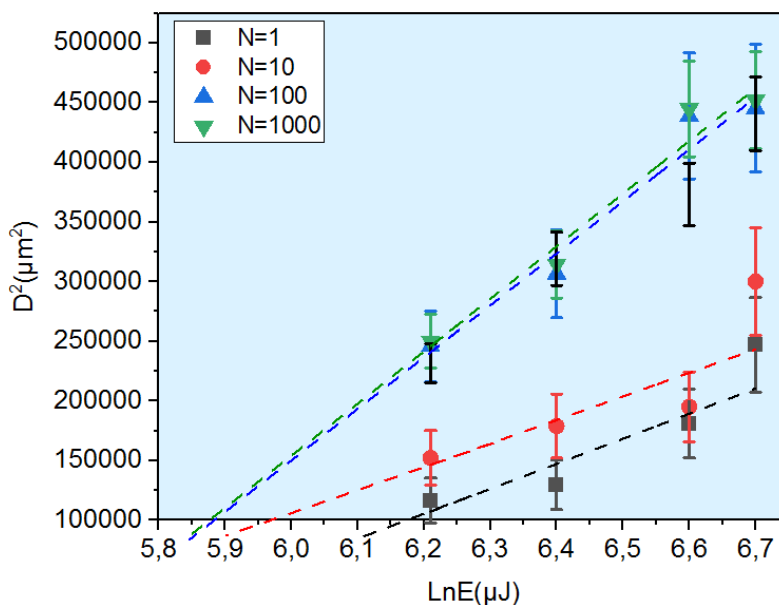


Figure V.8 : Variation du diamètre de spot laser de la surface de YSZ en fonction de  $\ln(E)$  pour des nombres de tirs comprises entre 1 et 5000.

De même, pour vérifier l'effet d'incubation mis en jeu pour le matériau YSZ, nous traçons la courbe d'incubation à partir des courbes représentées dans la figure précédente. Nous trouvons que la fluence seuil à l'infini  $F_{th}(N = 1000)$  vaut  $118 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ . Le modèle de "Lenzner" estime une amélioration de 9 fois environ au niveau du coefficient d'absorption de la couche structurée d'YSZ après 1000 tirs, dont l'efficacité impulsionnelle ' $\beta$ ' de chaque tir laser vaut  $13.72 \text{ cm}^2/\text{J}$ . Ainsi, le taux de modification impulsionnelle ' $\gamma$ ' d'une énergie d'ablation critique est égal à  $0.04 \text{ cm}^2/\text{J}$  (figure V.9).

Nous pouvons remarquer sur cette courbe que la fluence seuil d'ablation d'YSZ décroît presque linéairement en augmentant le nombre d'impulsions  $N$ , c'est « l'effet d'incubation » mis en jeu pour YSZ. Par exemple, la fluence seuil pour 100 tirs ( $F_{th,100} = 128 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ) est plus petite que celle pour 1 seul tir laser ( $F_{th,1} = 148 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ )

Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

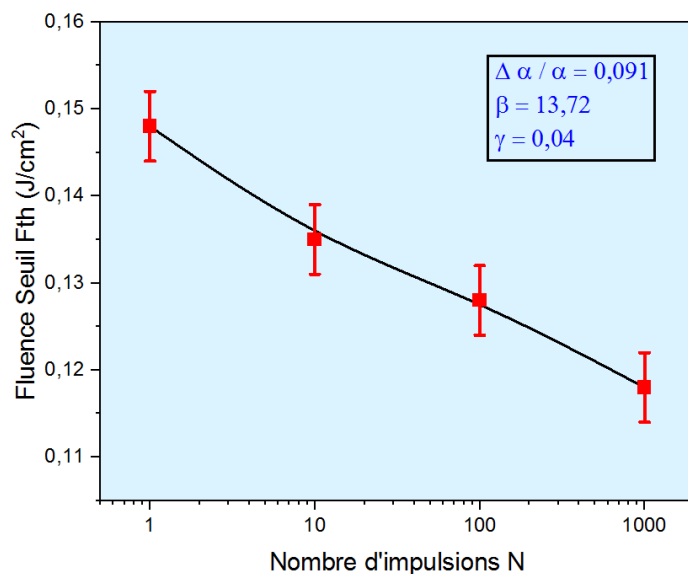


Figure V.9 : La courbe d'incubation du substrat YSZ irradié par faisceau laser picoseconde.

Pour le même diamètre fixe du spot laser déjà choisi pour traiter la couche mince de CGO ( $D \approx 550 \mu\text{m}$ ), la figure V.10 présente l'image MEB du motif laser sur la surface de YSZ irradiée à une fluence de  $312 (\pm 4) \text{ mJ}/\text{cm}^2$  et un nombre de tirs égal à 500 en mode statique. Elle nous montre trois zones d'interaction entre le faisceau laser et la matière : ablation, fusion et recuit. Vu que le faisceau laser a la forme gaussienne (désignée par la ligne rouge pointillée), la région centrale d'ablation reçoit la quantité d'énergie la plus élevée (pic d'intensité), entraînant un trou résultant de l'arrachement du matériau YSZ.

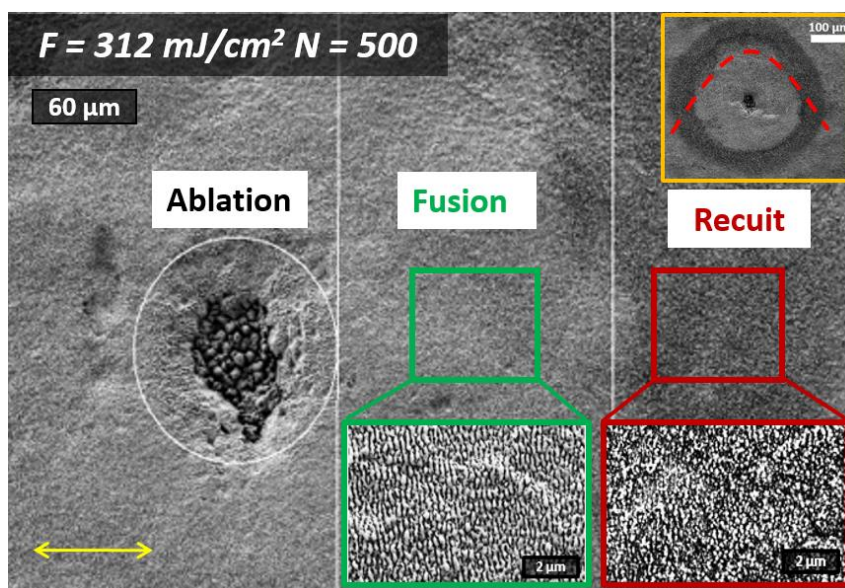


Figure V.10 : Image MEB micrométrique montrant les 3 régions du motif laser formé sur la surface d'YSZ en mode statique : le cercle blanc (ablation) ; l'encadré vert (fusion) ; l'encadré rouge (recuit) ; ainsi l'encadré jaune qui présente le motif du spot laser sur lequel on voit la ligne pointillée du profil gaussien du faisceau laser picoseconde de diamètre  $550 \mu\text{m}$ .

Cependant, en passant du centre vers les frontières, l'intensité du faisceau laser diminue progressivement pour atteindre une valeur moyenne de fluence (phase de fusion), susceptible de texturer YSZ pour former les LIPSS. Aux extrémités, l'énergie du faisceau laser assez faible a généré uniquement des modifications locales (recuit) sur la surface d'YSZ. Ces changements superficiels font varier la rugosité topographique initiale de la surface de céramique YSZ.

## **V.2.2 Effet du nombre d'impulsions en fonction de la fluence laser appliquée sur YSZ**

Trois types de processus liés aux accumulations du nombre de tirs ont été considérés pendant l'interaction du laser ultracourt avec la matière : l'excitation des électrons de valence par absorption linéaire ou non linéaire des photons laser, suivie par le mécanisme de chauffage de la bande électronique, et finalement la thermalisation du couple réseau-matière. Le champ laser est capable d'ioniser les matériaux irradiés si l'intensité du faisceau laser est suffisante pour les électrons de valence peuvent dépasser la bande interdite spécifique du matériau, et susciter par conséquent la création du plasma avant le transfert de l'énergie au réseau. En effet, l'énergie d'un photon laser picoseconde à 355 nm vaut 3.5 eV, qui est très inférieur à la valeur de la bande gap d'YSZ (5,8 eV), ce qui exclut le phénomène d'absorption linéaire des photons. De plus, l'absorption multi-photonique et/ou par effet tunnel, connues par le terme « photo-ionisation », n'est plus possible pour YSZ vu que l'intensité maximale atteinte au niveau de la surface, qui est de l'ordre de  $10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>, est très petite pour induire ce régime non linéaire ( $\ll 10^{12}$  à  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>)[21]. Et donc, l'absorption par avalanche ne sera plus significative car elle nécessite également une intensité très élevée du faisceau laser ( $\approx 10^{14}$  Watt/cm<sup>2</sup>) (voir figure V.11). Par conséquent, le substrat YSZ ne sera pas ionisé sous l'effet de faisceau laser, et son comportement diélectrique initial demeure permanent. Une autre proposition pouvant expliquer la formation des LIPSS sur YSZ est donc l'effet thermique qui résulte de l'accumulation de l'énergie déposée sur la surface de YSZ, en augmentant le nombre de tirs du faisceau laser à une fluence fixe, ou bien en utilisant des énergies assez élevées du faisceau laser à N fixe. Dans les deux cas, la température de surface d'YSZ s'élève énormément pour atteindre les températures de fusion et d'évaporation d'YSZ, susceptibles de créer les LIPSS. Pour cette raison, nous avons trouvé que les fluences appliquées du faisceau laser, afin d'obtenir les LIPSS sur la surface de YSZ, sont suffisamment supérieures à la fluence seuil d'ablation présentée sur la courbe d'incubation de YSZ (figure V.9).



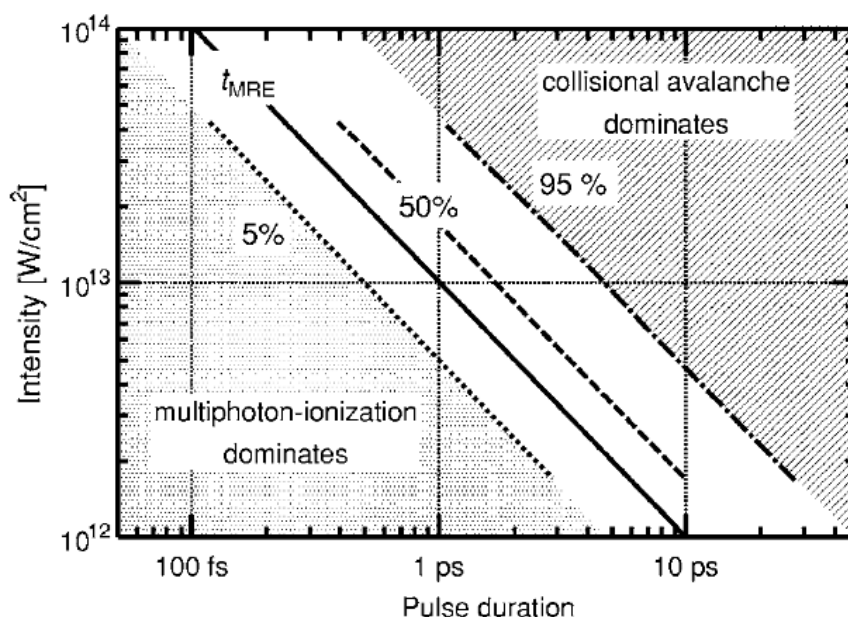


Figure V.11 : La transition entre le régime de la photo-ionisation dominante avec celle par avalanche électronique dominante. «  $t_{MRE}$  » montre le taux d'ionisation en fonction de la durée d'impulsion et de l'intensité laser [21].

Ces valeurs varient entre 2,4 à 3 fois de  $F_{th}$  ( $N = 100$ ). Contrairement à la littérature, où la fluence imposée à la structuration des Ripples sur la majorité de matériaux, est souvent proche du seuil d'ablation du matériau irradié [19]. Ce qui explique la difficulté de texturer ce type de matériau céramique qui est instable vis à vis de l'interaction laser-matière.

D'autre part, Il a été confirmé expérimentalement que le seuil d'ablation d'un tel type de matériau (métal, isolant, semi-conducteur) dépendait du faisceau laser affectant la même zone en régime statique [22][23][24][25][26]. Dans ce qui suit, nous verrons l'évolution de la morphologie de surface pour trois valeurs de fluences : 312, 334 et 375 mJ/cm<sup>2</sup> ( $\pm 10$  mJ/cm<sup>2</sup>) pour  $N$  allant de 100 à 1000 tirs.

- **Pour  $F = 312$  mJ/cm<sup>2</sup>**

Lorsque le nombre de tirs est égal à  $N = 100$  (figure V.12.a), des structures non régulières commencent à se former sur la surface d'YSZ, à la suite du début de la fusion locale d'YSZ. Dès que  $N$  augmente à 250 tirs, les LIPSS de type LSFL sont imprimées d'une manière organisée avec quelques bifurcations locales dues aux joints de grains observées sur l'échantillon non traité de YSZ (voir figure V.12.f). La rugosité micrométrique créée par cette

morphologie granulaire de YSZ (délimitée la ligne rouge pointillée sur la figure V.12.a,) est préservée après la texturation laser.

Ces LIPSS deviendraient plus ordonnées, plus marquées et plus profondes lors de l'augmentation de  $N$  jusqu'à des valeurs d'impulsions égales à 500 et 750. Enfin, par l'effet intensif de  $N = 1000$  tirs, des ramifications ont été imposées sur les Ripples déjà formées, conduisant à des structures plus fines de type HSFL (Figure V.12.e). En effet, des études ont été réalisées par Kuntumalla et al. [27], sur des couches minces céramiques de carbure de silicium SiC (de  $1.5 \mu\text{m}$  comme épaisseur) traitées par un laser femto-seconde à une longueur d'onde  $\lambda = 800 \text{ nm}$ , ils ont trouvés des structures périodiques HSFL qui sont perpendiculaires à la polarisation linéaire du faisceau, même avec le changement de direction de polarisation de  $90^\circ$ .

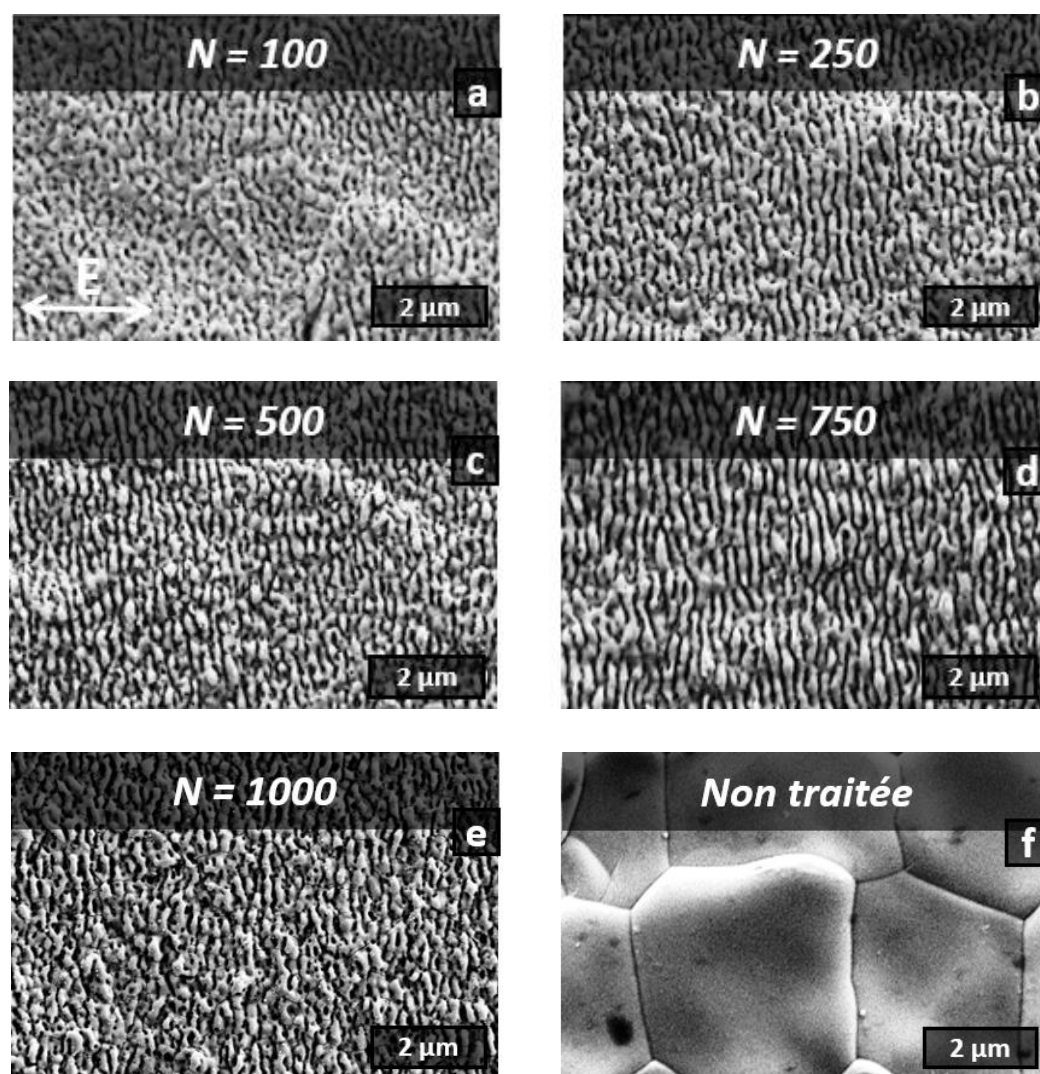


Figure V.12 : Images MEB de la formation des LIPSS en faisant varier le nombre d'impulsions de 100 à 1000 pour une fluence  $F = 312 \text{ mJ/cm}^2$  (a-e) et (f) l'échantillon vierge de YSZ.

D'autre part, des LIPSS ont été produites par L. Parellada-Monreal et al. [28] sur un échantillon d'oxyde de zinc (ZnO) par l'intermédiaire d'un laser femto-seconde à 800 nm, Ils ont observé des textures HSFL de période 145 nm avec une amplitude environ de 100 nm.

- **Pour  $F = 334 \text{ mJ/cm}^2$**

En augmentant l'intensité du faisceau laser à une fluence  $F = 334 \text{ mJ/cm}^2$  ( $2.6 \times F_{th,100}$ ), on voit que la rugosité de surface est déjà fortement modifiée pour  $N = 100$  (contrairement au cas précédant où la fluence a été  $2,4 \times F_{th,100}$ ), menant à la formation précoce des LIPSS, puisque la quantité d'énergie absorbée par la couche d'YSZ est plus importante. Par exemple, Zhou et al. [29] ont procédé avec un laser de type femto-seconde pour rendre plus rugueuse la surface de YSZ et améliorer sa liaison à la structure.

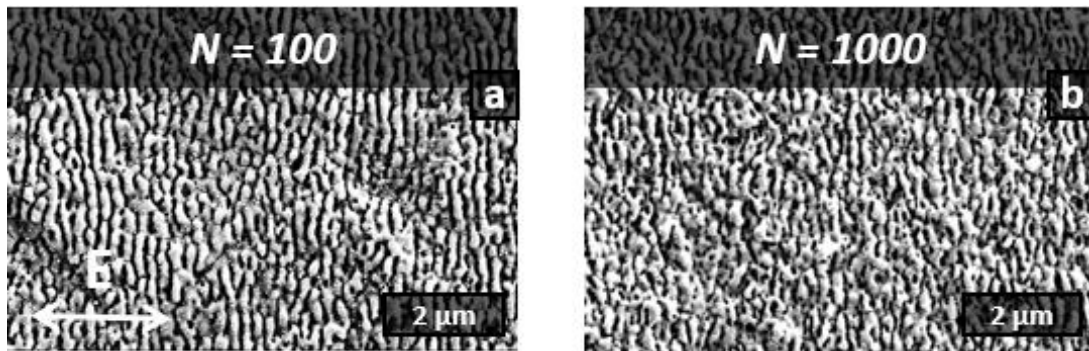


Figure V.13 : Images MEB de la formation des LIPSS en faisant varier le nombre d'impulsions de (a)100 tirs à (b)1000 tirs pour une fluence  $F = 334 \text{ mJ/cm}^2$ .

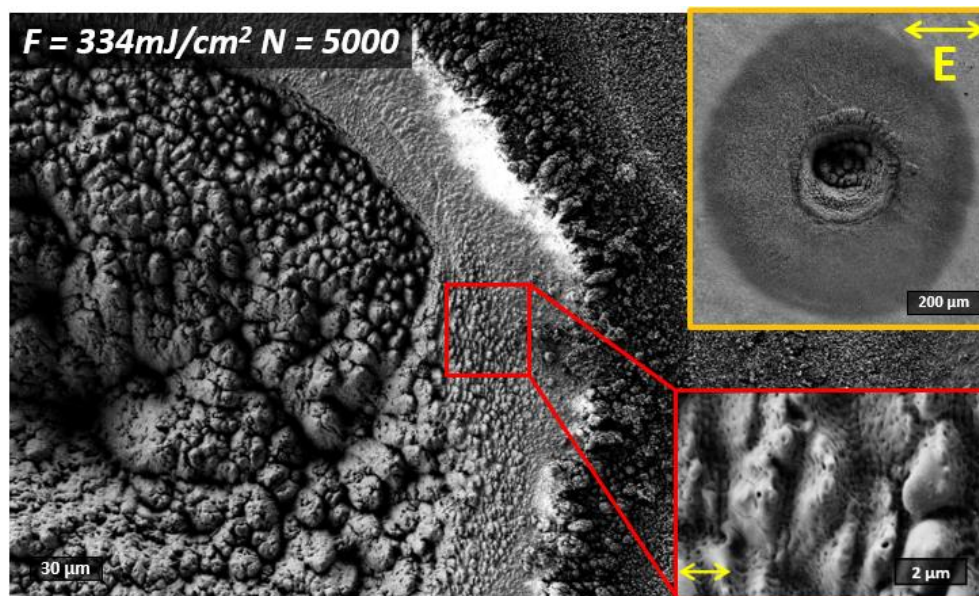


Figure V.14 : Images MEB qui montre la formation des structures Nano-Spikes sur YSZ pour  $N = 5000$  tirs à une fluence de  $334 \text{ mJ/cm}^2$  (l'agrandissement du carré rouge est visualisé en bas à droite). Le motif du spot laser entier est présenté par l'encadré jaune.

Ils ont signalé une augmentation de la rugosité en fonction de l'énergie d'impulsion laser, l'absence des fissures inter-granulaires et aucune variation appréciable de la composition de surface après le traitement laser (à l'exception d'une faible augmentation de la présence de l'oxyde de zircon  $ZrO_2$ ). Ensuite, la formation des LIPSS sur notre échantillon YSZ est demeurée constante pour  $N = 1000$  tirs du laser (figure V.13.b).

Ces structures périodiques sont engendrées suite à une phase de fusion locale accompagnée par une forte rugosité, ceci résulte de l'élévation de la température qui se produit sur la surface de YSZ par l'effet d'accumulation des impulsions, en s'éloignant encore plus du seuil d'ablation du matériau traité YSZ ( $2.6 \times F_{th,100}$ ). Cependant si nous augmentons le nombre de tirs jusqu'à 5000 tirs, nous observons des grandes « Spikes » allongées (de largeur moyenne proche de  $1 \mu m$ ) sur les périphéries de la partie centrale du motif laser où l'YSZ est entièrement ablaté comme montré dans la figure V.14 ci-dessus. Ces grosses structures résultent de l'énergie énorme absorbée par la couche d'YSZ et emmagasinée dans le réseau après un nombre très élevé de tirs laser.

- **Pour  $F = 375 \text{ mJ/cm}^2$**

Par analogie à la condition statique du cas précédent ( $F = 334 \text{ mJ/cm}^2$ ), l'augmentation de la dose énergétique locale nous aboutit à la formation des lignes périodiques dès les cents premiers tirs d'irradiation laser (figure V.15.a), mais cette fois avec une fluence égale à  $3 \times F_{th,100}$ . Néanmoins, le phénomène de fusion locale est observé sur la couche superficielle d'YSZ entraînant la formation des structures minces, avec de rugosité importante, qui sont mises en place à nouveau sur la surface de YSZ à partir de  $N = 750$  (V.15.b). Contrairement à la figure V.13.b, où la fluence a été plus faible de  $0,4 \times F_{th,100}$ , le déclenchement de ce type des LSFL a exigé 1000 tirs du faisceau laser.

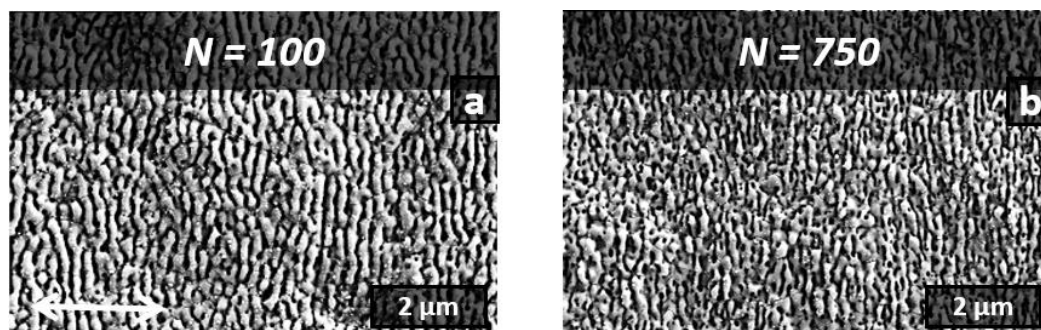


Figure V.15 : Images MEB de la formation des LIPSS pour une fluence  $F = 375 \text{ mJ/cm}^2$  et  $N = 100, 750$  tirs.

### **V.2.2.1 Variation de la périodicité des LIPSS en fonction de la fluence laser**

Dans la figure V.16, nous avons fait la comparaison des images MEB qui montrent l'évolution de la morphologie des LIPSS à la surface de la couche YSZ, en fonction de la fluence laser appliquée et à un nombre fixe d'impulsions  $N = 1000$ . Nous pouvons remarquer que la période spatiale des structures périodiques diminue très peu avec l'augmentation de la dose énergétique du faisceau laser picoseconde. Cette diminution de la période de quelques nanomètres (entre 238 et  $224 \pm 20$  nm) résulte d'une légère ablation du substrat YSZ après l'irradiation de la surface d'YSZ vu que l'augmentation maximale entre deux valeurs successives de fluence laser est très faible, et qui ne dépasse pas  $30 \text{ mJ/cm}^2$  (correspondante à  $0,2 \times F_{th,100}$ ).

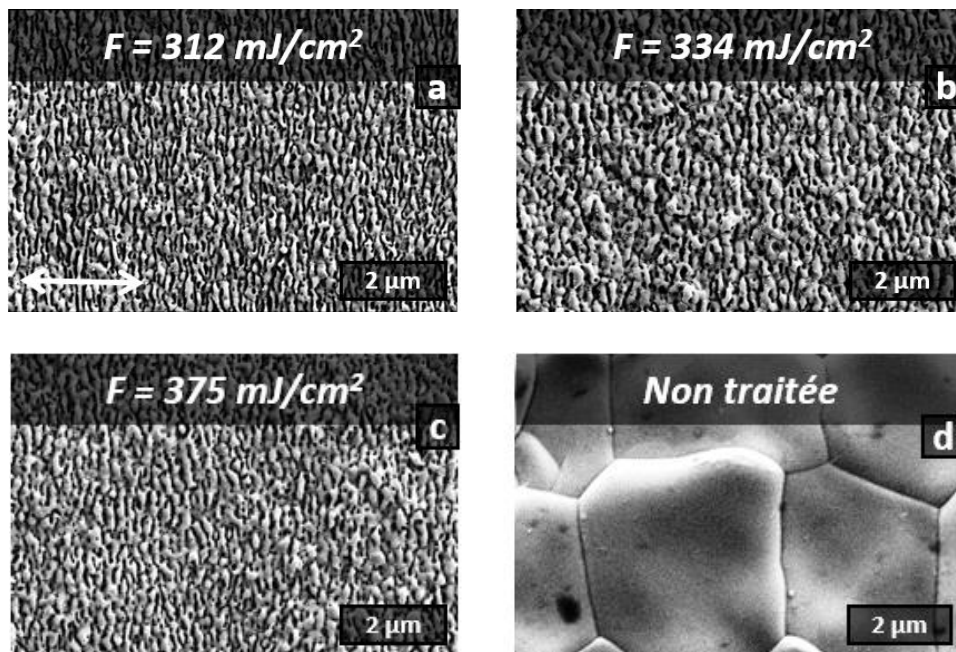


Figure V.16 : Images MEB montrant la formation des LIPSS pour  $N = 1000$  impulsions.

### **V.2.2.2 Comparaison de morphologie d'YSZ structuré entre les deux approches 1 et 2**

Dans cette section, il semblait judicieux de se concentrer sur le comportement du matériau YSZ lors de l'irradiation par le faisceau laser picoseconde, que ce soit par sa texturation directe (approche 2) ou bien par l'intermédiaire d'une couche mince d'oxyde transparente de CGO (approche 1). Les résultats obtenus nous indiquent deux types de structures qui se forment à la surface d'YSZ, tout dépend de la quantité d'énergie apportée au matériau.

La figure V.17.a, sollicitée par l'approche 2, montre des LIPSS périodiques de type LSFL, perpendiculaires à la polarisation E avec une période spatiale proche de 240 nm. Par contre, après l'ablation complète de CGO dans l'approche 1, et à la même dose énergétique ( $F = 312 \text{ mJ/cm}^2$ ;  $N = 1000$ ), un autre type des structures périodiques apparaît sur le substrat YSZ avec une période spatiale proche de  $110 (\pm 5) \text{ nm}$  et qui sont également perpendiculaires à la polarisation E du faisceau laser (figure V.17.b). Ce sont des HSFL, situées au centre du motif laser, vu que leur période est plus petite de  $\lambda/2$  [30][31][32]. En plus, sur les frontières de ce même motif qui correspondent aux intensités faibles du faisceau gaussien, des nanostructures carrées (ou 2D) sont obtenues sur la surface de YSZ. Leur dimension est de l'ordre de la longueur d'onde utilisée à 355 nm, leur changement d'orientation dépend effectivement des joints de grains YSZ que nous pouvons observer clairement sur l'image MEB dans la figure V.17.c.

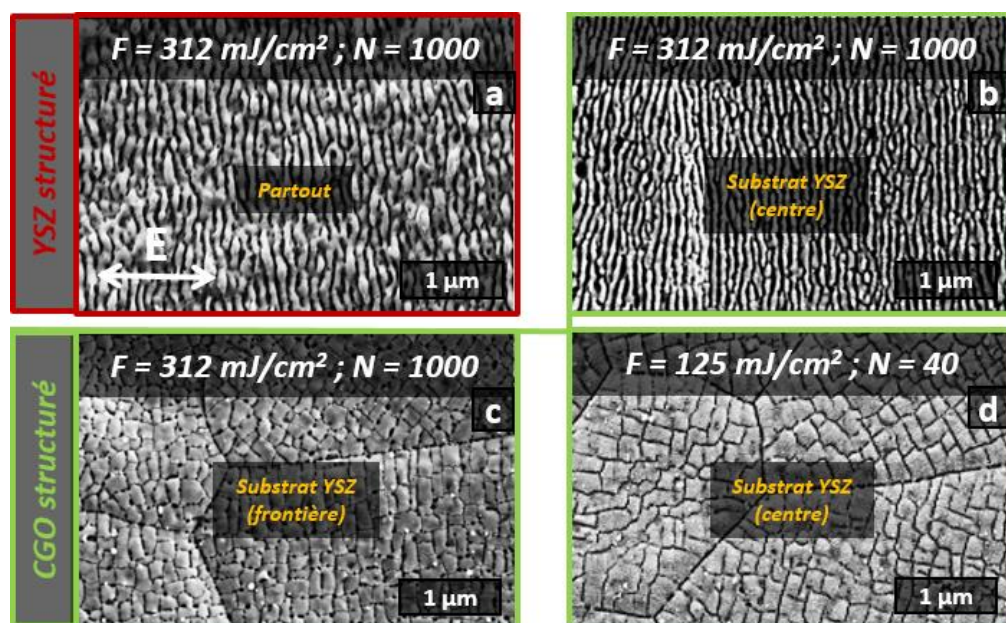


Figure V.17 : Comparaison entre la structuration d'YSZ seul encadré en rouge (a) par rapport à l'YSZ jouant le rôle du substrat de la couche mince CGO encadré en vert (b, c et d).

De l'autre côté, lors de l'utilisation d'une dose énergétique plus faible ( $F = 125 \text{ mJ/cm}^2$  et  $N = 40$ ), l'image MEB représentée dans la figure V.17.d, montre la cohésion des résultats à ce que nous avons observé aux frontières du faisceau laser intense. Celles-ci ont été déjà justifiées au chapitre 3, par le fait que la grande transmissibilité de CGO à faible épaisseur (600 nm) qui permet le déclenchement de texturation du substrat YSZ dès le premier tir laser même avant l'ablation entière de CGO. La seule différence que nous pouvons tirer des deux nanostructures formées, représentées dans les deux figures V.17.c et V.17.d respectivement, est que lorsque le substrat YSZ, assisté par la couche mince de CGO (approche 1), est structuré par le faisceau

laser à une dose énergétique relativement faible, ça nous donne des nanostructures carrées plus prononcées sur YSZ après l'ablation de CGO que celle du YSZ seul à une grande dose beaucoup plus grande ( $F= 312 \text{ mJ/cm}^2$  et  $N= 1000$  impulsions). D'où l'originalité de cette méthodologie de texturation surface d'YSZ, soutenue par une autre couche mince (comme celle de CGO), qui nous pose un problème d'instabilités microstructurales lors de l'irradiation laser. Dans la section V.4, nous allons tester une autre couche mince mais cette fois il s'agit d'un métal d'or (Au) pour vérifier si nous pouvons déclencher l'excitation des polaritons plasmoniques de surface (SPPs) qui suit le modèle électromagnétique de la formation des LIPSS. Nous passons maintenant au paragraphe suivant dans lequel nous allons traiter la texturation d'YSZ en mode dynamique et essayer de reproduire les LIPSS à larges échelles notamment demandées pour l'application industrielle envisagée.

### **V.3 Texturation laser en mode dynamique (YSZ)**

#### **V.3.1 Effet de la vitesse de balayage à une fluence fixe de $312 \text{ mJ/cm}^2$**

À ce stade, afin d'industrialiser notre processus de structuration du substrat YSZ, en créant des LIPSS à plus grande échelle, l'intérêt de recherche nous amène à basculer notre travail d'étude vers le mode dynamique, avant de réaliser le dépôt de la couche mince de CGO là-dessus, et comparer les résultats obtenus à ceux de la première approche développée dans le chapitre précédent de CGO. Mais tout d'abord, il fallait choisir la fluence laser la plus investiguée lors de notre expérimentation en mode statique de traitement de surface YSZ, pour que nous puissions interpréter la formation des LIPSS en mode balayage. Donc nous avons fixé sa valeur à  $312 \text{ mJ/cm}^2$ .

Ensuite, nous avons fait varier les valeurs de la vitesse de balayage de  $30$  à  $6 \text{ }\mu\text{m/s}$ , pour évaluer la morphologie des LSFL formées et sa régularité en fonction de la dose énergétique appliquée. Ainsi, la sélection de l'intervalle des vitesses adoptées n'était pas nécessairement dépendante des nombres d'impulsions appliqués en mode statique.

Par exemple, pour une vitesse de  $6 \text{ }\mu\text{m/s}$ , le nombre effectif d'impulsions «  $N_{\text{eff}}$  », qui est de l'ordre de  $4500$  tirs, est très loin de l'intervalle des valeurs d'impulsions appliquées en mode statique ( $100 < N < 1000$ ).

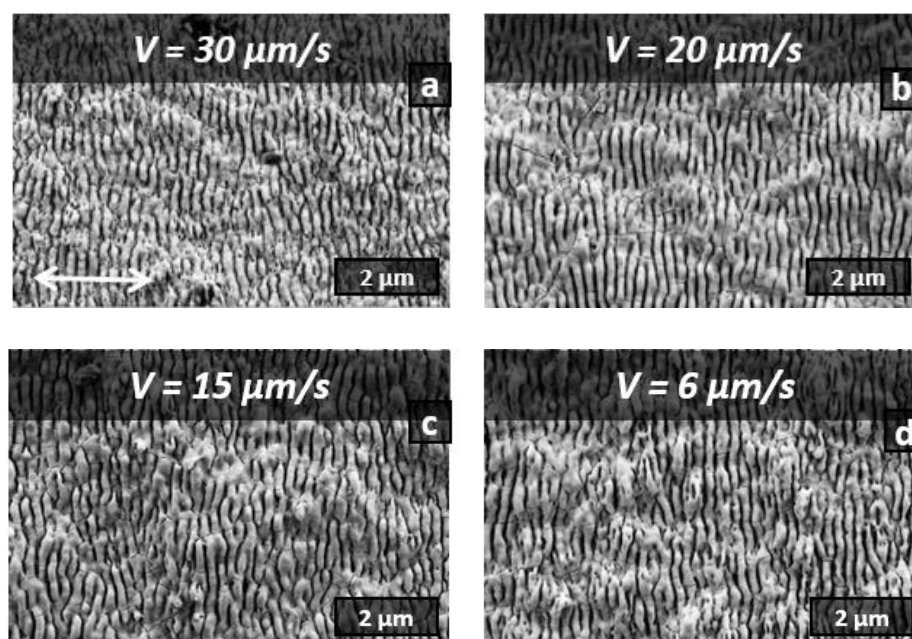
*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde*

Vitesse $V_X$ ( $\mu\text{m/s}$ )	$N_X = D \cdot x_f / V_X$ ( $D = 550 \mu\text{m}; f = 10 \text{ Hz}$ )	$N_Y = D / \Delta Y$ ( $\Delta Y = 0.1 \text{ mm}$ )	$N_{\text{eff}} = N_X \cdot N_Y$ (impulsions)
30	184	5	920
20	275	5	1375
15	367	5	1835
6	917	5	4585

*Tableau V-1 : Les valeurs de  $N_{\text{eff}}$  pour chaque vitesse de balayage appliquée.*

Dans le tableau ci-dessus, nous citons les différentes valeurs d'impulsions  $N_X$ ,  $N_Y$  et  $N_{\text{eff}}$ , pour chaque vitesse de balayage  $V_X$ . Nous voyons que plus la vitesse diminue, plus le nombre effectif est grand, ou autrement dit, plus le temps d'irradiation du faisceau laser, pour structurer un carré de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ , est long.

Le nombre effectif  $N_{\text{eff}} \approx 900$  tirs, qui correspond à la vitesse  $V_X = 30 \mu\text{m/s}$ , est susceptible d'être presque corrélé à ce que nous avons observé en mode statique pour  $F = 312 \text{ mJ/cm}^2$  et  $N = 750$  tirs (voir figure V.12.d). Avec cette condition illustrée sur la figure V.17.a, nous commençons à observer des structures périodiques (LIPSS) sur la surface d'YSZ.



*Figure V.18 : Images MEB qui visualise les conditions dynamiques appliquées sur la surface de YSZ pour  $F = 312 \text{ mJ/cm}^2$ .*

En passant à la vitesse  $V = 20 \mu\text{m/s}$  ( $N_{\text{eff}} \approx 1375$ ), ces Ripples deviendraient plus régulières qu'avant puisque la dose énergétique absorbée par la surface d'YSZ a augmenté avec



l'abaissement de la vitesse. Au-delà de  $V = 15 \mu\text{m/s}$  (figure IV.18.c), l'arrachement de matière (ou ablation) due au faisceau laser intense est désormais plus sévère lors de la formation des LIPSS profondes, et la rugosité évolue d'une manière significative à la topographie de surface. Par contre, une diminution excessive de la vitesse de balayage, accompagnée d'une élévation importante de la température de surface YSZ qui dépasse la température d'ébullition de YSZ, peut conduire au phénomène d'évaporation complète de la première couche d'YSZ (épaisseur  $8 \mu\text{m}$ ), ce qui doit être évité pour notre échantillon afin ne pas changer la structure globale de notre cellule électrochimique de départ SOEC.

### V.3.2 Effet de la fluence laser sur la morphologie des LIPSS

Dans la présente section, nous allons aborder les changements typographiques de surface qui peuvent avoir lieu lorsqu'on varie la fluence du faisceau laser. En faisant la corrélation au mode statique, nous avons trouvé que les nombres de tirs effectif, correspondant aux vitesses de  $15$  et  $6 \mu\text{m/s}$ , sont respectivement  $1835$  et  $4585$  impulsions. Les résultats, représentés dans la figure ci-dessous, si nous les comparons aux conditions statiques (Figures V.13 et V.16), n'ont révélé aucune dépendance remarquable au niveau du nombre effectif de tirs laser, entre les deux régimes statique et dynamique, en ce qui concerne la formation des LSFL sur YSZ.

Pour une vitesse égale à  $15 \mu\text{m/s}$ , les structures formées pour  $F = 375 \text{ mJ/cm}^2$  (Figure V.19.b1) présentent une faible différence de rugosité par rapport à celle de  $312 \text{ mJ/cm}^2$  (Figure V.19.a1).

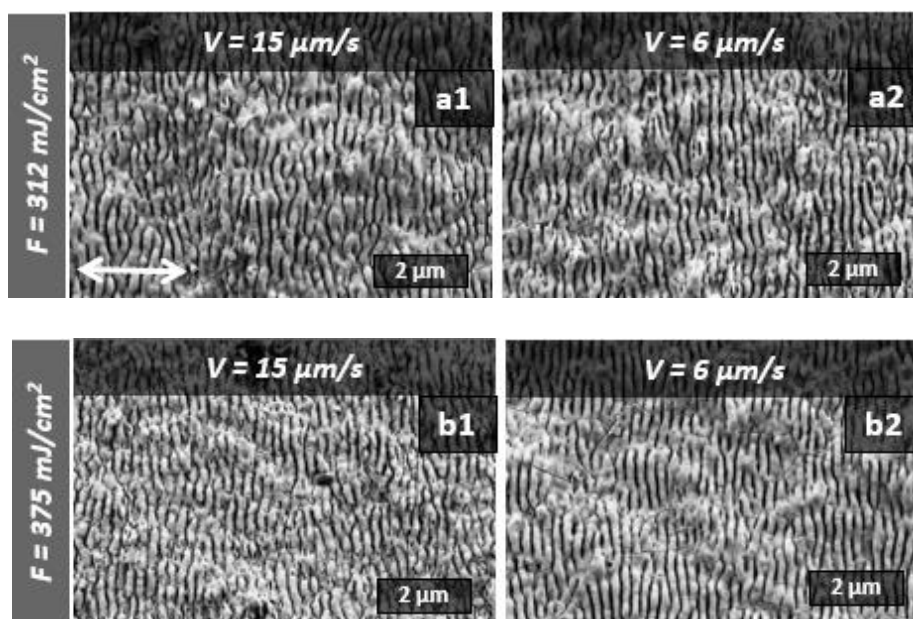


Figure V.19 : Images MEB l'évolution des LIPSS pour deux fluences  $F = 312.5$  et  $375 \text{ mJ/cm}^2$  en fonction des deux vitesses  $15$  et  $6 \mu\text{m/s}$ .

D'autre part, en divisant la valeur de vitesse de balayage par un facteur de 2,5, la dose énergétique est quasiment doublée localement pour les deux fluences à la fois, et donc les LIPSS deviendraient plus marquées en profondeur, et leur régularité est désormais plus importante, surtout pour la grande fluence laser (figure V.19.b2). Ceci résulte de l'arrachement de matière en grande quantité en s'approchant de la température d'évaporation de YSZ.

## **V.4 Texturation de YSZ à travers une couche métallique d'or**

### **V.4.1 Dépôt d'une couche mince d'or (Au) sur YSZ**

Dans le but d'interpréter la réaction du matériau YSZ, que nous avons déjà utilisé comme substrat d'un revêtement d'une couche mince d'oxyde diélectrique CGO (stratégie 1 dans le chapitre 3), cette fois-ci une couche métallique d'or d'épaisseur environ 20 nm a été déposée sur la surface YSZ, pour la soumettre ensuite à l'irradiation du même faisceau laser picoseconde. La figure V.20 nous présente l'image MEB de la morphologie de surface vierge d'or avant traitement laser, sur laquelle nous pouvons observer certainement les joints de grains de YSZ (délimitées par des lignes pointillées en noir) qui sont situées au-dessous de l'or.



*Figure V.20 : Images MEB de la surface non traitée de l'or Au.*

### **V.4.2 Structuration en mode statique de la bicouche Au/YSZ**

Dans cette partie, il s'agit d'imposer les mêmes valeurs de fluence laser qui sont similaires au seuil d'ablation de CGO, pour en savoir quel type des structures nous observons sur la surface du substrat YSZ, une fois que la couche métallique d'or (20 nm) s'est ablatée. Ensuite, pour deux énergies appliquées par unité de surface ( $F = 208$  et  $250$  mJ/cm<sup>2</sup>) du faisceau laser picoseconde, nous faisons varier respectivement le nombre d'impulsions de  $N = 1$  à 1000 tirs.

Tout d'abord, pour  $F = 208 \text{ mJ/cm}^2$ , le film mince d'or commence à se détacher du substrat YSZ dès le premier tir laser sous forme de particules nanométriques dispersées à la surface (Figure V.21.a).

Ce phénomène s'est produit également pour une fluence plus grande de  $250 \text{ mJ/cm}^2$ , mais la seule différence est que les nano-grains d'or sont assez petits et plus serrés les uns aux autres (Figure V.21.e), due à l'effet d'intensité énorme apporté par une seul tir du faisceau laser. En augmentant  $N$  jusqu'à 10 impulsions, la plupart des atomes d'or sont ablatés de la surface (avec de petites traces restantes) pour les deux conditions énergétiques respectivement (Figures V.21.b-f). Ainsi, le substrat YSZ a subi des faibles fissures en suivant les joints de grains YSZ.

Il est largement reconnu que la fissuration, la délamination et la fragmentation de la surface du matériau, sont dues aux contraintes thermo-élastiques induites par l'irradiation laser [39]. Talbi et al. ont observé des fissurations sur la surface de  $\text{TiO}_{1,8}$  irradiée par un laser femto-seconde, lorsque la fluence laser dépasse un seuil d'endommagement lié au phénomène de crackage avant la phase de fusion [40].

Ensuite, des nanostructures sont observées sur YSZ autant pour les deux énergies, lorsque le nombre de tirs atteint  $N = 100$  (Figures V.21.c-g). Finalement, en multipliant  $N$  par un facteur de 10 (1000 tirs), nous pouvons constater l'apparition des LIPSS qui se forment sur YSZ pour la plus petite fluence ( $208 \text{ mJ/cm}^2$ ). Par contre, leur régularité, par rapport à celles obtenues à  $250 \text{ mJ/cm}^2$  dans la figure V.21.h, est beaucoup moins importante.

Ces Ripples très organisées sont de type LSFL, perpendiculaires à la polarisation  $E$  avec une période spatiale proche de  $250 \text{ nm}$ . Nous pouvons donc déterminer que l'utilisation d'un dépôt métallique sur la surface de YSZ a contribué à la stabilisation du matériau YSZ vis-à-vis de l'irradiation en favorisant les interférences ayant lieu entre le faisceau incident et les SPPs, supportées par le modèle électromagnétique des LIPSS et qui joue un rôle très important dans la formation des LSFL surtout dans les métaux [22][33][34].

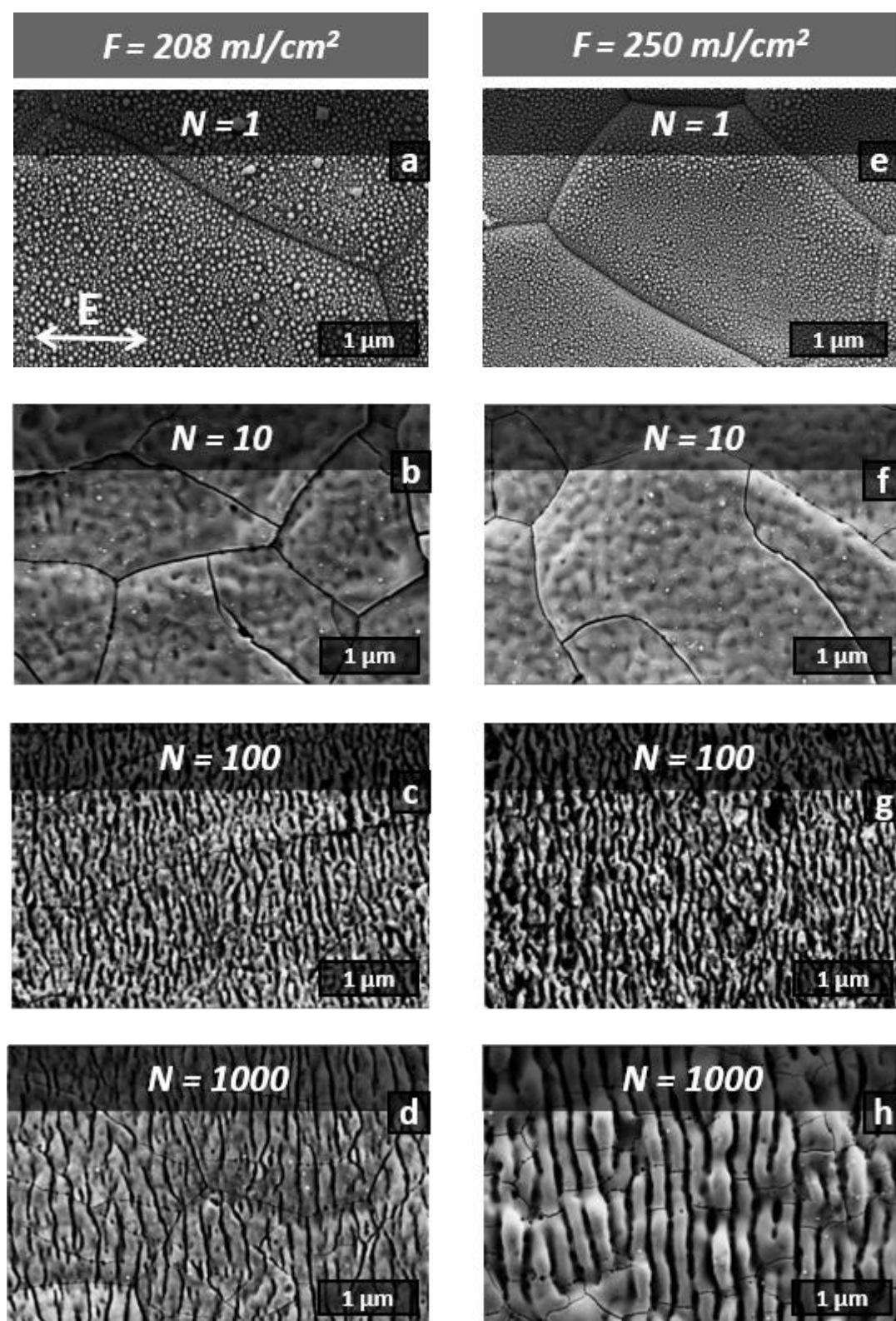


Figure V.21 : Evolution de la morphologie de surface de Au/YSZ en fonction de N pour deux fluences laser :  $208 \text{ mJ/cm}^2$  (a-d) et  $250 \text{ mJ/cm}^2$  (e-h).

## **V.5 Discussion**

### **V.5.1 Origine des LIPSS formées sur YSZ**

En utilisant un laser picoseconde à 532 nm, Gao et al. [23] ont trouvé sur la surface du silicium deux types de structures périodiques : des motifs micrométriques de période 1,38  $\mu\text{m}$  dans la zone centrale du spot laser, et des LIPSS de type LSFL sont obtenues sur les périphéries dont leur période vaut 528,5 nm (proche de la longueur d'onde utilisée de 532 nm). Dans les deux cas, ces structures sont perpendiculaires à la direction de polarisation E du faisceau laser. En effet, après l'irradiation du faisceau laser picoseconde, ce semi-conducteur présente un état métallique transitoire pour que l'interface Si (métallique)/air, satisfaisant la condition d'excitation des polaritons plasmoniques de surface « SPPs » ( $\epsilon(\text{Si}) \cdot \epsilon(\text{air}) < 0$ , avec  $\epsilon$  est le coefficient diélectrique) : Ce sont des oscillations d'électrons qui se propagent sur l'interface et s'interfèrent ensuite avec le faisceau laser incident pour former des LIPSS. Cependant, pour les LIPSS obtenues sur notre échantillon d'YSZ, nous éliminons cette hypothèse des SPPs sur la surface, puisque l'YSZ qui ne peut pas être ionisé due à sa large bande gap (5,8 eV) et aux intensités faibles du faisceau laser, conserve sa nature diélectrique durant le processus d'irradiation laser, et donc il est impossible d'exciter ces ondes de surface. Par conséquent, la formation des LSFLs sur la surface de YSZ peut être liée à la diffraction du faisceau laser (effet de champ électromagnétique) par l'intermédiaire de la rugosité générée sur la surface et qui résulte de l'accumulation de tir par tir du faisceau laser.

D'autre part, lorsque l'isolant YSZ est utilisé comme un substrat des autres couches minces, comme le CGO, des structures HSFL, perpendiculaires à la polarisation de surface E avec une période spatiale de 100 nm, sont formées sur la surface de YSZ après l'ablation complète de CGO pour une fluence de 312  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  et un nombre de tirs égal à 1000 en mode statique (voir figure V.17.b). Pour ce type d'ondulations fines, nous supposons que l'on est passé à un régime d'auto-organisation de la matière [35], qui repose sur l'idée de relaxation des instabilités induites par le faisceau laser.

Pour comprendre l'origine de ces structures supplémentaires, les travaux effectuées par Parallada-Monreal et al. [28] sur une couche mince de diélectrique ZnO irradié par un laser femtoseconde de  $\lambda = 800$  nm, ont confirmé la présence des structures HSFL dont la période spatiale est de l'ordre de 145 nm. D'autre part, Feng et al. [36] ont trouvé sur ZnO des structures LSFL perpendiculaires à la polarisation E d'une période de 700 nm à l'aide d'un faisceau laser femtoseconde à 800 nm, pour une fluence de 0,51  $\text{J}/\text{cm}^2$  et une vitesse de balayage de 2000

$\mu\text{m/s}$ . Mais en diminuant la vitesse à  $1000 \mu\text{m/s}$ , qui correspond à un nombre double d'impulsions effectif à la surface de ZnO, les structures LSFL sont divisées de manière asymétrique pour former deux types de HSFL ayant des périodes respectives de  $\approx 230 \text{ nm}$  et  $\approx 430 \text{ nm}$ . Feng et al. ont attribué la formation des HSFL à la création d'une onde de seconde harmonique (SHG : Second Harmonic Generation) sur la surface de ZnO. Dans le cas des métaux irradiés par des impulsions femtosecondes, des résultats identiques des HSFL ont été expliqués par une redistribution de l'intensité du champ électronique E due à la génération primaire des LSFL [37].

Un autre point de vue, supporté par les travaux de Bonse et al. [38] lors de l'irradiation de la surface du semi-conducteur de phosphate d'indium (InP) à l'aide d'un faisceau laser femtoseconde à  $800 \text{ nm}$ , confirme que pour une valeur de fluence très élevée, la formation des HSFL avec des périodes de  $230 \text{ nm}$  environ, apparaît sur la surface lorsque nous augmentons le nombre d'impulsions N.

### **V.5.2 Dépôt du film mince CGO sur YSZ gravé par laser**

À l'aide de notre modèle géométrique utilisé pour estimer l'augmentation de la surface spécifique due aux LIPSS engendrées sur la surface d'YSZ en mode dynamique, avec les vitesses de balayage (de  $6$  à  $30 \mu\text{m/s}$ ) qui ont des valeurs très petites par rapport à celles appliquées pour texturer la couche de CGO (de  $200$  à  $2000 \mu\text{m/s}$ ), donc un temps de traitement plus long par le faisceau laser picoseconde, et vue la complexité du dépôt des nanoparticules de CGO à l'intérieur des LIPSS nanométriques formées sur YSZ (de période environ  $240 \text{ nm}$  pour les LSFL) par la technique de pulvérisation cathodique magnétron, et la perte d'adhérence qui en résulte entre les deux couches, nous pouvons constater par conséquent que la structuration de la surface YSZ ne sera pas très efficace pour augmenter l'aire de l'interface YSZ/CGO.

Pour cela, au lieu de texturer le matériau YSZ par un faisceau laser picoseconde pour créer des LSFL et/ou des HSFL, nous avons procédé à une méthodologie de travail différente, qui consiste à réaliser des gravures sur la surface d'YSZ de largeur suffisamment grandes, afin de nous permettre de déposer les particules de CGO dans ces rainures micrométriques en utilisant le même faisceau laser picoseconde à  $355 \text{ nm}$ , comme montré dans la figure ci-dessous.

## Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

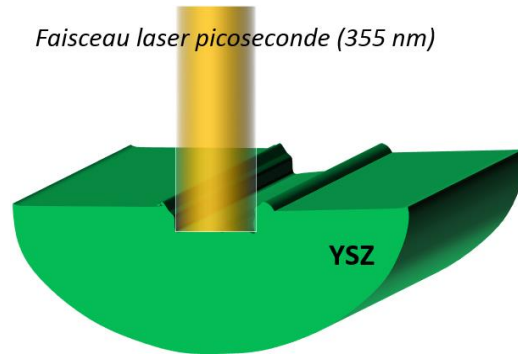


Figure V.22 : Schéma de la gravure de YSZ par le faisceau laser picoseconde.

### V.5.2.1 Gravure du substrat YSZ

Afin de graver le substrat YSZ, il fallait travailler sur un diamètre du faisceau laser le plus petit possible, en s'approchant du plan focal de la lentille convergente ( $f = 75 \text{ mm}$ ), c'est à dire une intensité du faisceau par unité de surface plus grande que celle obtenue pour le diamètre large ( $550 \text{ }\mu\text{m}$ ), et en gardant la même gamme d'énergie utilisée auparavant pour éviter l'ablation sévère du revêtement superficiel d'YSZ. Ce diamètre mesuré est autour de  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

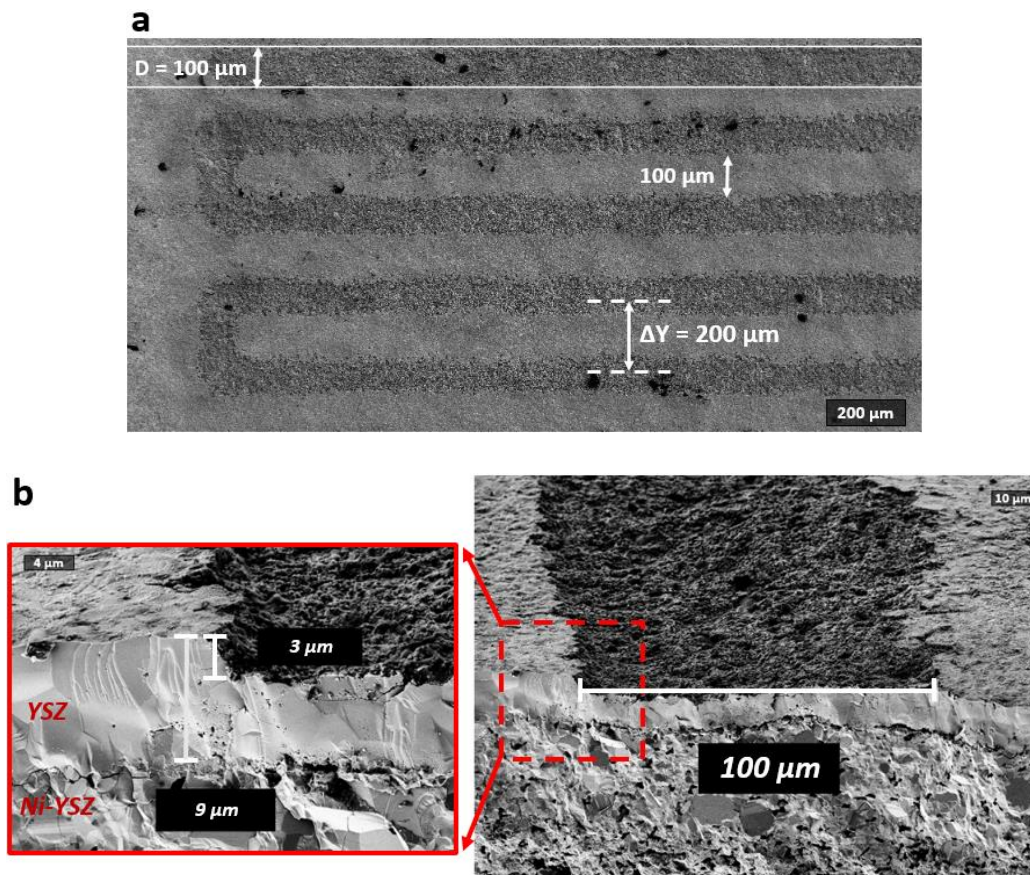


Figure V.23 : (a) Gravure du substrat YSZ avec le laser picoseconde à  $355 \text{ nm}$  pour une fluence de  $3,82 \text{ J/cm}^2$ , une vitesse de  $100 \text{ }\mu\text{m/s}$  et une distance  $\Delta Y = 100 \text{ }\mu\text{m}$  ; (b) Image MEB en section transverse de la gravure d'une profondeur de  $3 \text{ }\mu\text{m}$  et de largeur de  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

### Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

Nous avons appliqué une fluence laser de  $3,82 \text{ J/cm}^2$  environ (soit 30 fois plus grande que  $F_{\text{th},100} = 128 \text{ mJ/cm}^2$ ), avec une vitesse de balayage de  $100 \mu\text{m/s}$ . Ces deux conditions ont été bien choisies de sorte que la profondeur de gravure ne dépasse pas un tiers de l'épaisseur complète de la première couche dense YSZ ( $9 \mu\text{m}$ ) et que le processus d'irradiation soit le plus rapide possible pour l'application.

La distance inter-gravure est fixée à  $200 \mu\text{m}$ , en assurant une distance suffisante ( $100 \mu\text{m}$ ) entre les extrémités des deux gravures consécutives pour maintenir la rigidité de la couche (figure V.23-a). L'image MEB de la section transverse d'YSZ gravé est illustrée à la figure V.23-b ci-dessus. Nous obtenons des gravures de diamètre  $\approx 100 \mu\text{m}$  et une profondeur de l'ordre de  $3 \mu\text{m}$  ( $< 9 \mu\text{m}$ ).

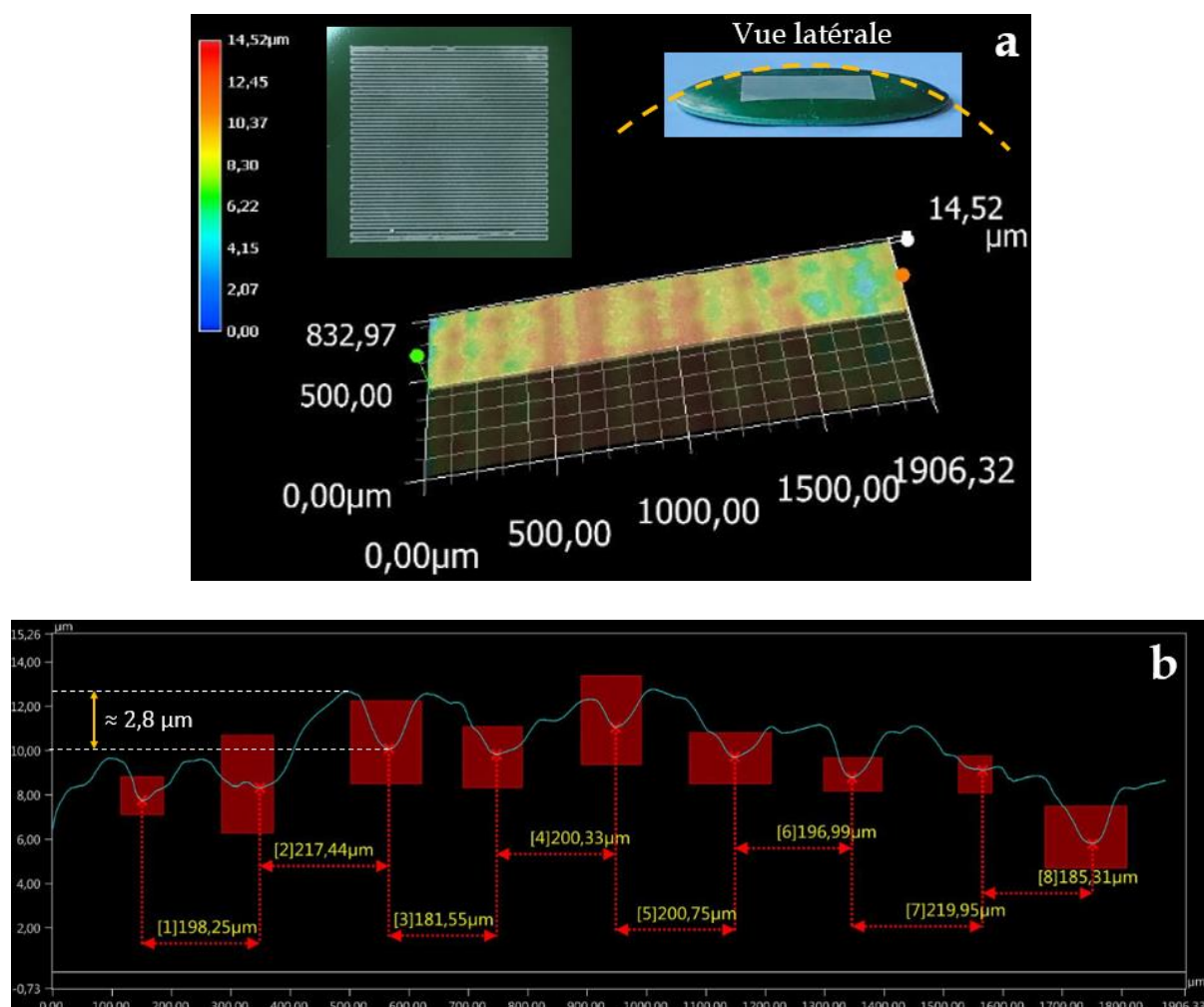


Figure V.24 : (a) Observations 2D et 3D à l'aide du microscope numérique "KEYENCE" des gravures effectuées sur la surface YSZ pour  $F = 3,82 \text{ J/cm}^2$  et  $V = 100 \mu\text{m/s}$  ; (b) Profil Keyence montrant l'amplitude et la période des gravures.



En outre, des observations 2D et 3D de ces gravures ont été réalisées au sein de notre laboratoire GREMI par l'intermédiaire du microscope numérique (KEYENCE), qui nous permet de visualiser la morphologie des micro-rainures sur la surface d'YSZ et mesurer également l'amplitude des ondulations. Sur la vue latérale du substrat YSZ figure V.24-a, nous voyons que la surface de l'échantillon avait une forme « parabolique », ce qui explique la différence des hauteurs entre le centre et les bords de l'échantillon représentés par la barre de couleurs. Nous pouvons remarquer, sur la figure V.24-b, que la hauteur des gravures varie entre 2 et 3  $\mu\text{m}$  suite à la rugosité engendrée après le passage du faisceau laser intense sur la surface d'YSZ, et le ré-dépôt des nanoparticules de YSZ sur les deux côtés de la gravure. La période des gravures est mesurée à  $200 \pm 20 \mu\text{m}$ .

### V.5.2.2 Dépôt de la couche mince de CGO sur l'YSZ gravé

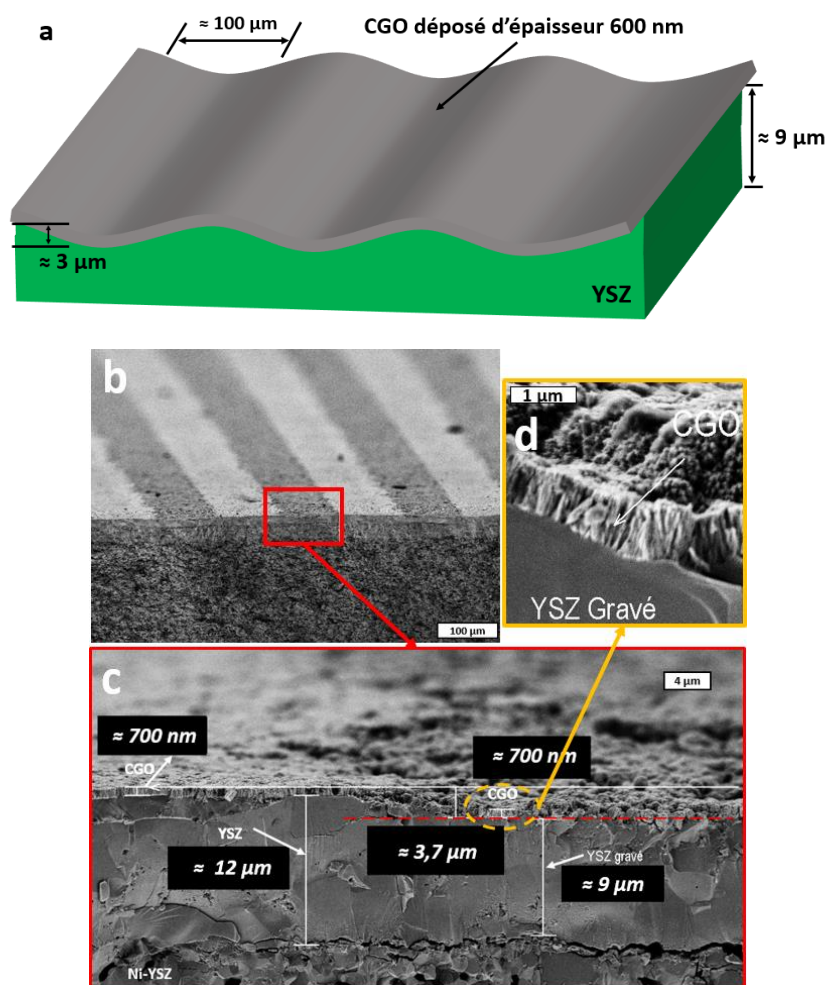


Figure V.25 : (a) Schéma des gravures sur la surface YSZ avec le dépôt de la couche de CGO; (b) Image MEB des gravures après dépôt; (c) Image MEB en section transverse montrant les différentes interfaces de CGO et YSZ; (d) Un agrandissement nanométrique de l'interface YSZ/CGO montrant l'adhérence des deux couches.

Sur la face gravée d'YSZ, nous faisons déposer une couche mince de CGO (700 nm d'épaisseur), entraînant une augmentation primaire de la surface d'échange présentée à l'interface YSZ/CGO. En utilisant notre modèle géométrique, la surface spécifique améliorée par ces gravures est estimée à 106 % par rapport à la surface non gravée d'YSZ (figure V.25-a). Nous constatons sur la figure V.25-c que le dépôt de la couche CGO a bien suivi la morphologie de la gravure de YSZ en gardant la même profondeur d'environ 3 µm par rapport à la surface vierge de YSZ. De plus, l'adhérence de l'interface YSZ/CGO en structure colonnaire dense a été bien établie lors de la pulvérisation plasma, comme montré à la figure V.25-c. Ceci indique que l'amélioration de la surface développée par les gravures reste conservée.

Ensuite, si nous effectuons en plus la texturation de la surface de CGO en appliquant les mêmes conditions d'optimisation des LIPSS obtenues en mode dynamique (voir le chapitre V). Ceci nous a conduit à une double amélioration supplémentaire très importante de la surface spécifique envisagée (figure V.26).

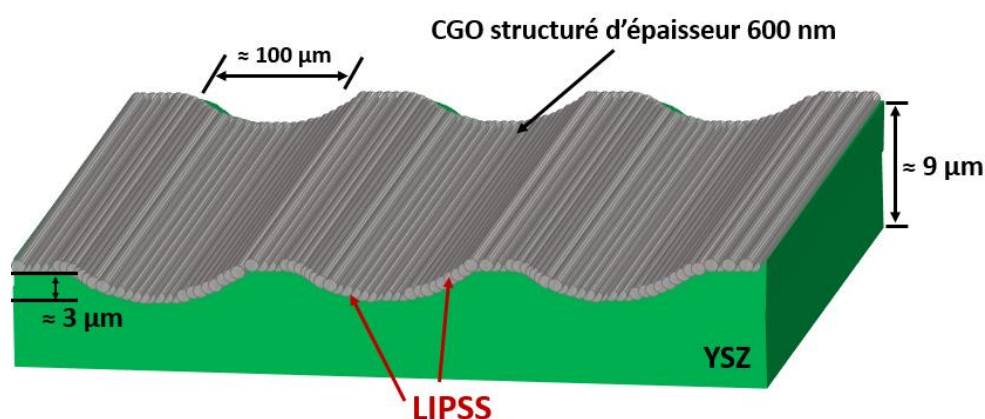


Figure V.26 : (a) Schéma de la texturation de CGO formant des LIPSS de type LSFL à l'aide du faisceau laser picoseconde à 355 nm.

Le coefficient d'amélioration de la surface spécifique globale «  $\Sigma_{Globale}$  » due à la double texturation d'YSZ et de CGO respectivement, est calculé en multipliant le coefficient d'amélioration des gravures «  $\Sigma_{YSZ, gravures}$  » avec celle des LIPSS résultant de la formation des LIPSS sur la surface de CGO «  $\Sigma_{CGO, LIPSS}$  » :

$$\Sigma_{Globale} = \frac{\Sigma_{YSZ, Gravures} \times \Sigma_{CGO, LIPSS}}{100} \quad \text{Equation V-1}$$

Type de LIPSS	$\Sigma_{\text{YSZ}}$ gravures	$\Sigma_{\text{CGO}}$ LIPSS	$\Sigma_{\text{Global}}$ (%)
<i>LSFL <math>\perp</math> 1D</i>	106	125	132,5
<i>LSFL // 1D</i>	106	136	144,2
<i>Nano-Squares 2D</i>	106	142	150,5

Tableau V-2 : les différentes valeurs du coefficient d'amélioration globale pour chaque type de LIPSS formé sur CGO.

Le tableau ci-dessus nous montre les différentes valeurs de  $\Sigma_{\text{Globale}}$  pour les trois types de texturation de la surface de CGO : LSFL $\perp$ , LSFL// et les Nano-Squares 2D. En appliquant l'équation V-1, la meilleure amélioration envisagée, qui s'ajoute à la surface spécifique vierge de la cellule SOEC, est d'environ 50%, et elle correspond à la gravure d'YSZ suivie de la texturation de CGO en Nano-Squares après le dépôt de la couche.

## Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons déterminé la fluence seuil d'ablation de YSZ en fonction du nombre d'impulsions N, par l'intermédiaire de la méthode de Liu et en appliquant le modèle d'endommagement de Lenzner pour tracer la courbe d'incubation spécifique à l'irradiation picoseconde à 355 nm. Nous avons pu définir trois zones d'interaction laser-matière en mode statique due à l'effet du profil Gaussien du faisceau : ablation, fusion et recuit. Des LIPSS de type LSFL de période proche de 240 nm ( $\Lambda > \lambda/2$ ), perpendiculaires à la polarisation E, sont observées dans la zone de fusion pour  $F = 312, 334$  et  $375 \text{ mJ/cm}^2$ . D'autres structures de type HSFL sont obtenues par auto-organisation due notamment à l'effet d'accumulation d'un nombre de tirs très élevé ( $N = 1000$ ). Ces structures présentent des périodes spatiales de l'ordre de 120 nm. Nous avons également réussi à reproduire des LIPSS de type LSFL en mode dynamique. Pour bien expliquer l'apparition des structures carrées sur YSZ après l'ablation de CGO (présentées dans le chapitre 3), nous avons appliqué sur CGO la même dose énergétique utilisée pour la formation 'directe' des LIPSS sur YSZ ( $F = 312 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $N = 1000$ ). Nous avons constaté que la nano-structuration en carrés apparaît uniquement sur les frontières du spot laser qui correspond aux pieds de la distribution gaussienne du faisceau. La structuration indirecte d'YSZ à travers une couche mince d'or a conduit à la même morphologie obtenue par irradiation directe. Nous avons pu estimer une augmentation de la surface globale d'environ 50 % par rapport à la surface vierge, ce qui nous paraît très prometteur comme résultat.

## Références

- [1] K. Komeya, « High Temperature Engineering Ceramics ». Materials science and technology, 2006, doi: 10.1002/9783527603978.mst0126
- [2] A. González, « Etude du comportement à haute température de revêtements nanostructurés élaborés par projection thermique (combustion et plasma) à partir de poudres et de suspensions », Thèse en cotutelle Université de Limoges/Université d'Antioquia, Limoges – France, 2014, <http://www.theses.fr/2014LIMO0046>.
- [3] G. Sreedhar, MD. M. Alam, et V. S. Raja, « Hot corrosion behaviour of plasma sprayed YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed NiCrAlY coatings on Inconel-718 superalloy », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 3, p. 291-299, oct. 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.07.026.
- [4] G. Kirmizidis et M. A. Birch, « Microfabricated Grooved Substrates Influence Cell-Cell Communication and Osteoblast Differentiation *In Vitro* », *Tissue Eng. Part A*, vol. 15, n° 6, p. 1427-1436, juin 2009, doi: 10.1089/ten.tea.2008.0137.
- [5] J. Y. Lim et H. J. Donahue, « Cell Sensing and Response to Micro- and Nanostructured Surfaces Produced by Chemical and Topographic Patterning », *Tissue Eng.*, vol. 13, n° 8, p. 1879-1891, août 2007, doi: 10.1089/ten.2006.0154.
- [6] F. Chambettaz, « Caractérisation et développement d'un procédé de gravure séquentiel contrôlé à l'échelle nanométrique », p. 155, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01873505>.
- [7] M. G. Holthaus, L. Treccani, et K. Rezwan, « Comparison of micropatterning methods for ceramic surfaces », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, n° 15, p. 2809-2817, déc. 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.020.
- [8] D. Dufft, A. Rosenfeld, S. K. Das, R. Grunwald, et J. Bonse, « Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 3, Art. n° 3, févr. 2009, doi: 10.1063/1.3074106.

- [9] S. Bashir, M. Shahid Rafique, et W. Husinsky, « Femtosecond laser-induced subwavelength ripples on Al, Si, CaF<sub>2</sub> and CR-39 », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 275, p. 1-6, mars 2012, doi: 10.1016/j.nimb.2011.12.016.
- [10] E. O. Filatova et A. S. Konashuk, « Interpretation of the Changing the Band Gap of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 35, p. 20755-20761, sept. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06843.
- [11] Mariana Marino, « Modification de la porosité de Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> par traitement laser: application pile SOFC mono-chambre », thesis, university of Lyon, 19 December 2016, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01109432>.
- [12] S. H. Kim, I.-B. Sohn, et S. Jeong, « Ablation characteristics of aluminum oxide and nitride ceramics during femtosecond laser micromachining », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 24, p. 9717-9720, sept. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.04.058.
- [13] P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor, et T. J. Glynn, « The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 233, n° 1-4, Art. n° 1-4, juin 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.03.229.
- [14] F. Baino, M. A. Montealegre, J. Minguella-Canela, et C. Vitale-Brovarone, « Laser Surface Texturing of Alumina/Zirconia Composite Ceramics for Potential Use in Hip Joint Prosthesis », *Coatings*, vol. 9, n° 6, p. 369, juin 2019, doi: 10.3390/coatings9060369.
- [15] C. G. Moura *et al.*, « Effect of laser surface texturing on primary stability and surface properties of zirconia implants », *Ceram. Int.*, vol. 43, n° 17, p. 15227-15236, déc. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.058.
- [16] R. S. F. Pereira, C. G. Moura, B. Henriques, J. Chevalier, F. S. Silva, et M. C. Fredel, « Influence of laser texturing on surface features, mechanical properties and

low-temperature degradation behavior of 3Y-TZP », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 3, p. 3502-3512, févr. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.10.065.

[17] Xin Guo, Yao-Qing Sun, et Kun Cui, « Darkening of zirconia: a problem arising from oxygen sensors in practice », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 31, n° 3, p. 139-145, mars 1996, doi: 10.1016/0925-4005(96)80058-X.

[18] C. Kunz, J. F. Bartolomé, E. Gnecco, F. A. Müller, et S. Gräf, « Selective generation of laser-induced periodic surface structures on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Nb composites », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 434, p. 582-587, mars 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.10.224.

[19] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, et A. Rosenfeld, « Femtosecond laser-induced periodic surface structures », *J. Laser Appl.*, vol. 24, n° 4, p. 042006, sept. 2012, doi: 10.2351/1.4712658.

[20] J. M. Liu, « Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes », *Opt. Lett.*, vol. 7, n° 5, Art. n° 5, mai 1982, doi: 10.1364/OL.7.000196.

[21] B. Rethfeld, « Free-electron generation in laser-irradiated dielectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 3, p. 035101, janv. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.035101.

[22] L. P. Rivera, D. Munoz-Martin, A. Chávez-Chávez, M. Morales, G. Gómez-Rosas, et C. Molpeceres, « Subwavelength LIPSS formation on SS304 by picosecond laser irradiation under water confinement », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 273, p. 115393, nov. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115393.

[23] Y.-F. Gao *et al.*, « Picosecond laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on crystalline silicon », *Surf. Interfaces*, vol. 19, p. 100538, juin 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100538.

[24] F. Costache, M. Henyk, et J. Reif, « Modification of dielectric surfaces with ultra-short laser pulses », *Appl. Surf. Sci.*, p. 6, 2002, doi 10.1016/S0169-4332(01)00675-4.

[25] O. Shavdina, H. Rabat, M. Vayer, A. Petit, C. Sinturel, et N. Semmar, « Polystyrene Thin Films Nanostructuring by UV Femtosecond Laser Beam: From One

Spot to Large Surface », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 5, p. 1060, avr. 2021, doi: 10.3390/nano11051060.

[26] P. Liu, W. Wang, A. Pan, Y. Xiang, et D. Wang, « Periodic surface structures on the surface of indium tin oxide film obtained using picosecond laser », *Opt. Laser Technol.*, vol. 106, p. 259-264, oct. 2018, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.04.019.

[27] M. K. Kuntumalla et V. V. S. S. Srikanth, « Surface patterning on nanocrystalline  $\beta$ -SiC thin film by femtosecond laser irradiation », *Mater. Lett.*, vol. 243, p. 136-139, mai 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.02.004.

[28] L. Parellada-Monreal, I. Castro-Hurtado, M. Martínez-Calderón, L. Presmanes, et G. G. Mandayo, « Laser-induced periodic surface structures on ZnO thin film for high response NO<sub>2</sub> detection », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 476, p. 569-575, mai 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.01.115.

[29] H. Zhou *et al.*, « Femtosecond laser-induced periodic surface microstructure on dental zirconia ceramic », *Mater. Lett.*, vol. 229, p. 74-77, oct. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.06.059.

[30] S. K. Das, H. Messaoudi, A. Debroy, E. McGlynn, et R. Grunwald, « Multiphoton excitation of surface plasmon-polaritons and scaling of nanoripple formation in large bandgap materials », *Opt. Mater. Express*, vol. 3, n° 10, Art. n° 10, oct. 2013, doi: 10.1364/OME.3.001705.

[31] T. Q. Jia *et al.*, « Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 12, Art. n° 12, sept. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.125429.

[32] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, et A. Rosenfeld, « Femtosecond laser-induced periodic surface structures », *J. Laser Appl.*, vol. 24, n° 4, Art. n° 4, sept. 2012, doi: 10.2351/1.4712658.

[33] D. Zhao *et al.*, « Investigation of laser ablation features of molybdenum bulk for picosecond laser-based techniques in fusion devices », *Fusion Eng. Des.*, vol. 151, p. 111379, févr. 2020, doi: 10.1016/j.fusengdes.2019.111379.

- [34] M. Senegačnik, M. Hočevár, et P. Gregorčič, « Influence of processing parameters on characteristics of laser-induced periodic surface structures on steel and titanium », *Procedia CIRP*, vol. 81, p. 99-103, 2019, doi: 10.1016/j.procir.2019.03.018.
- [35] J. Reif, O. Varlamova, S. Uhlig, S. Varlamov, et M. Bestehorn, « On the physics of self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation », *Appl. Phys. A*, vol. 117, n° 1, p. 179-184, oct. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8339-x.
- [36] P. Feng *et al.*, « Femtosecond laser-induced subwavelength ripples formed by asymmetrical grating splitting », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 372, p. 52-56, mai 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.195.
- [37] J.-W. Yao *et al.*, « High spatial frequency periodic structures induced on metal surface by femtosecond laser pulses », *Opt. Express*, vol. 20, n° 2, p. 905, janv. 2012, doi: 10.1364/OE.20.000905.
- [38] J. Bonse, M. Munz, et H. Sturm, « Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 1, p. 013538, janv. 2005, doi : 10.1063/1.1827919.
- [39] . N. Nguyen, L. A. Emmert, M. Mero, W. Rudolph, Proceedings of SPIE Conference on Laser-Induced Damage in Optical Materials 7132, 71320N (2008). <http://dx.doi.org/10.1117/12.804452>.
- [40] A. Talbi *et al.*, « Femtosecond laser irradiation of titanium oxide thin films: accumulation effect under IR beam », *Appl. Phys. A*, vol. 126, n° 5, p. 390, mai 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03568-5.





---

## Conclusion générale

---

Après avoir rappelé les objectifs de notre projet de thèse concernant l'amélioration de l'interface électrode à oxygène (LSCF)/électrolyte (YSZ) notamment en termes de tenue mécanique et d'adhésion des cellules SOEC, nous avons exploré la possibilité d'augmenter la surface de contact de la couche barrière CGO par irradiation laser pulsée à l'échelle picoseconde. Plusieurs approches pouvaient conduire à cette texturation de surface, mais très peu d'entre elles pouvaient s'appliquer à des couches minces de céramiques complexes comme le CGO. L'impulsion picoseconde a été également souvent utilisée au laboratoire GREMI pour réussir la fabrication de LIPSS notamment sur des couches minces d'oxyde de titane. Par ailleurs pour les conditions d'irradiation (fluence et taille de spot laser) le plus souvent employées (quelques centaines de mJ/cm<sup>2</sup> et quelques centaines de µm de diamètre) les modèles à deux températures (2T) montrent une légère élévation (autour de 5000 K) de la température électronique qui suggère l'absence du phénomène de photo ionisation limitant ainsi l'ablation de la couche. Ainsi il nous est apparu primordial de caractériser cette couche mince vis-à-vis des impulsions UV (355 nm) grâce à la méthode de LIU qui consiste à évaluer expérimentalement la fluence seuil d'ablation en fonction de l'accumulation du nombre de tirs laser.

Pour approfondir cette étude, les différentes typologies de LIPSS avec une synthèse bibliographique des travaux effectués sur différents types de matériaux ont été abordées dans les chapitres introduction et état de l'art. La compréhension des mécanismes étant également un point important de ce travail, nous avons pu intégrer les derniers développements concernant la formation des LIPSS par des mécanismes plus complexes comme la thermochimie (oxydation sous impulsion laser) induisant ainsi la formation des TLIPSS.

Sur un plan expérimental, le dispositif « DePhy » existant au laboratoire GREMI a servi pour le dépôt des films minces de CGO sur le substrat YSZ. Son optimisation a été nécessaire pour obtenir des couches minces de CGO cristallines pour deux conditions thermodynamiques différentes : La distance cible-substrat de 16 et 12,7 cm pour un débit d'oxygène de 3 et 2 SCCM respectivement. De plus, nous avons pu effectuer un large spectre de caractérisation de surface grâce à plusieurs techniques de caractérisation disponibles (MEB, AFM, RBS, XPS, etc.) notamment pour analyser et expliquer les morphologies, la chimie de surface, et la structure cristalline avant et après irradiation laser.

En appliquant la première approche qui consiste à nano-structurer la surface de la couche mince complexe CGO, nous avons réussi à former des LIPSS de types LSFL, avec deux orientations spatiales, simultanément sur un large diamètre du motif laser ( $\approx 500 \mu\text{m}$ ) en mode statique ( $N < 20$ ). Les LSFL parallèles à la polarisation E du faisceau laser n'étaient pas prévisibles, et sont attribuées au processus thermo-chimique (état MIEC combiné à l'oxydation sous impulsion) qui se produit au centre de la zone irradiée (zone de forte intensité de la gaussienne), alors que les LSFL perpendiculaires apparaissent principalement sur les bords de la zone irradiée (faible intensité laser) et sont comme dans la majorité des cas induits par le phénomène d'ablation douce de la matière associé à l'interaction photons/rugosité de surface. La période de ces LIPSS déterminée par l'AFM varie entre 220 et 300 nm en fonction de la fluence et le nombre d'impulsions laser. Grâce aux simulations numériques en modèle 1T, réalisées sous COMSOL Multiphysics, nous avons vérifié une prédominance de la zone centrale des LSFL// en augmentant la fluence laser appliquée à une seule impulsion laser, lorsque la température de surface dépasse 1000 K (transition MIEC) jusqu'à la température d'évaporation de CGO (3500 K).

Afin de mieux cibler l'application industrielle, nous avons également réussi à démontrer qu'il est possible de reproduire ces structures périodiques sur de larges surfaces (quelques  $\text{mm}^2$  à  $\text{cm}^2$ ), en faisant déplacer la cible sous le faisceau laser grâce à un scanner 2D automatisé, avec des vitesses pouvant atteindre  $2500 \mu\text{m/s}$  parfaitement adaptée pour des sources à faible cadence de tir (10 Hz). La corrélation entre les deux modes de structuration statique et dynamique a été établie grâce à la gestion du taux de recouvrement par le nombre de tir effectif. Les analyses RBS ont prouvé une diminution significative de l'épaisseur de la couche CGO par l'effet d'ablation cumulée. Toutefois ce phénomène d'ablation ne semble pas complètement préjudiciable au fonctionnement de la couche (épaisseur évaluée à 500 nm après traitement laser) et peut être encore optimisée pour les tests sur batteries. Nous avons

également pu élaborer un modèle géométrique afin de prédire l'augmentation de la surface grâce à la formation de LIPSS 1D ou 2D notamment par l'introduction du coefficient d'augmentation de surface ' $\Sigma$ '. La plus grande valeur de ce coefficient atteint 42 %, pour un double passage de structuration laser (2D) conséquence de formation des LSFL parallèles superposées à des LSFL perpendiculaires. Des mesures XPS de la composition chimique de la surface structurée de CGO ont confirmé le changement d'état transitoire de la matière (MIEC), qui se produit sensiblement avec l'augmentation de la fluence laser.

Afin d'augmenter la surface d'échange sur CGO, nous avons exploré la faisabilité de la deuxième approche qui consiste à texturer d'abord le substrat YSZ (plus épais, donc possibilité d'augmenter le coefficient ' $\Sigma$ '), et déposer par la suite une couche mince CGO, sur laquelle il serait envisageable de créer des structures LIPSS. Cette étude a permis également de comparer la structuration directe du substrat YSZ (sans l'intermédiaire d'une couche mince), avec la texturation indirecte de YSZ assistée par des couches minces diélectriques (CGO) et métallique (Au). Après l'ablation complète de CGO, nous avons observé des structures sous formes de nano-fissures 'carrées' sur la surface d'YSZ. Cependant, l'irradiation directe d'YSZ à des fluences sensiblement plus importantes ( $\approx 700 \text{ mJ/cm}^2$ ) mène à la formation des LSFL perpendiculaires à la polarisation du champ E qui résultent notamment de l'accumulation du nombre de tirs laser avec une période spatiale autour de 300 nm. Dans ces mêmes conditions d'irradiation par l'intermédiaire de la couche CGO, des nano-fissures 'organisées' apparaissent uniquement sur les bords de la zone irradiée, tandis que des HSFL de période autour de 100 nm se forment au centre de la zone irradiée à la place des LSFL. Dans le cas de l'irradiation par l'intermédiaire d'une couche mince d'or d'épaisseur 20 nm, nous avons obtenu des LSFL plus organisées dues à l'effet d'excitation des SPPs avec des périodes de 280 nm.

La gravure directe du substrat YSZ a été également envisagée par le même faisceau laser à des fluences plus importantes ( $3820 \text{ mJ/cm}^2$ ). Les motifs de gravures obtenues observées au microscope numérique sont d'environ 100  $\mu\text{m}$  de largeur et 3  $\mu\text{m}$  de profondeur, avec lesquelles nous avons pu atteindre une amélioration de la surface de 50 % combinée avec des nanostructures 2D sur CGO.

Pour des raisons techniques et d'organisation interne au CEA (sur le site Le-Ripault), les tests initialement prévus sur un assemblage complet d'une cellule électrochimique ne sont pas

envisageables à court terme. Nous avons toutefois l'opportunité de poursuivre cette étude dans le cadre du PEPR-H2 dans lequel le laboratoire GREMI doit contribuer notamment sur la partie amélioration de l'interface de la couche barrière qui inclura également des tests d'adhésion et de tenue mécanique.

Voici un résumé des différents types des structures obtenues sur nos échantillons en utilisant le faisceau laser picoseconde à 355 nm, leur taille, ainsi que l'origine de leur formation.

Matériau/épaisseur	Type de structure	Taille des LIPSS	Origine
Couche mince de CGO (700 nm)	LSFL ⊥ (1D)	315 nm	Ablation douce
Couche mince de CGO (700 nm)	LSFL // (1D) ou TLIPSS	238 nm	Forte ablation + Processus thermochimique
Couche mince de CGO (700 nm)	Nano-Squares (2D)	238 x 315 nm <sup>2</sup>	Superposition des LSFL parallèles et perpendiculaires
YSZ (8 μm)	LSFL ⊥ (1D)	300 nm	Accumulation du nombre de tirs laser
YSZ (8 μm)	HSFL ⊥ (1D)	120 nm	Accumulation du nombre de tirs très élevé (N =1000)
YSZ (8 μm)	Gravures (1D)	100 μm	Forte ablation de la matière
YSZ assisté par CGO	Nano-fissures (2D)	300 x 300 nm <sup>2</sup>	Contraintes thermomécaniques de la couche d'YSZ après l'ablation complète de CGO
YSZ assisté par CGO	HSFL ⊥ (1D)	100 nm	Accumulation de N élevé après l'ablation complète de CGO
YSZ assisté par Au (20 nm)	LSFL / HSFL (1D)	300 nm / 100 nm	Accumulation du nombre de tirs laser après l'ablation de Au

## Annexes

### Annexe A : Modèle à deux températures (TTM)

#### 1) Propriétés de CGO

<b>Propriétés optiques</b>	<b>CGO (578 °C)</b>
<i>Indice de réfraction <math>n</math> (3.5 eV)</i>	2.8
<i>Coefficient d'extinction <math>k</math> (3.5 eV)</i>	0.48
<i>Coefficient d'absorption <math>\alpha = 4\pi k/\lambda</math> (3.5 eV)</i>	$1,7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
<i>Réfectivité <math>R</math> (3.5 eV)</i>	0.25
<b>Propriétés thermiques</b>	<b>CGO</b>
<i>Conductivité thermique <math>\kappa</math> (W/m.K)</i>	1,31 (1200 °C) / 2,52 (1400 °C)
<i>Diffusivité thermique <math>D</math> (m<sup>2</sup>/s)</i>	$0,57 \times 10^{-6}$ (1200 °C) / $1,04 \times 10^{-6}$ (1400 °C)
<i>Capacité thermique <math>C_p</math> (J/Kg.K)</i>	350
<i>Température de fusion</i>	2600 °C
<i>Température d'ébullition</i>	3500 °C
<i>Densité (Kg/m<sup>3</sup>)</i>	7220

#### 2) Paramètres laser picoseconde

##### LASER

<i>Longueur d'onde (nm)</i>	355
<i>Diamètre spot (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	500 - 525
<i>Durée d'impulsion (ps)</i>	40
<i>Fréquence (Hz)</i>	10
<i>Énergie (<math>\mu\text{J/p}</math>)</i>	200 à 400

### 3) Calculs préliminaires

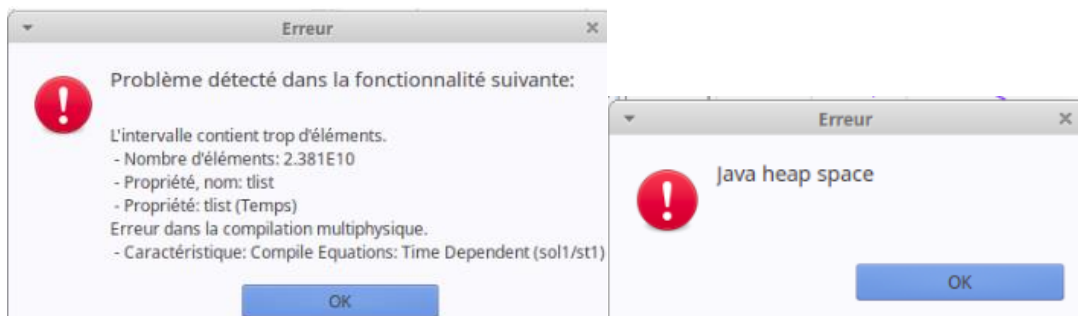
- $\omega = 2\pi c / \lambda$  soit  $5,31 \times 10^{15} \text{ [s}^{-1}\text{]}$  : pulsation laser à 355nm.
- $n_{cr} = \epsilon_0 \cdot m_e \cdot \omega^2 / e^2 = 8,86 \times 10^{21} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$
- $\epsilon_0$  : permittivité du vide =  $8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ,  $e = -1,02 \times 10^{-19} \text{ C}$  charge élémentaire,  
 $m_e$  : masse électron =  $9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ .
- $n_{cr}$  : densité électronique critique = plasma réfléchissant, c'est-à-dire qu'on a ionisé la surface.
- $n_e(t)$  en général commence à avoir une influence sur l'absorption vers  $10^{17}\text{-}10^{18} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ .

### 4) Simplifications du modèle

- Pas besoin de modéliser la fonction diélectrique régissant l'absorption dynamique du faisceau laser.
- Pas de dépendance de C, k et g le terme de couplage phonon-ion avec la densité électronique.
- Pas d'ionisation multi-photonique.
- Pas d'ionisation par impact.
- Un modèle TTM classique sans considération particulière des phénomènes d'ionisation est suffisant.

### 5) Limitations du COMSOL

- Il est difficile de modéliser une série d'impulsion si  $\tau \ll f$  (fréquence de tirs).
- Ici on a 40 ps pour 10 Hz soit un rapport de  $2,5 \times 10^9$ , trop d'éléments à modéliser pour COMSOL.
- En ajustant quelques paramètres il a été possible d'aller jusqu'à 5 $\mu$ s.
- Il est possible de lancer plusieurs calculs bout à bout, mais c'est assez fastidieux et il faut bien paramétrer le timestep pour le raccordement et lorsqu'un nouveau pulse arrive → pas simple.
- Il y a probablement une limitation due au PC aussi.



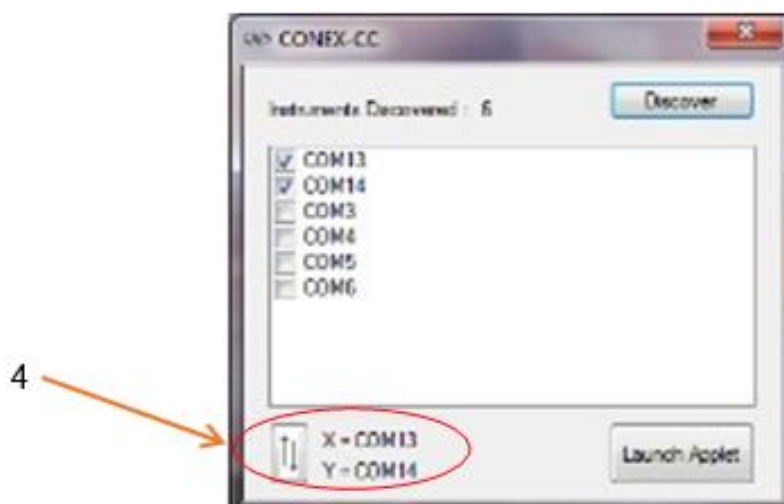
## **Annexe B : Manuel d'utilisation de l'interface LabVIEW du scanner 2D NEWPORT**

### **Préparation de l'interface**

1. Démarrer l'ordinateur.
2. Ouvrir l'interface « conex-cc utility » en double clic sur raccourcie qui se trouve sur le bureau de l'ordinateur.



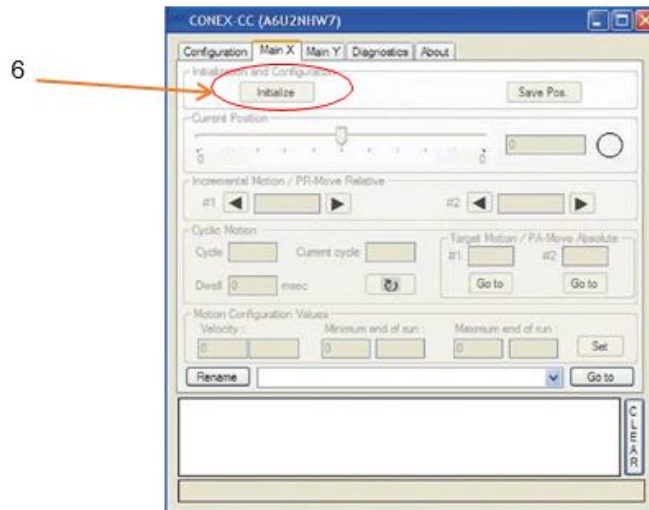
3. Dans la fenêtre qui apparaît cliquer sur « discover »
4. Vérifier que les ports cochers : port 13 correspond à l'axe X et le port 14 correspond à l'axe Y si non inverser en cliquant sur le bouton au-dessous



5. Démarrer l'interface en cliquant sur « Launch Applet ».
6. Dans Main X cliquer sur « Initialiser » pour initialiser les paramètres (position, vitesse...) de l'axe X.
7. Répéter la même chose pour l'axe Y dans « Main Y » puis fermer le programme.



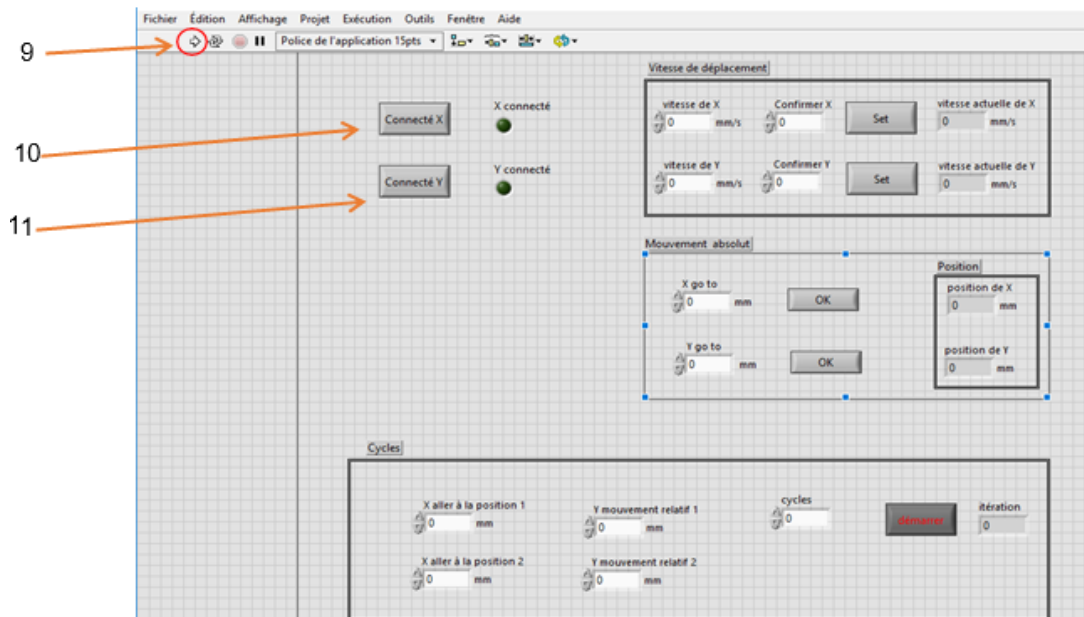
Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde



8. Ouvrir l'interface LABVIEW qui se trouve sur le bureau de l'ordinateur en double clic.



9. Exécuter le programme en cliquant sur la flèche en haut à gauche.



10. Connecter l'axe X : en cliquant sur Connecté X, une fenêtre permet de choisir le port correspond à l'axe X apparaît (ça peut prendre quelques secondes). Choisir le « port 13 », puis validé (si le port est bien connecté la LED verte s'allume).

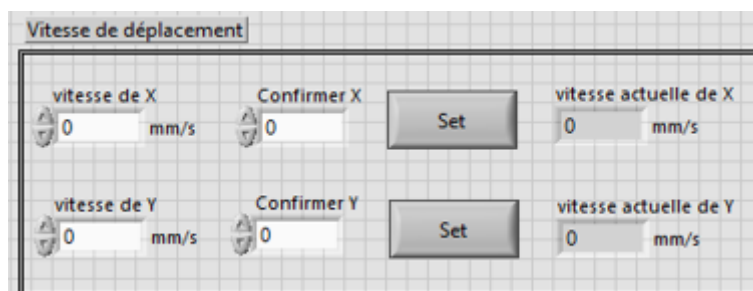


11. Connecter l'axe Y de même façon, choisir le « port 14 ».

## Manipulation de l'interface

### Entrer de la vitesse de déplacement souhaitée :

- Entrer la vitesse X puis confirmer (obligatoire) puis cliquer sur « set ».
- Faire la même chose pour Y.



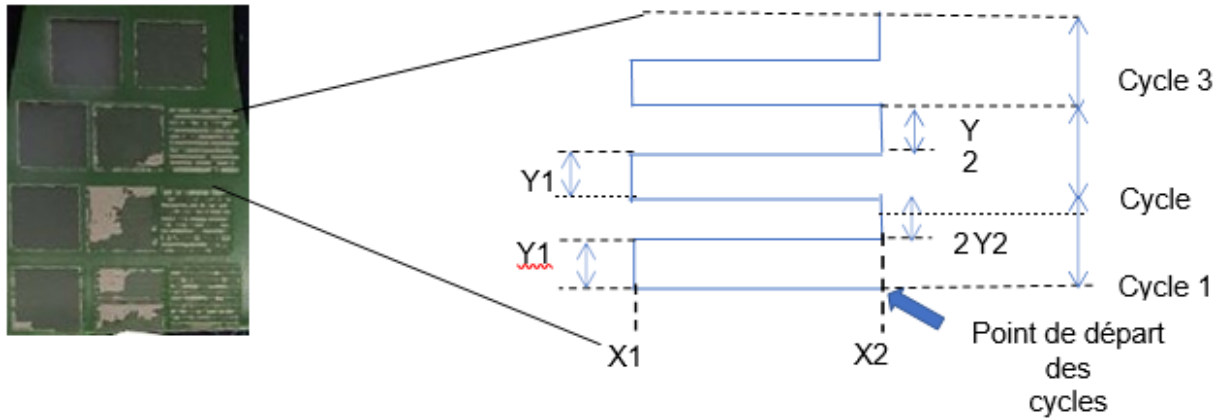
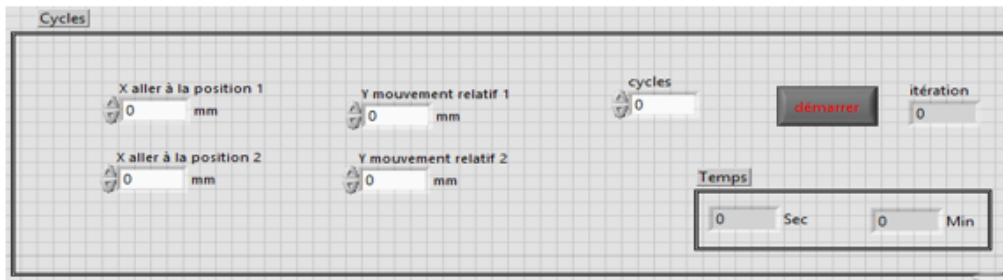
### Mouvement absolu :

- Pour se déplacer sur X, entrer la position souhaitée dans « X go to » puis appuyer sur OK.
- Pour se déplacer sur Y, entrer la position souhaitée dans « Y go to » puis appuyer sur OK.
- On peut suivre la position instantanée des axes X et Y dans le cadre « Position ».

### Réaliser des cycles de mouvements :

L'objectif des cycles c'est de créer des gravures laser sur une surface précise, principalement des carrés de largeur [x1, x2] et de hauteur [y1+y2+...].

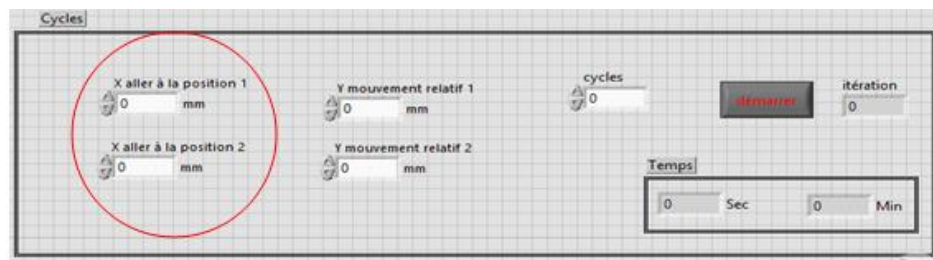
*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde*



- Dans le cadre « Cycles » entrer la position de départ (affichée dans l'icône Position de X) dans « X aller à la position 2 ».
- Entrer la deuxième position souhaitée sur X dans « aller à la position 1 ».
- Entrer les valeurs de mouvements relatifs souhaitées sur Y1 et Y2.
- Entrer le nombre de répétition du cycle.

$$\frac{\text{hauteur de la surface à traiter}}{Y1+Y2}$$

- Cliquer sur le bouton démarrer



- L'icône itération permet de montrer le numéro du cycle en cours.
- L'icône Temps permet de calculer le temps nécessaire pour exécuter tous les cycles.

**Exemple :**

Traiter une surface carrée de 5mm de largeur avec une vitesse de déplacement de 0.1mm/s sur X et sur Y, de déplacement verticale (sur Y) de 0.1mm.

On prend le point de départ le X=0 et Y=0.

Le nombre de cycles nécessaires est :

$$\frac{\text{hauteur de la surface}}{Y1+Y2} = \frac{5}{0,2} = 25 \text{ cycles}$$

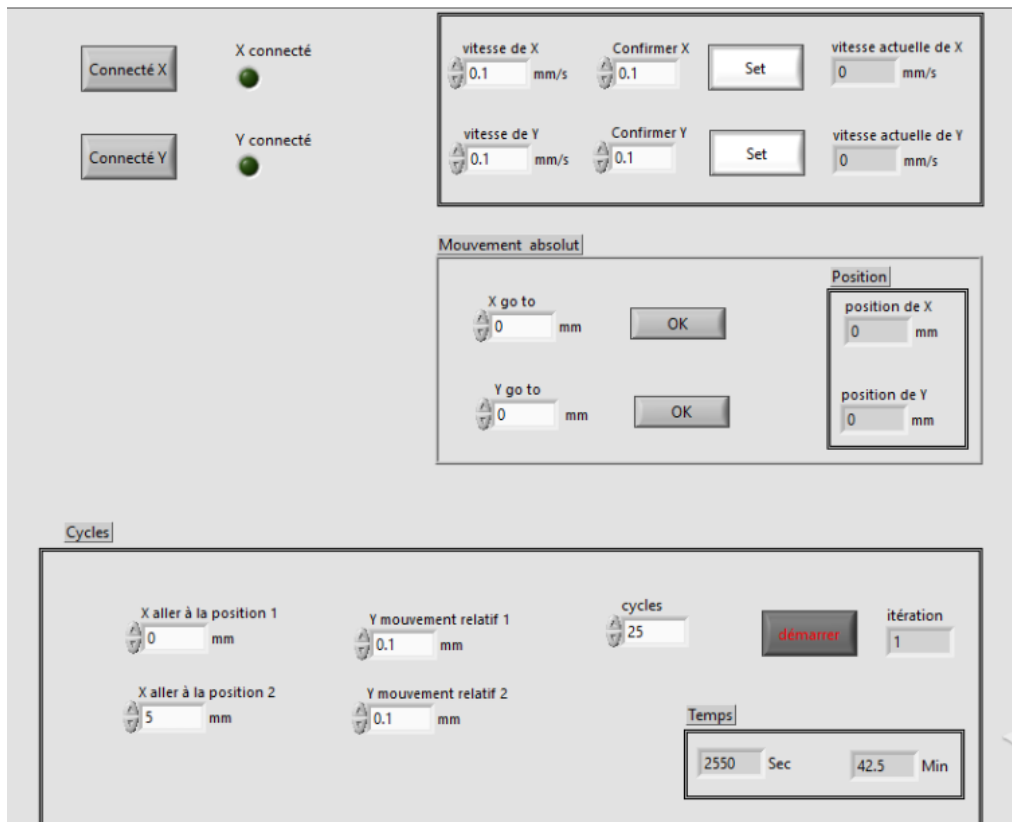


Image : Exemple de traitement d'une surface carrée de 5mm de largeur par l'interface LabVIEW

Le temps nécessaire pour le traitement de cet échantillon 2550 secondes et équivalent à 42,5 minutes.

## Annexe C : Modèle à une température (1T)

### Définitions globales

#### Réglages globaux

Nom	Simul CGO Qlas1.mph
Version	COMSOL Multiphysics 6.0 (Build: 318)

Produits utilisés

COMSOL Multiphysics
Heat Transfer Module

Paramètres

Paramètres

Nom	Expression	Valeur	Description
EpCGO	700[nm]	7E-7 m	Epaisseur CGO
EpYSZ	2[μm]	2E-6 m	
Rsubstrat	500[μm]	5E-4 m	
Rspot	275[μm]	2.75E-4 m	
Tau	40[ps]	4E-11 s	
Tfin	10[ns]	1E-8 s	
Elas	300[μJ]	3E-4 J	
Abs	0.8	0.8	sans dimension
teta	2*10 <sup>5</sup> [1/cm]	2E7 1/m	profondeur absorption

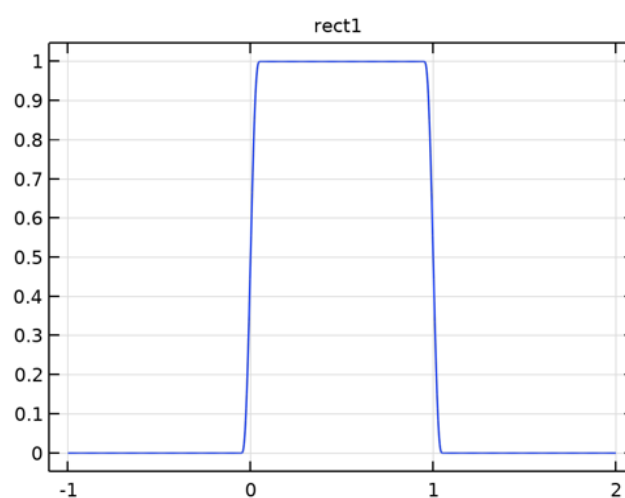
Variables

Nom	Expression	Unité	Description
Plas	$P_{max} \cdot \text{rect1}(t/\text{Tau})$	W/m <sup>2</sup>	densité de puissance en surface
Pgauss	$\text{Abs} \cdot \text{Plas} \cdot \text{gp1}(3 \cdot r/\text{Rspot})$	W/m <sup>2</sup>	densité de puissance max
Pmax	$\text{Elas} / (\pi \cdot \text{Rspot}^2) / \text{Tau}$	W/m <sup>2</sup>	densité de puissance Gaus.Surf

Nom	Expression	Unité	Description
Qlas	$P_{\text{gauss}} \cdot \text{teta} \cdot \text{Abs} \cdot \exp(-(\text{Ep} - z) \cdot \text{teta})$	W/m <sup>3</sup>	densité volumique de puissance
Ep	EpCGO + EpYSZ	m	

## Fonctions

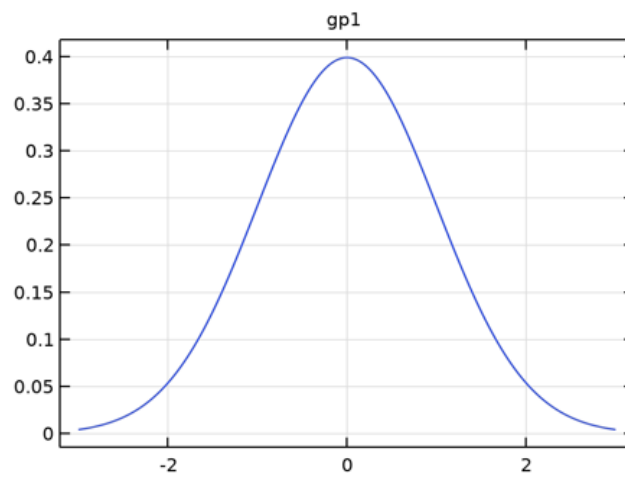
### - Rectangle



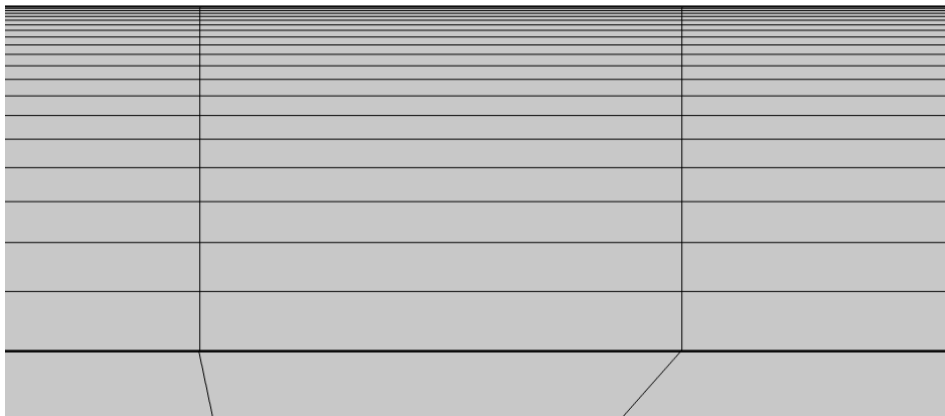
### Paramètres

Description	Valeur
Limite inférieure	0
Limite supérieure	1
Référence	0
Amplitude	1

- **Gaussienne**



**Propriétés partagées**



Statistiques géométriques

Description	Valeur
Dimensions d'espace	2
Nombre de domaines	2
Nombre de frontières	9
Nombre de points	8

### Rectangle 1 (r1)

#### Position

Description	Valeur
Position	{0, 0}
Couches au-dessous	Désactivé

#### Position

Nom de couche	Epaisseur (m)
Couche 1	EpCGO

#### Taille

Description	Valeur
Largeur	Rsubstrat
Hauteur	EpYSZ

### Rectangle 2 (r2)

#### Position

Description	Valeur
Position	{0, EpYSZ}

#### Taille

Description	Valeur
Largeur	Rsubstrat
Hauteur	EpCGO



**Point 1 (pt1)**

Point

Description	Valeur
Cordonnées du point	{2.7499999999999996E-4, 2.7E-6}

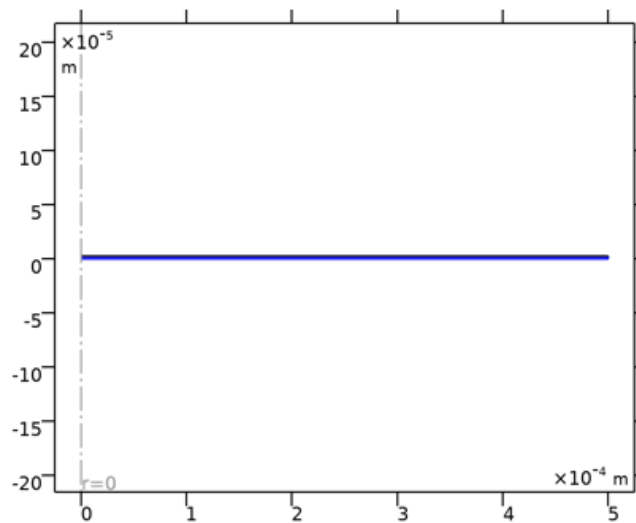
**Point 2 (pt2)**

Point

Description	Valeur
Cordonnées du point	{1.3749999999999998E-4, 2.7E-6}

**Matériaux**

- **Matériau 1**



Sélection

Niveau géométrique	Domaine
Sélection	Géométrie geom1: Dimension 2: Domaine 1

Paramètres du matériau

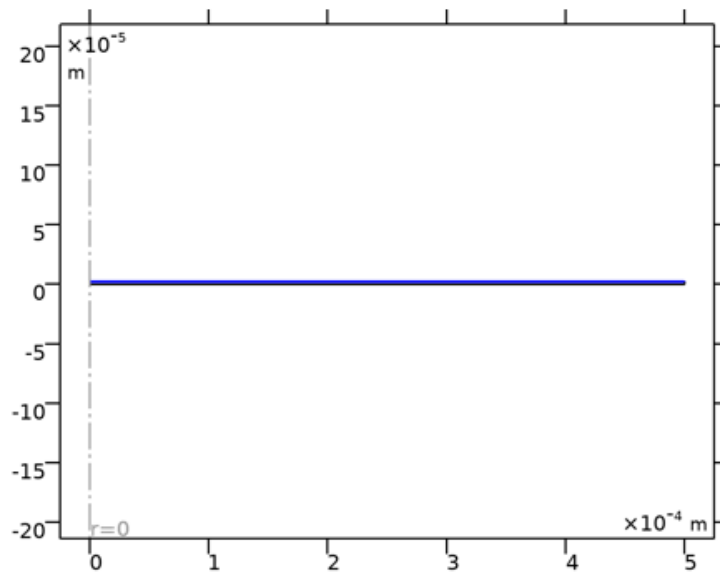
*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde*

Nom	Valeur	Unité
Conductivité thermique	10	W/(m ·K)
Masse volumique	5000	kg/m <sup>3</sup>
Capacité thermique à pression constante	1000	J/(kg ·K)

Basique

Description	Value
Conductivité thermique	{{10, 0, 0}, {0, 10, 0}, {0, 0, 10}}
Masse volumique	5000
Capacité thermique à pression constante	1000

- **Matériau 2**



Sélection

Niveau géométrique	Domaine
Sélection	Géométrie geom1: Dimension 2: Domaine 2

Paramètres du matériau

Nom	Valeur	Unité
Conductivité thermique	2	W/(m·K)
Masse volumique	7220	kg/m <sup>3</sup>
Capacité thermique à pression constante	350	J/(kg·K)

Basique

Description	Value
Conductivité thermique	{{2, 0, 0}, {0, 2, 0}, {0, 0, 2}}
Masse volumique	7220
Capacité thermique à pression constante	350

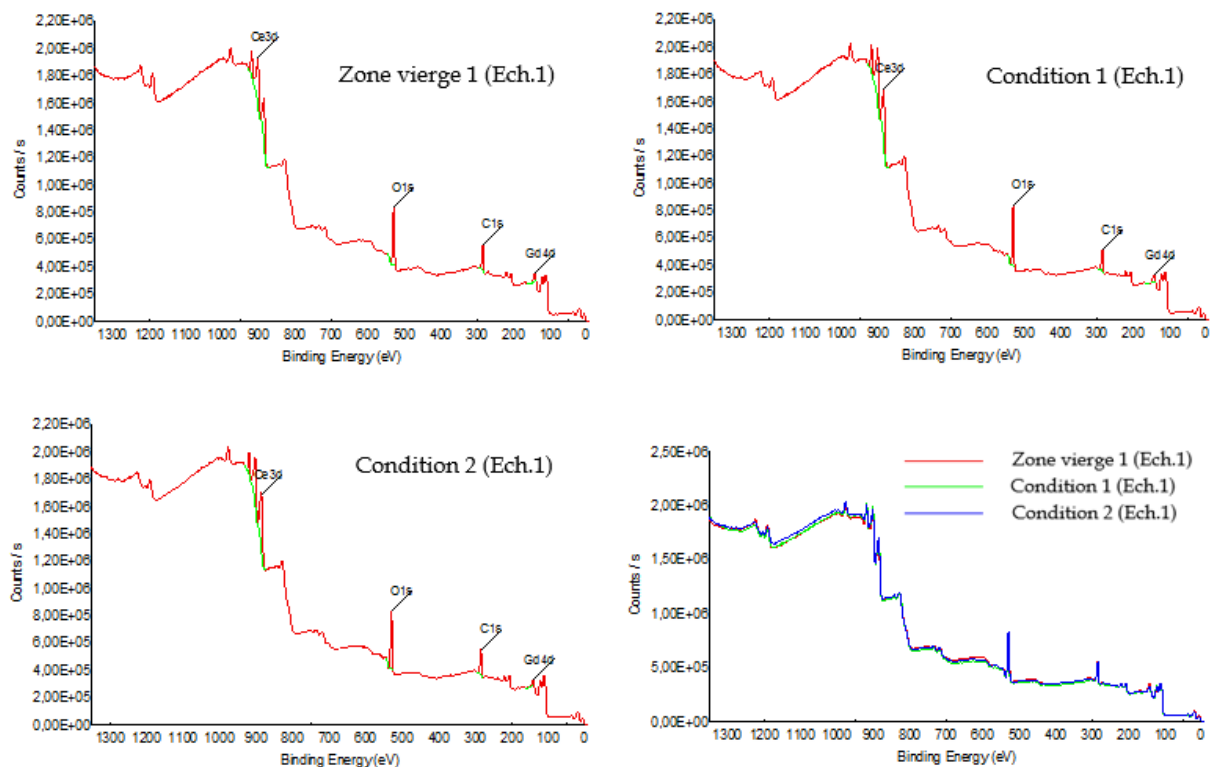
## Annexe D : Analyses XPS

### Echantillon 1 :

- Data Survey :

Name	Atomic % zone vierge	Atomic % zone laser
Gd4d	2,1	3,2
C1s	44,8	35,6
O1s	45,7	50,6
Ce3d	7,4	10,7

## Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

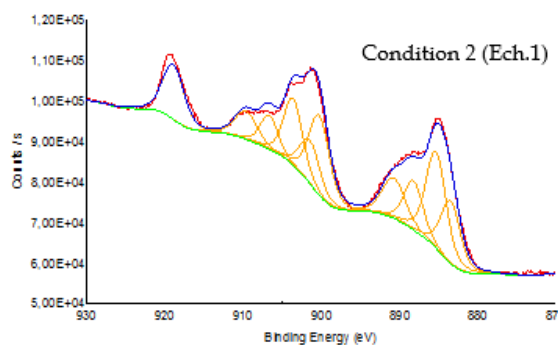
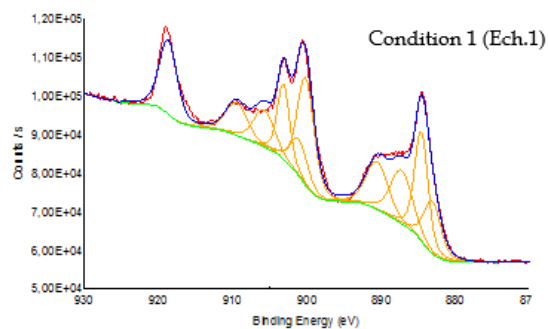
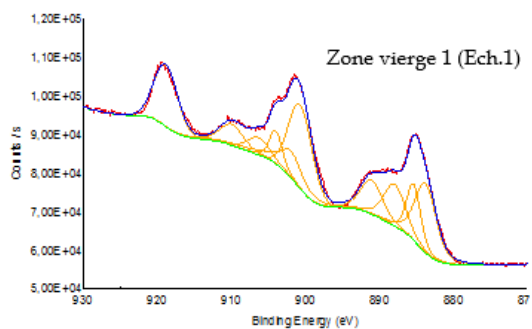


-  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  :

Zone vierge 1					Condition 1				
Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS	Atomic %	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	
Ce3d5 (III) u0	883,79	3,45	72701,27	13,53	883,79	3,39	92591,46	14,7	
Ce3d3 (III) u0'	901,9	3,69	40439,88	11,15	901,92	3,59	58844,32	13,84	
Ce3d5 (IV) v0	885,41	2,25	38634,44	7,2	884,57	1,8	36991,95	5,88	
Ce3d3 (IV) v0'	903,98	2,05	21433,93	5,92	903,19	1,61	19086,38	4,49	
Ce3d5 (III) u1	887,96	3,45	43993,7	8,21	887,41	3,4	56694,45	9,02	
Ce3d3 (III) u1'	906,34	3,65	19516,1	5,4	905,71	3,6	36027,27	8,5	
Ce3d5 (IV) v1	891,08	3,55	36364,86	6,8	890,57	3,5	48836,76	7,78	
Ce3d3 (IV) v1'	909,98	3,75	24038,33	6,66	909,47	3,7	25911,89	6,12	
Ce3d5 (IV) satellite	900,71	3,95	92023,07	17,3	900,15	2,7	83705,23	13,42	
Ce3d3 (IV) satellite	918,9	3,75	64002,27	17,84	918,69	2,76	68336,83	16,24	
<b>Total</b>	<b>Ce (III)</b>		<b>176650,95</b>	<b>38,3%</b>	<b>Total</b>	<b>Ce (III)</b>	<b>244157,5</b>	<b>46,1%</b>	
	<b>Ce (IV)</b>		<b>276496,9</b>	<b>61,7%</b>		<b>Ce (IV)</b>	<b>282869,04</b>	<b>53,9%</b>	
<b>Ratio Ce(III)/Ce(IV)</b>		<b>0,39</b>		<b>0,38</b>	<b>Ratio Ce(III)/Ce(IV)</b>		<b>0,46</b>	<b>0,46</b>	

Condition 2				
Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS	Atomic %	
883,63	3,4	67851,45	11,51	
902,06	3,6	43117,56	10,84	
885,17	2,61	60533,74	10,28	
903,82	2,41	29729,2	7,48	
887,96	3,4	60584,67	10,31	
906,32	3,6	38499,36	9,71	
890,83	3,5	38956,19	6,64	
909,73	3,7	24705,61	6,24	
900,5	3,09	74047,96	12,69	
918,93	3,29	56232,1	14,29	
<b>Total</b>	<b>Ce (III)</b>	<b>210053,04</b>	<b>42,4%</b>	
	<b>Ce (IV)</b>	<b>284204,8</b>	<b>57,6%</b>	
<b>Ratio Ce(III)/Ce(IV)</b>		<b>0,42</b>	<b>0,42</b>	

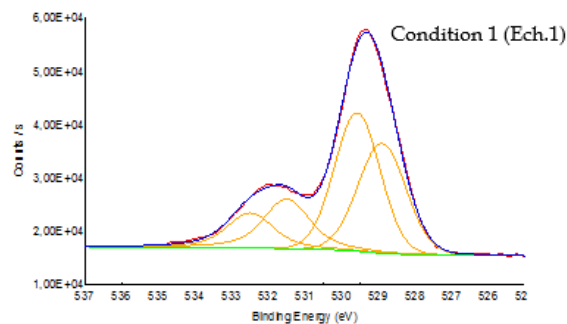
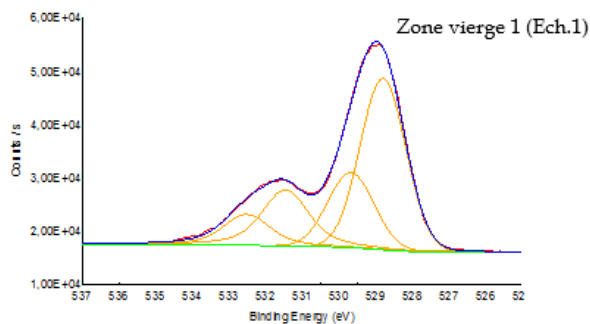
## Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde



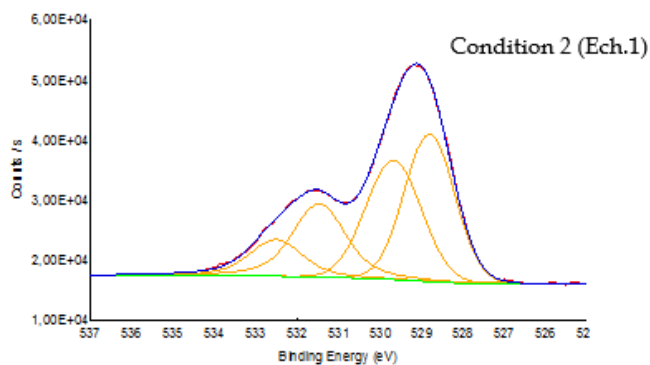
- Degré d'oxydation

Zone vierge 1					Condition 1				
Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS	Atomic %	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	
O1s Ce-O	528,80	1,46	49939,19	48,44	528,90	1,54	34006,71	32,46	
O1s Gd-O	529,68	1,48	22231,76	21,57	529,58	1,46	40711,60	38,87	
O1s hydrocarbonates 1	531,46	1,50	19945,21	19,36	531,50	1,50	17604,43	16,82	
O1s hydrocarbonates 2	532,52	1,50	10947,76	10,63	532,49	1,50	12398,04	11,85	

Condition 2			
Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS	Atomic %
528,81	1,43	37320,47	35,82
529,68	1,58	33305,52	31,98
531,48	1,50	22327,74	21,45
532,52	1,50	11192,22	10,76



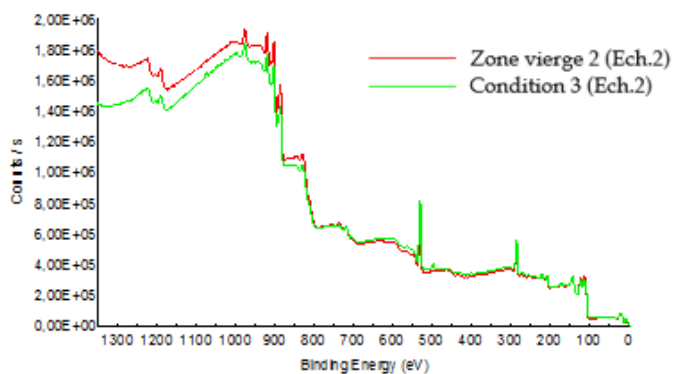
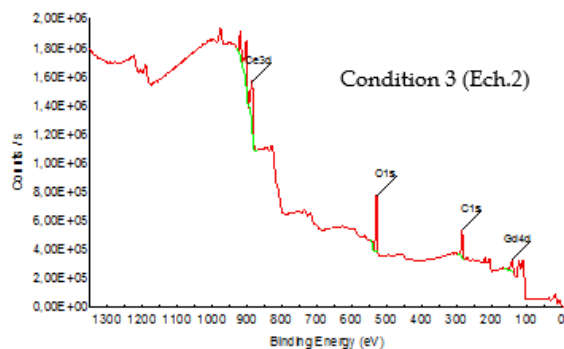
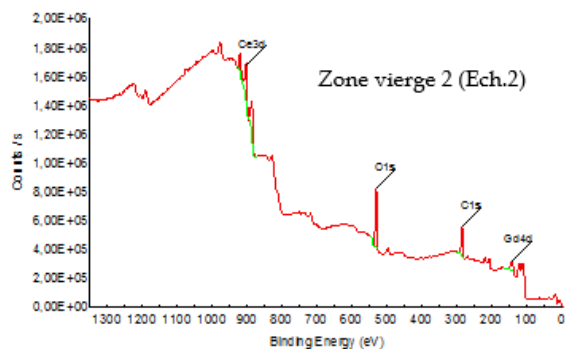
*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde*



**Echantillon 2 :**

- Data Survey :

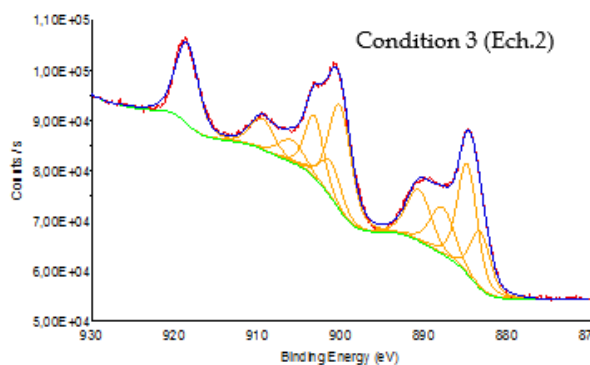
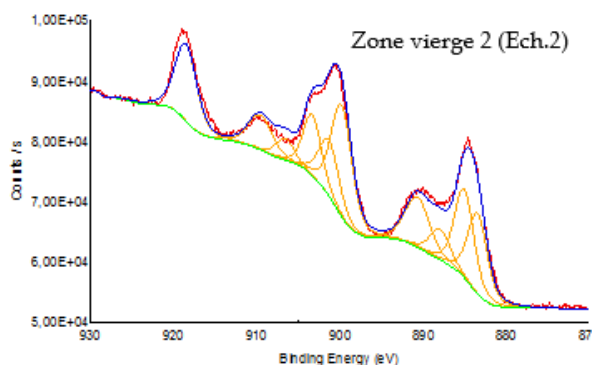
Name	Atomic % zone vierge	Atomic % zone laser
Gd4d	1,9	2,3
C1s	48,7	46,3
O1s	43,6	43,2
Ce3d	5,8	8,3



*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde*

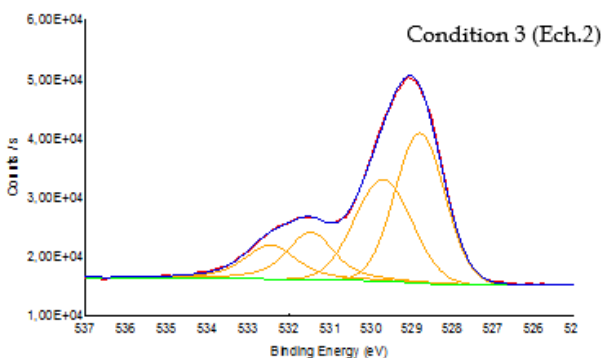
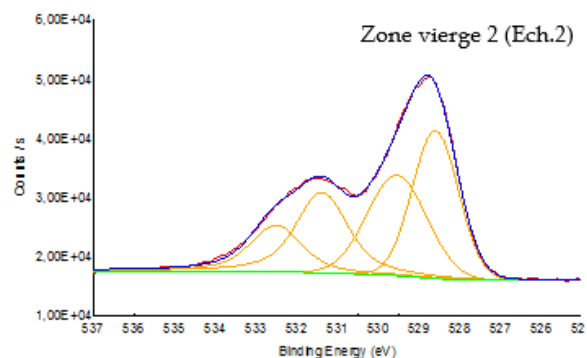
-  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  :

Zone vierge 2					Condition 3				
Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS	Atomic %	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	
Ce3d5 (III) u0	883,21	2,86	38180,33	9,05	883,15	2,86	38120,92	7,28	
Ce3d3 (III) u0'	901,13	3,06	28281,12	9,93	901,19	3,06	25504,51	7,22	
Ce3d5 (IV) v0	884,84	2,62	53248,82	12,63	884,74	2,81	72457,45	13,86	
Ce3d3 (IV) v0'	903,26	2,61	28363,28	9,97	903,17	2,61	37888,45	10,74	
Ce3d5 (III) u1	887,84	3,45	24930,67	5,93	887,73	3,45	38093,16	7,3	
Ce3d3 (III) u1'	905,87	3,7	7124,64	2,51	905,92	3,72	19168,84	5,44	
Ce3d5 (IV) v1	890,7	3,48	33848,06	8,06	890,57	3,5	42012,57	8,06	
Ce3d3 (IV) v1'	909,53	3,38	22772,38	8,04	909,46	3,43	24697,63	7,03	
Ce3d5 (IV) satellite	899,92	3,19	63163,33	15,12	900,06	3,23	79472,83	15,34	
Ce3d3 (IV) satellite	918,51	3,29	52813,39	18,75	918,51	3,26	62002,53	17,74	
<b>Total</b>			<b>98516,76</b>	<b>27,4%</b>	<b>Total</b>		<b>120887,43</b>	<b>27,2%</b>	
	<b>Ce (III)</b>		<b>254209,26</b>	<b>72,6%</b>		<b>Ce (III)</b>	<b>318531,46</b>	<b>72,8%</b>	
	<b>Ce (IV)</b>					<b>Ce (IV)</b>			
<b>Ratio Ce(III)/Ce(IV)</b>	<b>0,28</b>				<b>Ratio Ce(III)/Ce(IV)</b>	<b>0,28</b>			



- Degré d'oxydation

Zone vierge 2					Condition 3				
Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS	Atomic %	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	
O1s Ce-O	528,65	1,38	41938,94	39,00	528,80	1,44	38798,46	41,08	
O1s Gd-O	529,69	1,57	24349,53	22,65	529,70	1,65	30226,08	32,02	
O1s hydrocarbonates 1	531,37	1,51	26187,52	24,38	531,48	1,36	14177,47	15,03	
O1s hydrocarbonates 2	532,51	1,50	14997,49	13,97	532,46	1,50	11199,08	11,87	



*Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser  
picoseconde*



# Wael KARIM

## Nano/micro-structuration de surface des couches minces d'oxydes CGO/YSZ par faisceau laser picoseconde

Dans les cellules électrochimiques à base d'électrolytes céramiques (SOEC), un film mince d'oxyde de cérium dopé au gadolinium (CGO) est déposé (par pulvérisation plasma) entre l'électrolyte (zircone stabilisée à l'yttrium, YSZ) et l'électrode à oxygène (ferrite de lanthane, strontium et cobalt, LSCF) pour réduire la formation des phases isolantes à l'interface électrode/électrolyte. Afin d'améliorer l'adhérence entre ces couches ainsi que les surfaces d'échange des ions, nous avons envisagé un travail de structuration morphologique par faisceau laser aux micro et nano-échelles. L'enjeu est de réussir la fabrication de nanostructures organisées sur des couches minces aussi complexes que le CGO, et de vérifier ainsi la faisabilité d'obtenir des structures de surface périodiques régulières (LIPSS). L'un des objectifs de cette thèse est donc d'augmenter la surface spécifique grâce à la formation des LIPSS. Notre étude porte plus particulièrement sur la formation des LIPSS sur un film de 700 nm de CGO en mode d'irradiation statique et dynamique (balayage par scanner 2D). Un faisceau laser picoseconde Nd : YAG (355 nm, 40 ps, 10Hz) avec un large spot (~500 µm) a été utilisé. En mode statique, des LIPSS parallèles et perpendiculaires de type LSFL (LIPSS à basse fréquence spatiale) ont été formés simultanément dans la zone irradiée. La génération des LSFL<sub>//</sub> est principalement attribuée au processus thermo-chimique qui se produit au centre de la zone irradiée, alors que les LSFL<sub>⊥</sub> observées sur les bords sont dues au processus d'ablation douce. Une zone de transition entre ces deux types de LSFL, formée de structures carrées 'nano-squares', est attribuée à la superposition des LSFL parallèles et LSFL perpendiculaires générées en mode dynamique. Le processus d'ablation douce de la couche CGO induit également la formation de structures organisées sous forme de nano-fissures carrées sur la sous-couche YSZ. Une double irradiation du faisceau laser dans la même zone avec deux conditions différentes mène à la formation d'une structuration 2D également réalisée en mode dynamique. Différentes techniques de caractérisation de surface (MEB, AFM, etc.), ainsi que des simulations sous COMSOL Mutliphysics, ont été utilisées pour aider dans l'interprétation des résultats obtenus. Des LSFL<sub>⊥</sub> ont été identifiées sur la surface d'YSZ, ainsi que des HSFL (LIPSS à haute fréquence spatiale) sont formées à un nombre d'impulsions laser très élevé (~1000 tirs). À l'aide d'un modèle géométrique, nous avons pu estimer l'augmentation théorique de la surface développée de 57% et 78% pour des structures périodiques 1D (LIPSS régulier) et 2D respectivement. Dans notre cas, la plus grande valeur expérimentale atteinte vaut 42% dans le cas des structures 2D combinées de type 'nano-squares'.

**Mots clés :** LIPSS, Couches minces céramiques CGO/YSZ, Amélioration de surface/interface, LSFL, HSFL, Nanostructures 2D.

## Nano/micro surface structuring of CGO/YSZ oxide thin films by picosecond laser beam

In ceramic solid oxide electrochemical cells (SOEC), a thin film of gadolinium-doped cerium oxide (CGO) is deposited (by plasma sputtering) between the electrolyte (yttrium-stabilized zirconia, YSZ) and the oxygen electrode (lanthanum-strontium-cobalt ferrite, LSCF) to reduce the formation of insulating phases at the electrode/electrolyte interface. In order to improve the adhesion between these layers as well as the ion exchange surfaces, we have considered a micro/nanoscale morphological structuring process using laser beams. The challenge is to successfully fabricate well-organized nanostructures on complex oxide thin films such as CGO, and thus assess the feasibility of forming laser-induced periodic surface structures (LIPSS). One of the objectives of this thesis is therefore to increase the specific surface area of the material through the formation of LIPSS. Our study specifically focuses on the generating LIPSS patterns on a 700 nm CGO film under both static and scanning irradiation conditions. A picosecond Nd: YAG laser (355 nm, 40 ps, 10Hz) with a relatively large laser beam spot (~500 µm) was used. In static mode, parallel and perpendicular LSFL (low spatial frequency LIPSS) were formed simultaneously in the irradiated area. The generation of parallel LSFL<sub>//</sub> is mainly attributed to a thermochemical process produced in the center of the irradiated zone corresponding to the highest local effluence, while the perpendicular LSFL<sub>⊥</sub> that are detected at the edges of the laser spot are due to a soft ablation process. A transition zone between these two types of LSFL manifested by the appearance of 'nano-squares' is due to the superposition of LSFL<sub>//</sub> and LSFL<sub>⊥</sub>. The soft ablation process of the CGO layer also induces the formation of organized patterns in form of square shaped cracks on YSZ sublayer. The double irradiation of the laser beam in the same area with two different conditions leads to the formation of 2D structuring that were also obtained in scanning mode. Different surface characterization techniques (SEM, AFM, etc.), as well as COMSOL Mutliphysics simulations, have been used to interpret the obtained results. LSFL<sub>⊥</sub> were also identified on the YSZ surface, as well as HSFL (high spatial frequency LIPSS) formed at a very large number of laser pulses (~1000). Using a geometric model, we were able to estimate the theoretical increase in developed area of 57% and 78% for 1D (regular LIPSS) and 2D periodic structures respectively. In this work, the largest experimental value reached is 42% for combined 2D structures of the 'nano-squares' type.

**Keywords :** LIPSS, CGO/YSZ ceramic thin films, Surface/interface enhancement, LSFL, HSFL, 2D nanostructures.

**GREMI - Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés**

14 rue d'Issoudun BP 6744 45067 Orléans Cedex 2

