



Titre: Micro-usinage tridimensionnel de verres photosensibles par laser
Title: femtoseconde

Auteur: Bruno Fisette
Author:

Date: 2005

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Fisette, B. (2005). Micro-usinage tridimensionnel de verres photosensibles par laser femtoseconde [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7378/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7378/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Michel Meunier
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MICRO-USINAGE TRIDIMENSIONNEL DE VERRES
PHOTOSENSIBLES PAR LASER FEMTOSECONDE

BRUNO FISETTE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
MARS 2005



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-494-01321-4

Our file Notre référence

ISBN: 0-494-01321-4

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

MICRO-USINAGE TRIDIMENSIONNEL DE VERRES
PHOTOSENSIBLES PAR LASER FEMTOSECONDE

présenté par: FISSETTE Bruno

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. PETER Yves-Alain, Ph.D., président

M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce projet aurait été impossible sans l'appui de mon directeur de recherche, le Professeur Michel Meunier, que je tiens à remercier particulièrement, car il fut à la fois l'inspirateur de ce projet et mon guide pour le mener à bien. Par ses suggestions avisées, il a su m'entraîner sur des pistes inédites étoffant ainsi mon travail de recherche. J'ai particulièrement apprécié son support dans les heures où rien ne semblait vouloir fonctionner et qu'il a pris le temps de discuter longuement de la méthodologie expérimentale employée.

Pour leur aide technique précieuse, je lève mon chapeau aux techniciens du Laboratoire de Procédés par Laser : Jean-Paul Lévesque et Yann Cormier. Sans eux, tout ce mémoire ne serait encore qu'une élucubration de l'esprit.

Je tiens à remercier les gens du LMF avec qui j'ai eu affaire régulièrement pour la caractérisation de mes échantillons. Un merci particulier à Olivier Grenier, dont l'expérience avec le Foturan m'a été utile pour démarrer le projet, ainsi qu'à Marie-Hélène Bernier, qui a toujours « développé » avec célérité les photos prises au microscope optique que je lui remettais.

Je m'en voudrais d'oublier Xavier Jacques-Bédard qui a eu l'amabilité de me montrer le fonctionnement du laser excimère et de son système de microfabrication. Même si ce mémoire en laisse peu de traces, le laser excimère m'a été fort utile pour me faire la main avec la photosensibilisation du Foturan avant de m'y employer avec le laser femtoseconde. Dans la même veine, je voudrais souligner la collaboration du docteur Andrei Kabashin et d'Alexis Houle avec qui j'ai appris le fonctionnement du laser femtoseconde et du montage de microfabrication avec lequel j'ai réalisé l'essentiel de mes expérimentations.

J'offre mes plus sincères remerciements à Jean-Michel Lamarre pour les mesures de transmission réalisées au spectrophotomètre.

Puisque mon projet se voulait essentiellement appliqué, je salue celui qui m'a soumis un défi de réalisation technique intéressant qui enrichit grandement ce mémoire : Charles Charbonneau-Tremblay avec le système microfluidique pour l'observation des bactéries.

Enfin, je veux remercier mes collègues du LPL et, plus particulièrement, tous ceux avec qui j'ai partagé le laser femtoseconde ces deux dernières années. Par leurs idées, leurs propos, leur bonne humeur, ils m'ont grandement aidé à cheminer sur les voies incertaines de la recherche scientifique. Je cite dans le désordre, en espérant n'omettre personne : François Busque, Sophie Lapointe, Jean-Philippe Sylvestre,

Sébastien Besner, Louis-Philippe Carignan, Salomé Serieys, Paul Boyer. Un merci spécial également à Jean-Yves Degorce pour sa vision physique derrière les mathématiques.

Du côté familial, je voudrais remercier ma sœur Julie pour son support. Enfin, je voudrais souligner le soutien financier, moral et affectif constant de mes parents tout au long des vingt dernières années passées sur les bancs d'école, car si Poly a fait de moi un homme de science, je ne serais jamais parvenu jusque là sans eux.

RÉSUMÉ

Dans ce mémoire de maîtrise, nous présentons une nouvelle méthode de microfabrication tridimensionnelle des verres photosensibles par laser femtoseconde. Cette méthode comprend trois étapes : photosensibilisation du matériau par laser femtoseconde, traitement thermique et gravure chimique. En contrôlant adéquatement les paramètres du procédé, il est ainsi possible de réaliser des micro-canaux sous la surface du verre ayant un diamètre aussi petit que 10 μm . Le verre photosensible utilisé, appelé Foturan, est un aluminosilicate de lithium dopé avec des ions Ce^{3+} , Ag^+ et Sb^{3+} . Les travaux de recherche décrits dans ce mémoire ont porté sur le mécanisme de photosensibilisation du Foturan par laser femtoseconde, l'influence des paramètres du laser sur les dimensions des microstructures et la conception d'un microsystème par la méthode sus-mentionnée.

Par microscopie électronique en balayage, il a été possible de déterminer la fluence critique F_c de photosensibilisation ($F_c=0,48 \text{ J/cm}^2$ pour une impulsion) et de montrer que $F_c^m N = D_c$ où N est le nombre d'impulsions et D_c la dose critique ($((1,2 \pm 0,1) * 10^{-2} \text{ J}^6/\text{cm}^{12})$). L'exposant m a été déterminé à 6, ce qui a permis d'établir l'existence d'un mécanisme d'absorption multiphotonique à six photons. Des mesures d'absorption optique ont permis de démontrer que l'absorption multiphotonique se produisait à une longueur d'onde de 360 nm, ce qui correspond aux oxygènes non-liés et

que la position de ce pic est indépendante de la fluence laser. Des mesures de transmissivité optique permettent de déterminer que le Foturan possède une bande de défauts à $3,6 \pm 0,3$ eV. Ces résultats suggèrent que le mécanisme de photosensibilisation se déroule comme suit : (i) absorption de trois photons pour apporter l'électron d'un oxygène non-lié dans la bande de défauts; (ii) absorption d'un autre trois photons libérant ainsi un photoélectron, le processus global implique donc six photons; (iii) neutralisation des Ag^+ par les photoélectrons générés.

L'observation en microscopie électronique à balayage de lignes cristallisées à différentes fluences et avec différents nombres d'impulsions a permis de mettre en évidence deux comportements en fonction de la fluence. Dans un premier temps, légèrement au-dessus de la fluence critique de photosensibilisation ($F > 0,48 \text{ J/cm}^2$), les dimensions de la région cristallisée dépendent essentiellement de la distribution d'énergie du faisceau incident autour du point focal. Dans un second temps, pour une fluence plus élevée, le phénomène d'auto-focalisation entraîne la création de filaments. De plus, l'augmentation logarithmique de la profondeur des lignes cristallisées en fonction du nombre d'impulsions exhibe un phénomène de saturation de la profondeur cristallisée. En effet, lorsque plusieurs impulsions ont été envoyées sur le verre, il reste peu d'ions d'argent à neutraliser dans la région autour du point focal du laser. La gravure d'échantillons non-photosensibilisés pour diverses périodes de temps a permis d'établir le taux de gravure de la matrice amorphe à $0,43 \text{ } \mu\text{m}/\text{minute}$. La même expérience tentée sur des échantillons photosensibilisés a permis de déterminer le ratio

de gravure pour différentes fluences et nombre d'impulsions. Dans des conditions optimales de fluence et de nombre d'impulsions, le ratio de gravure était d'environ 25 :1.

Pour illustrer les possibilités de cette technique de microfabrication, un microsystème a été réalisé. Une structure pour l'observation de bactéries par des techniques optiques a été conçue. Il s'agissait d'un canal enfoui à 100 μm sous la surface dont le point central large d'une dizaine de microns permettait le passage d'une seule bactérie à la fois.

ABSTRACT

In this work, we present a new method of three-dimensional micromachining of photosensitive glasses by femtosecond laser. Processing of photosensitive glasses requires three main steps, namely photosensitization of material, heat treatment and etching. By controlling the process parameters, it is possible to make embedded microchannels with a diameter as small as 10 μm . The material used in this work is called Foturan which is a lithium aluminosilicate glass doped with a small amount of Ce^{3+} , Ag^+ and Sb^+ . The research works described in this master thesis are about photosensitization mechanism of Foturan by femtosecond laser, the influence of laser parameters on the microstructures dimensions and MEMS conception inside Foturan.

It was possible by scanning electron microscopy to determine the critical fluence of photosensitization ($F_c=0,48 \text{ J/cm}^2$ for one pulse) and to show that $F_c^m N = D_c$ where N is the number of pulses and D_c the critical dose ($(1.2 \pm 0,1) * 10^{-2} \text{ J}^6/\text{cm}^{12}$). The exponent m was determined to be six, which permits to establish that the photosensitization process is the result of the absorption of six photons. Absorption measurements showed a significant increase in the vicinity of a wavelength of 360 nm, which corresponds to absorption arising from oxygen-deficient centres. This mechanism is independent of laser fluence. By using the Tauc's model, we determined a defect

band of 3.6 ± 0.3 eV. These results suggest a photosensitization mechanism in three steps: (i) three-photons absorption excited an electron of an oxygen-deficient centre to the defect band; (ii) absorption of three others photons generates a free electron, thus the entire process required six photons; (iii) neutralization of the Ag^+ ions by photoelectrons.

Observation with scanning electron microscopy of crystallized lines with different fluences and speeds put in evidence the presence of two regimes of crystallization as a function of laser fluence. First, for laser fluences lightly higher than photosensitization critical fluence ($F > 0,48 \text{ J/cm}^2$), the crystallized dimensions are essentially determined by the energy distribution of a gaussian beam around a focal point inside Foturan. Second, for higher laser fluences, filamentation caused by self-focusing occurred. In addition, the logarithmic increase of crystallized depth with the number of pulses shows a saturation phenomenon. When the number of pulses is high, it is stay few silver ions to neutralized around the focal point of laser. Etching of non-photosensitized samples for different times laps permits to determine an etching rate of $0.43 \text{ }\mu\text{m/minute}$ for the amorphous matrix. Thickness measurements of glass were performed with a micrometric screw. The same experience with photosensitized samples permits to determine the etch ratio for different fluences and number of pulses. Under optimum conditions, high fluence and number of pulses, etch ratio is approximately 25:1.

A MEMS was realized for illustrating the possibilities of femtosecond laser three-dimensional micromachining of photosensitive glasses. A microstructure for observation of bacteria by optical microscopy was done. It was a 100 μm deep embedded channel with a diameter of 10 μm at centre point. This size allows enough space to only one bacterium at a time to cross the channel.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	IV
RÉSUMÉ.....	VII
ABSTRACT.....	X
TABLE DES MATIÈRES.....	XIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES.....	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABBRÉVIATIONS.....	XIX
LISTE DES ANNEXES.....	XX
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : MICROFABRICATION DES VERRES PHOTSENSIBLES.....	5
1.1 Verres photosensibles.....	5
1.2 Méthodes de microfabrication du Foturan par lasers UV.....	13
1.3 Comportement général des diélectriques à la radiation femtoseconde.....	17
1.4 Comportement général des verres photosensibles à la radiation femtoseconde..	22
1.5 Méthodes de microfabrication du Foturan par lasers femtosecondes.....	25
CHAPITRE 2 : SYSTÈME DE MICROFABRICATION ET MÉTHODOLOGIE	
EXPÉRIMENTALE.....	32
2.1 Processus d'illumination.....	32
2.2 Processus de chauffage.....	35
2.3 Procédé de gravure.....	36

2.4 Méthodes de caractérisation.....	37
CHAPITRE 3 : DÉTERMINATION DES CONDITIONS DE MICRO-USINAGE DU FOTURAN PAR LASER FEMTOSECONDE.....	41
3.1 Seuil et mécanisme de photosensibilisation par laser femtoseconde.....	41
3.2 Seuil d'ablation du Foturan par laser femtoseconde.....	50
3.3 Effet de la fluence sur la région cristallisée.....	55
3.4 Seuil de filamentation.....	61
3.5 Effet du nombre d'impulsions laser sur la région cristallisée.....	65
3.6 Gravure du Foturan.....	67
CHAPITRE 4 : FABRICATION DE MICROSTRUCTURES TRIDIMENSION- NELLES DANS LE FOTURAN PAR LASER FEMTOSECONDE.....	71
4.1 Structures en U.....	71
4.2 Microsystème pour l'observation des bactéries.....	74
CONCLUSION.....	79
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	85
ANNEXE 1.....	94

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Composition chimique du Foturan.....	6
Tableau 1.2 : Propriétés physico-chimiques du Foturan.....	7
Tableau 1.3 : Paramètres expérimentaux des groupes de Sugioka et Xu.....	28
Tableau 2.1 : Méthodologies expérimentales de Sugioka, Xu et Fisette.....	37
Tableau 3.1 : Valeurs de la fluence critique de photosensibilisation.....	43
Tableau 3.2 : Seuils d'ablation en surface du Foturan par laser femtoseconde.....	51
Tableau 3.3 : Ratios de gravure du Foturan photosensibilisé par divers lasers.....	70

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Spectre de transmission du Foturan en forme vitreuse.....	8
Figure 1.2	Spectre de transmission et profondeur de pénétration optique du Foturan en forme vitreuse.....	9
Figure 1.3	Traitement thermique utilisé par Dietrich et al.....	11
Figure 1.4	Échelle de temps des différents processus secondaires.....	18
Figure 1.5	Distorsion du front d'onde d'un faisceau laser par auto-focalisation dans un milieu non-linéaire.....	20
Figure 1.6	Mécanisme de la photo-réaction de réduction des ions Ag^+	25
Figure 1.7	Processus d'excitation électronique pour la génération de porteurs libres par laser femtoseconde à 775 nm.....	30
Figure 1.8	Spectre d'absorption du Foturan après photosensibilisation au laser femtoseconde à 775 nm.....	31
Figure 2.1	Montage expérimental pour la photosensibilisation du Foturan par laser femtoseconde. (a) le laser et l'obturateur de sécurité (safety shutter) (b) le parcours optique du faisceau laser (c) lentille objectif et système de visualisation par caméra CCD.....	32
Figure 3.1	Détermination de la dose critique de photosensibilisation du Foturan par un laser femtoseconde ayant une longueur d'onde de 800 nm.....	42
Figure 3.2	Spectre de transmission d'un échantillon de Foturan ayant une épaisseur de 2 mm.....	45

Figure 3.3	Détermination de la bande de défauts prédominante par le modèle de Tauc.....	47
Figure 3.4	Augmentation de l'absorption dans le Foturan après photosensibilisation par un laser femtoseconde à 800 nm pour différentes fluences laser.....	48
Figure 3.5	Mécanisme de photosensibilisation du Foturan par laser femtoseconde..	49
Figure 3.6	Détermination du seuil d'ablation du Foturan pour une impulsion.....	51
Figure 3.7	Comparaison des seuils de photosensibilisation et d'ablation du Foturan.....	54
Figure 3.8	Profondeur cristallisée en fonction de la fluence laser à une vitesse d'écriture de 3,5 mm/s.....	55
Figure 3.9	Faisceau gaussien	56
Figure 3.10	Largeur cristallisée en fonction de la fluence laser à une vitesse d'écriture de 3,5 mm/s.....	59
Figure 3.11	Coupes transversales au MEB de lignes cristallisées à des fluences de (a) 0,95 J/cm ² (b) 2,5 J/cm ² et simulation MATLAB de lignes cristallisées à des fluences de (c) 0,95 J/cm ² (d) 2,5 J/cm ²	60
Figure 3.12	Coupe transversale au MEB d'une ligne cristallisée à une fluence de 4,4 J/cm ²	61
Figure 3.13	Détermination graphique de la fluence critique de filamentation.....	63
Figure 3.14	Profondeur cristallisée en fonction du nombre d'impulsions à des fluences de 0,68 J/cm ² et 1,1 J/cm ²	66
Figure 3.15	Détermination des taux de gravure et du ratio de gravure.....	69

Figure 4.1	Schéma d'une microstructure comprenant cinq U successifs.....	72
Figure 4.2	Vue de dessus d'un canal de 350 μm de longueur à 100 μm de profondeur.....	73
Figure 4.3	Contraste entre une région gravée (en noir) et une région cristallisée (en jaune).....	74
Figure 4.4	(a) Vue de dessus d'une structure d'observation des bactéries enfouie 100 μm sous la surface (b) Schéma en 3-D d'un microsystème pour l'observation des bactéries.....	75
Figure 4.5	Vue d'ensemble d'un micro-système pour l'observation des bactéries....	77
Figure 4.6	Vue du point central du canal où a lieu l'observation des bactéries.....	78
Figure 4.7	Observation de bactéries dans le micro-canal.....	78

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

DEKTAK	Profilomètre de contact
HF	Acide fluorhydrique
LMF	Laboratoire de Micro-Fabrication
LPL	Laboratoire de Procédés par Laser
MEB	Microscope Électronique en Balayage
MEMS	Micro-Systèmes Électro-Mécaniques
NBO	Atomes d'oxygène non-liés
UV	Ultra-violet

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Modélisation MATLAB des régions cristallisées dans le Foturan par un laser femtoseconde.....	94
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

INTRODUCTION

Amorcée par l'industrie microélectronique il y a plus d'un demi-siècle, la miniaturisation s'étend désormais à de très nombreux domaines industriels et technologiques. En médecine, on élabore les « lab-on-a-chip » véritables unités de tests qui permettent à partir d'un nanolitre de sang ou de salive de procéder à une batterie d'analyses sur une surface réduite. Dans l'industrie automobile, des micro-senseurs servent à mesurer l'accélération du véhicule. Dans le domaine spatial, des satellites miniatures rendent possible le groupement local d'observation effectuant des mesures sur une grande étendue à moindre coût. La conception de micro-robots, de micro-moteurs, de micro-pompes nécessite le développement de nouvelles méthodes de microfabrication. Le développement croissant des MEMS (Micro-Systèmes Électro-Mécaniques) amène l'industrie de la microfabrication, jusque-là très étroitement liée à la microélectronique, à s'intéresser à de nouveaux matériaux et de nouvelles problématiques.

Parmi ces nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes pour le développement de nouveaux MEMS, on retrouve les verres photosensibles. Le terme verre photosensible réfère à un verre de silice contenant des ingrédients qui permettent de former une image photographique permanente dans le verre après qu'il ait été irradié par une lumière ultra-violette et subi un traitement thermique approprié [1,2]. Ces verres possèdent un module de Young élevé, sont transparents dans le visible et forment d'excellents isolants électriques et thermiques. De plus, leurs

stabilité chimique, leur bio-compatibilité et leur température de fusion élevée les rendent utilisables pour fabriquer des micro-systèmes opérant à haute température ou dans des milieux corrosifs tant dans des applications biologiques, chimiques que militaires [3]. Le verre photosensible utilisé dans le présent mémoire est commercialisé sous le nom de Foturan.

La conception de MEMS dans le domaine de la micro-fluidique, notamment pour des applications biomédicales, nécessite la capacité de réaliser des micro-canaux dont le diamètre n'excède pas quelques dizaines de microns. Souvent, ces micro-canaux doivent être agencés tridimensionnellement. Toute la difficulté à créer des micro-structures tridimensionnelles dans le verre réside en la problématique de concevoir des tunnels enfouis sous la surface de l'échantillon. Généralement, la conception de telles structures requière que les différentes composantes du système tridimensionnel de micro-canaux soient produites séparément sur la surface de deux morceaux de verre distincts et que ceux-ci soient collés ensemble pour produire la microstructure tridimensionnelle souhaitée. Évidemment, le positionnement précis des sorties des micro-canaux l'une vis-à-vis l'autre, le recours à une substance adhérente, le dédoublement des étapes de fabrications peuvent occasionner des inconvénients au fur et à mesure que l'on rétrécit la taille des canaux.

Comme il sera expliqué dans la revue de la littérature présentée au chapitre 1, l'inventeur des verres photosensibles S.D. Stookey a démontré qu'il était possible d'obtenir une image photographique permanente dans un verre après illumination à

la lumière ultra-violette et un traitement thermique approprié [2,4-8]. En ajoutant une troisième étape de gravure au HF, T.R. Dietrich est parvenu en 1996 à créer des microstructures à la surface du Foturan [9]. Récemment, X. Xu [3,10] et K. Sugioka [11-23] ont annoncé qu'il était possible de photosensibiliser des régions à l'intérieur du verre, et non plus seulement en surface, à l'aide d'un laser à impulsions femtosecondes opérant dans l'infrarouge. La voie est, depuis lors, ouverte pour la conception de microstructures tridimensionnelles dans les verres photosensibles en un seul bloc.

L'objectif de ce projet de maîtrise est de contrôler une technique de microfabrication tridimensionnelle des verres photosensibles par laser femtoseconde en trois étapes : photosensibilisation par laser, traitement thermique et gravure au HF. Ce projet s'articule autour de trois axes. Premièrement, un aspect de recherche plus fondamental consiste à connaître le processus physique à la base de la photosensibilisation du Foturan à l'aide du laser femtoseconde. Il est établi qu'il se produit une absorption multiphotonique dans le Foturan [3,10,24]. Deuxièmement, un aspect de recherche plus technique consiste à établir les paramètres du procédé de microfabrication. On s'intéresse aux dimensions des régions cristallisées en fonction des paramètres d'opération du laser comme la fluence ou le nombre d'impulsions ainsi qu'aux effets sur les dimensions gravées du temps de gravure et des paramètres du laser. Troisièmement, le contrôle de ces paramètres et la compréhension des phénomènes physiques sous-jacents permettent le développement de l'aspect d'ingénierie du projet : la réalisation de structures tridimensionnelles dans le verre.

Pour illustrer la maîtrise de la méthode employée, un système d'observation de bactéries constitué de micro-canaux de dimensions variables sera réalisé.

La méthodologie expérimentale employée pour atteindre ces objectifs vous sera présentée au chapitre 2. On y traitera également du choix des techniques de caractérisation utilisées. L'essentiel des résultats obtenus et l'analyse qui en découle seront présentés au chapitre 3. Des exemples de microstructures tridimensionnelles réalisées sont présentées et commentées au chapitre 4. La conclusion reviendra sur les points importants du projet, jugera de l'atteinte des objectifs et envisagera les perspectives de développement du projet.

CHAPITRE 1 : MICROFABRICATION DES VERRES PHOTOSENSIBLES

1.1 Verres photosensibles

Le premier verre photosensible a été produit par Corning Glass Works en 1947 [1]. Le terme verre photosensible réfère à un verre de silice contenant des ingrédients qui permettent de former une image photographique permanente dans le verre après qu'il ait été irradié par une lumière ultra-violette et subit un traitement thermique approprié [1,2]. L'irradiation ultra-violette ne produit aucun changement visible dans le verre. Cependant, après qu'il ait été chauffé à la température appropriée, on distingue un changement de couleur dans la région irradiée du verre indiquant la présence d'un précipité de particules métalliques. Ce sont des ions métalliques présents en quantités infimes dans le verre qui sont à l'origine de ces propriétés photosensibles.

Depuis quelques années, de nombreuses applications ont été trouvées pour un verre photosensible appelé Foturan. Ce verre est utilisé dans la conception de détecteurs de type multiplicateur de gaz d'électrons GEM [25], de micro-réacteurs hydrodynamiques volta-métriques [26], de sources d'émissions de champ à base de nanotubes [27], de pointes ultra-longues pour les microscopes à force atomique [28], de satellites miniatures [29,30], etc. Le Foturan a été développé par la compagnie allemande Mikroglass, filiale de Schott glass Co. Il s'agit d'un verre

d'aluminosilicate de lithium dopé avec de faibles quantités d'ions Ag^+ , Ce^{3+} et Sb^{3+} [11]. Sa composition chimique exacte [9] est donnée au tableau 1.1. Le tableau 1.2 donne un aperçu de ses propriétés mécaniques, thermiques, électriques, chimiques et optiques[31] dans sa forme vitreuse.

Tableau 1.1 : Composition chimique du Foturan

Élément	Pourcentage massique
SiO_2	75-85 %
Li_2O	7-11%
K_2O	3-6%
Al_2O_3	3-6%
Na_2O	1-2%
ZnO	0-2%
Sb_2O_3	0,2-0,4%
Ag_2O_3	0,05-0,15%
CeO_2	0,01-0,04%

Les premiers travaux de microfabrication du Foturan sont l'œuvre de T.R. Dietrich et al. [9] en 1996. Ils suivent essentiellement la technique générale de microfabrication des verres photosensibles élaborée par S.D. Stookey [2] dans les années 1950. Le procédé utilisé est en trois étapes : illumination à la lumière ultra-violette, traitement thermique et gravure chimique. Avant de décrire les mécanismes physiques impliqués dans l'illumination du Foturan, il est intéressant de connaître le spectre de transmission lumineuse. Le site internet de Mikroglas présente l'évolution de la transmission en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente pour un échantillon d'une épaisseur de 1 mm [31]. Ces résultats sont présentés à la figure 1.1

pour la forme vitreuse. Fuqua et al. [32] ont tracé la courbe de transmission et celle de la profondeur de pénétration pour un échantillon de 1 mm pour les longueurs d'onde ultra-violettes. Leurs résultats sont présentés à la figure 1.2.

Tableau 1.2 : Propriétés physico-chimiques du Foturan

Propriétés mécaniques	Verre
Module de Young (10^3 N/mm^2)	78
Coefficient de Poisson	0,22
Dureté de Knopp (N/mm^2)	4600
Module de rupture (N/mm^2)	60
Densité (g/cm^3)	2,37

Propriétés thermiques	Verre
Expansion thermique a_{20-300} ($10^{-6} / \text{K}$)	8,6
Conductivité thermique 20°C (W/mK)	1,35
Chaleur spécifique 25°C (J/gK)	0,88
Température de transformation ($^\circ\text{C}$)	465
Température maximale sécuritaire ($^\circ\text{C}$)	450
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	659

Propriétés électriques	Verre
Résistivité électrique 25°C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$8,1 \cdot 10^{12}$
Résistivité électrique 200°C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$1,3 \cdot 10^7$
Constante diélectrique 1 MHz, 20°C	6,5
Facteur de perte 1 MHz, 20°C ($\cdot 10^{-4}$)	65

Propriétés chimiques et optiques	Verre
Résistance eau DIN/ISO 719 ($(\mu\text{g}) \text{ Na}_2\text{O/g}$)	468
Résistance acide DIN 12116 ($\mu\text{g/dm}^2$)	0,4
Résistance alcalin DIN/ISO 695 ($\mu\text{g/dm}^2$)	96
Indice de réfraction 546,1 nm, 25°C	1,515

En observant ces graphiques, on note que le coefficient de transmission du Foturan passe du voisinage de zéro à une longueur d'onde de 250 nm à une transmission totale à 360 nm. En effet, à partir de cette longueur d'onde, et ce jusqu'à environ 2700 nm, seule la réflexion aux interfaces explique que le pourcentage de transmission n'atteigne pas 100%. Puisque le Foturan n'est ni un parfait réflecteur ni un parfait transmetteur dans le proche ultra-violet, on comprend que ces longueurs d'onde soient utilisées pour le photosensibiliser.

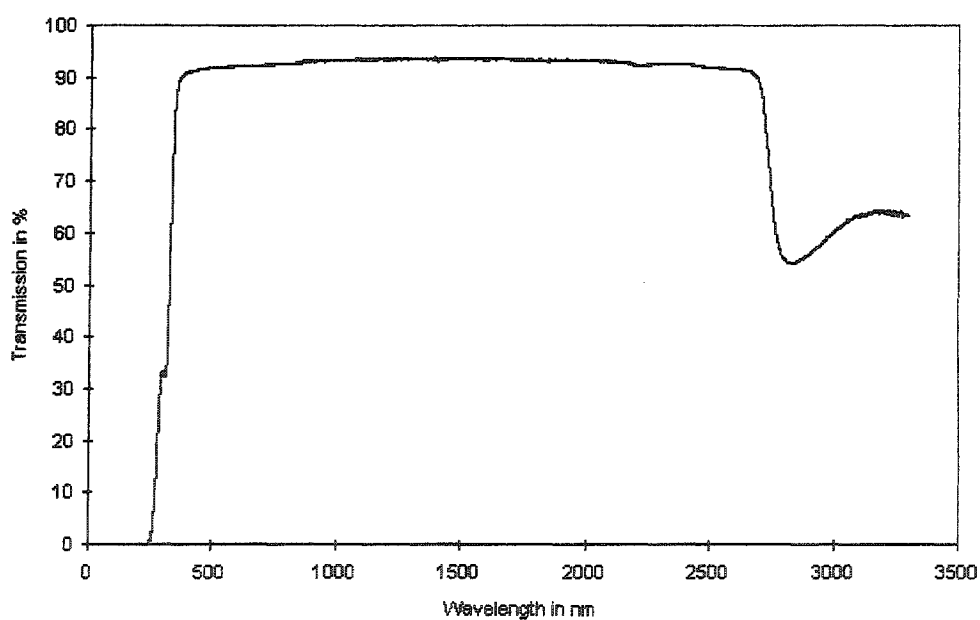


Figure 1.1 : Spectre de transmission du Foturan en forme vitreuse

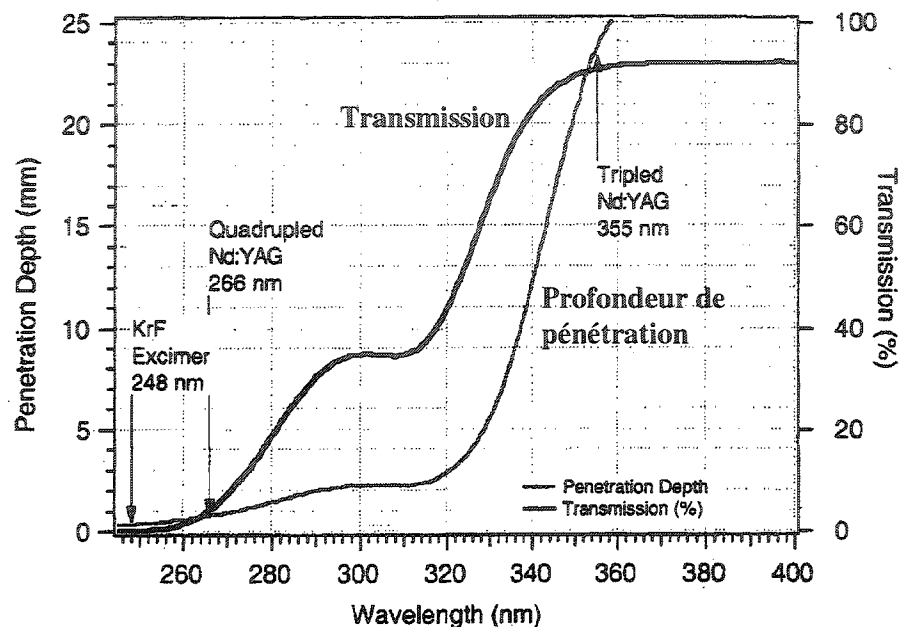


Figure 1.2 : Spectre de transmission et profondeur de pénétration optique du Foturan en forme vitreuse (d'après Fuqua et al. (1999))

La première étape du procédé est l'illumination. Initialement, le verre non-irradié contient des ions Ag^+ uniformément distribués. Il contient également des molécules CeO_2 qui vont jouer le rôle de sensibilisateurs optiques. Le verre est exposé à une source de lumière ultra-violette. Dietrich et al. [9] ont utilisé une lampe au mercure de 1000 W. Parmi les différentes raies émises par la lampe au mercure, il s'en trouve une à 310 nm qui se situe dans la région d'intérêt entre 290 et 330 nm pour l'illumination du Foturan. Pour obtenir le motif désiré, on peut utiliser un aligneur de masque. Il est important que celui-ci soit composé d'un matériau comme le quartz qui transmet la raie à 310 nm du mercure. L'illumination a généralement lieu à la température de la pièce. Pendant l'illumination, la température locale

augmente et il y a formation d'ions Ce^{3+} [1,3,9] par la dissociation des molécules CeO_2 . Ces ions sont stabilisés par les composés Sb_2O_3 et les autres agents réducteurs. Les ions instables Ce^{3+} absorbent les photons incidents. Il y a ainsi création d'ions stables Ce^{4+} .



L'absorption des photons incidents entraîne l'émission de photoélectrons. Ceux-ci permettent de réduire les ions d'argent en atomes d'argent.



Il y a ainsi création d'une image latente invisible dans le verre. Les atomes d'argent serviront de sites de germination autour desquels le métasilicate de lithium va se cristalliser au cours du traitement thermique. Selon Dietrich et al. [9], une densité d'énergie d'approximativement 2 J/cm^2 est nécessaire pour sensibiliser un échantillon d'une épaisseur de 1 mm. Une augmentation du temps d'exposition ou de l'intensité de la source permet d'augmenter le nombre de centre de germination lors du traitement thermique. Évidemment, il survient au bout d'un certain temps d'exposition une saturation du nombre de sites de germination en raison des faibles concentrations d'ions Ag^+ présentes dans le verre.

La seconde étape du procédé est le développement de l'image latente par un traitement thermique approprié. Dietrich et al. [9] ont utilisé le plan de chauffage en cinq temps illustré à la figure 1.3. Dans un premier temps, la température a été élevée de la température de la pièce à 500°C à une vitesse oscillant entre 1 et

3°C/minute. Dans un second temps, la température a été maintenue à 500°C pendant une heure. Dans un troisième temps, la température a été montée à 600°C au rythme de 1°C/minute. Dans un quatrième temps, l'échantillon a été chauffé à 600°C pendant une heure. Dans un cinquième temps, la température a été progressivement descendue jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 3°C/minute. La physique à la base de ce processus est relativement simple.

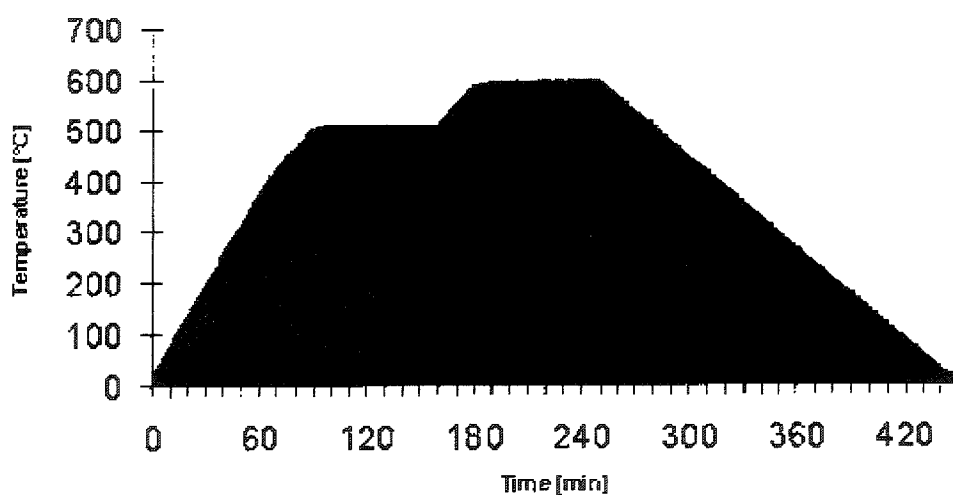


Figure 1.3 : Traitement thermique utilisé par Dietrich et al. (d'après Dietrich et al. (1996))

Aux environs de 500°C, les atomes d'argent ont tendance à s'agglomérer pour former de gros noyaux de cristallisation. Une approche physico-statistique [1] permet d'expliquer la formation des noyaux de cristallisation. Leur rythme de formation peut être représenté par l'équation ci-dessous.

$$N_{tot} = N^* N_1^* = \left[\tilde{N} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi^*}{k_B T}\right) \right] \left[A \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_A^*}{k_B T}\right) \right] \quad (1.4)$$

où le nombre N_{tot} représente le nombre de noyaux de cristallisation atteignant la dimension critique par unité de volume par unité de temps à une température T . Il s'agit du produit du nombre moyen de noyaux formés et qui sont résorbés par unité de volume N^* avec le taux de croissance massique des noyaux vers une taille critique N_1^* . \tilde{N} est le nombre d'endroits où apparaissent des noyaux de cristallisation, A est un facteur déterminé par le mécanisme d'activation pour la croissance des noyaux, $\Delta\Phi^*$ est le gain en potentiel thermodynamique du système lors de l'émergence d'un noyau de taille critique, $\Delta\Phi_A^*$ est la barrière de potentiel thermodynamique qui doit être franchie pour qu'un noyau de cristallisation voit sa taille augmenter et k_B est la constante de Boltzmann. En bref, les noyaux de cristallisation doivent atteindre une taille critique de 80 Å [33]. Pour ce faire, il y a compétition entre les processus de croissance et de résorption des noyaux. Pour atteindre la taille critique, les noyaux de cristallisation doivent franchir une barrière d'énergie d'activation équivalente à $\Delta\Phi^* + \Delta\Phi_A^*$. Lorsque l'échantillon est chauffé à 600°C, le verre, originalement dans une phase amorphe, se cristallise autour des noyaux d'atomes d'argent. Il forme ainsi une céramique de métasilicate de lithium Li_2SiO_3 reconnaissable à sa couleur brunâtre[34] dans une matrice de verre transparente. Les cristaux ont un diamètre variant entre 1 et 10 µm [9]. La phase cristalline du Foturan est légèrement moins dense que la phase amorphe. Il y a donc une légère augmentation du volume de l'échantillon associée aux régions dévitrifiées.

La troisième étape du procédé est la gravure anisotrope des régions cristallines. Pour ce faire, Dietrich et al. [9] utilisent une solution diluée à 10% d'acide fluorhydrique (HF). Le principal composant du Foturan est le SiO_2 . Or, la liaison chimique Si-O est très forte et seuls les produits à base de fluor peuvent graver le SiO_2 [35,36]. La gravure du SiO_2 produit du SiF_4 qui réagit lui-même avec le HF pour former un composé à base de SiF_6 qui est soluble dans l'eau.



Les cristaux de Li_2SiO_3 sont également gravés par le HF.



La solution de gravure HF va donc graver à la fois la matrice de verre amorphe et les régions cristallines. Cependant, selon la concentration de la solution, les régions cristallines vont être gravées 20 à 50 fois plus rapidement que les régions amorphes [9,12,33]. Il est ainsi possible de concevoir des microstructures dans le Foturan. Dietrich et al. ont ainsi obtenu des trous de $25 \pm 5 \mu\text{m}$ de diamètre. Le recours à un bain ultrasonique favorise l'uniformité de la gravure.

1.2 Méthodes de microfabrication du Foturan par lasers UV

L'expérience de Dietrich et al. a pavé la voie au développement de nouvelles techniques de microfabrication tridimensionnelle du Foturan. Afin d'éliminer le recours à un masque lors de la photosensibilisation, le groupe de chercheurs du Mechanics and Materials Technology Center de l'Aerospace Corporation de Los Angeles en Californie dirigé par Henry Helvajian [29,32-34,38-42] a modifié le

système d'illumination imaginé par Dietrich. Il a eu l'idée d'utiliser un laser. Il est ainsi possible de photosensibiliser seulement des régions restreintes à la surface de l'échantillon. Pour ce faire, Helvajian a utilisé un laser excimère au gaz KrF ($\lambda=248$ nm, 1-2 kHz, $\tau=70$ ns) ainsi que les troisième et quatrième harmonique d'un laser Nd:YAG ($\lambda=266$ et 355 nm, 10 Hz, $\tau=8$ ns). Pour ces systèmes d'illumination, le diamètre du faisceau laser à son point d'étranglement varie entre 3 et 1000 μm . Comme on peut l'apercevoir sur la figure 1.2, il y a 0,2% de l'intensité lumineuse transmise à 248 nm, 5% à 266 nm et 75% à 355 nm. Vu la profondeur de pénétration de la lumière dans le Foturan beaucoup plus élevée à 355 nm (23 mm) qu'à 248 ou 266 nm (moins de 1 mm), la troisième harmonique du laser Nd:YAG permet de photosensibiliser des régions situées profondément sous la surface de l'échantillon.

Les travaux du groupe de Henry Helvajian ont conduit notamment à deux contributions originales sur la microfabrication du Foturan : le modèle de dose critique appelé modèle de Fuqua [33] et une étude systématique de la gravure au HF [34,38]. Le modèle de Fuqua repose sur l'hypothèse qu'il existe une dose critique d'illumination D_c au-dessus de laquelle les verres photosensibles forment une image latente et en-dessous de laquelle aucune image n'est formée. Conceptuellement, la dose critique est la dose requise pour créer une densité de noyaux de cristallisation suffisamment élevée pour qu'il en résulte une interconnexion des réseaux cristallins. La densité critique de noyaux de cristallisation ρ_c dépend de la fluence par impulsion F et du nombre d'impulsions N par le biais d'une constante de proportionnalité K et d'un facteur de dépendance de la puissance m .

$$\rho_c = KF^m N \quad (1.7)$$

La fluence par impulsion est définie comme l'irradiance locale intégrée sur la durée d'une impulsion. On peut arbitrairement affirmer que la dose critique est égale à ρ_c/K . La dose critique correspond ainsi à une fluence critique F_c .

$$D_c = F_c^m N \quad (1.8)$$

En assumant que le faisceau du laser Nd:YAG est de forme gaussienne, Fuqua a déterminé expérimentalement les doses critiques pour des longueurs d'onde de 266 et 355 nm. En traçant sur des échelles logarithmiques le graphique de la fluence critique en fonction du nombre d'impulsions, les doses critiques ont été évalués à $6 \cdot 10^{-8} \text{ J}^2/\text{mm}^4$ à 266 nm et à $9 \cdot 10^{-6} \text{ J}^2/\text{mm}^4$ à 355 nm. Il a été démontré que la taille de l'étranglement du faisceau laser n'influence pas la valeur de la dose critique. Le résultat le plus intéressant du modèle de Fuqua est la dépendance au carré de la dose critique par rapport à la fluence. Cette relation permet d'affirmer que le mécanisme de formation de l'image latente est identique aux deux longueurs d'onde étudiées. L'exposant $m=2$ laisse supposer que le mécanisme d'absorption du Foturan dans l'UV est un processus à deux photons. Jusqu'à présent il a, cependant, été impossible de déterminer expérimentalement s'il s'agit d'un processus d'absorption simultané de deux photons ou s'il s'agit de l'absorption d'un premier photon qui excite l'électron dans un état intermédiaire où celui-ci est définitivement éjecté de l'atome par l'absorption d'un second photon.

La solution de gravure utilisée par le groupe de Henry Helvajian est une solution de HF dilué dans l'eau à 5% maintenue à 45°C dans un bain ultrasonique. Quelques conclusions générales peuvent être tirées de ses travaux sur la gravure du Foturan. Premièrement, pour les régions non-exposées ou faiblement exposées du verre, le taux de gravure varie de 1,3 à 2 $\mu\text{m}/\text{min}$. Si la gravure a lieu à la température ambiante, le taux de gravure des régions non-exposées se situe à 0,62 $\mu\text{m}/\text{min}$. Deuxièmement, la vitesse de gravure dépend fortement de la puissance incidente. Plus la puissance incidente est élevée, plus la vitesse de gravure sera élevée. Troisièmement, le ratio des taux de gravures des régions exposées et des régions non-exposées est dépendant de la puissance laser incidente. Pour des puissances élevées, le ratio entre les taux de gravure se stabilise aux environs de 30:1.

Dans le domaine, les travaux du groupe de Henry Helvajian font autorité et seul un groupe de chercheurs de l'université Purdue dirigé par Xianfian Xu s'est penché sur la question de la microfabrication du Foturan à l'aide d'un laser opérant dans l'UV [3,10]. Ils ont utilisé un laser excimère au KrF ($\lambda=248\text{ nm}$, $\tau=25\text{ ns}$), mais leurs travaux actuellement embryonnaires doivent leur véritable intérêt au constat qu'il est difficile de sensibiliser des régions restreintes du Foturan à cette longueur d'onde, car la transmission y est très faible. Ils ont avancé l'idée qu'un laser femtoseconde opérant dans l'infrarouge, où la transmission avoisine les 90%, pourrait faciliter la photosensibilisation de régions exiguës à l'intérieur du verre.

1.3 Comportement général des diélectriques à la radiation femtoseconde

L'interaction d'une impulsion laser femtoseconde avec une surface a été largement étudiée depuis une quinzaine d'années. Une abondante littérature traite désormais du comportement sous radiation femtoseconde des métaux [43,44], des semi-conducteurs [45,46] et des diélectriques [47,48]. Puisque les verres appartiennent à la classe de matériaux des diélectriques, il convient que l'on s'attarde sur la nature de l'interaction entre une impulsion laser et un matériau diélectrique. Différents phénomènes peuvent survenir dépendant de la fluence laser, de la durée de l'impulsion, du matériau spécifique, du point de focalisation du laser, etc.

Le premier phénomène qui vient à l'esprit est le mécanisme d'ablation laser. La première étape de l'ablation laser d'un matériau est le dépôt d'une certaine quantité d'énergie laser. L'énergie laser totale, ainsi que ses distributions spatiale et temporelle, détermine la nature de l'ablation réalisée [49]. Le principal processus provoqué par l'interaction laser-solide est l'excitation des électrons de leur position d'équilibre vers des niveaux excités par l'absorption de photons. Généralement les lasers à impulsions femtosecondes génèrent des intensités de 10^{13} - 10^{14} W/cm² [50]. L'énergie d'oscillation des électrons dans le champ électrique laser est alors de seulement quelques électron-volts, ce qui est l'ordre de grandeur du potentiel d'ionisation. Le temps d'ionisation pour un matériau diélectrique est typiquement inférieur à la durée d'une impulsion (environ 100 fs). Au côté de l'excitation électronique se développe une série de processus secondaires qui joue un rôle

déterminant dans la modification du matériau. Ces différents processus secondaires sont représentés à la figure 1.4 sur une échelle de temps.

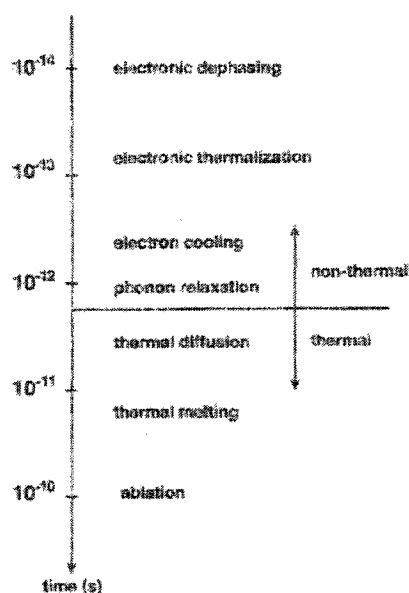


Figure 1.4 : Échelle de temps des différents processus secondaires (d'après von der Linde et al. (1997))

Pour des impulsions ultra-brèves, des processus non-thermiques peuvent se produire. Par exemple, il a été montré par l'étude de la réflectivité optique du GaAs [49] que, pour une impulsion femtoseconde, l'ablation se produit en moins d'une picoseconde, ce qui correspond à un temps trop court pour que des échanges thermiques aient lieu. Ce résultat semble montrer que la fusion du matériau ne s'explique pas par un modèle classique, mais par un processus non-thermique. L'ablation survient donc en régime non-thermique. En fait, le nombre d'électrons excités est tellement grand qu'il y a affaiblissement des liens chimiques entre les

noyaux. Le réseau du matériau s'effondre, alors, et le matériau se comporte comme un liquide.

Le principal mécanisme d'ablation des diélectriques par laser femtoseconde est l'explosion de Coulomb [51,52]. L'irradiation par un laser pulsé provoque l'expulsion des électrons de la surface du solide. La charge positive ainsi créée à la surface du solide n'est pas compensée par la diffusion des électrons, car ce phénomène est faible dans les diélectriques. Le faible nombre d'électrons affaiblit l'écrantage entre les ions positifs présents dans le solide qui se repoussent par interaction coulombienne. Il se produit alors une explosion appelée explosion de Coulomb. Pour réaliser l'ablation dans un matériau diélectrique, il faut que l'impulsion laser possède une fluence minimale appelée le seuil d'ablation. Cela s'explique par le fait que, pour qu'un électron soit éjecté d'un solide, il faut qu'il ait une énergie égale au travail de sortie afin de briser ses liens avec les atomes du solide. Pour des conditions identiques, le seuil d'ablation d'un diélectrique est supérieur à celui d'un métal[50], car il faut fournir une énergie additionnelle pour générer des porteurs de charges libres, i.e. pour transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

Dans les matériaux optiques transparents, un autre phénomène peut survenir lors de l'interaction avec une impulsion laser femtoseconde : le claquage optique [53,54]. Lorsqu'une impulsion laser femtoseconde est focalisée à l'intérieur d'un matériau transparent, l'intensité au point focal peut devenir suffisamment élevée pour

produire de l'absorption par des processus non-linéaires. Suite à une absorption multiphotonique dans le verre et le processus subséquent d'avalanche électronique, il y a création d'un plasma à haute-température au point focal. Si le laser est focalisé à la surface du verre, il y aura ablation du matériau ionisé. Si le laser est focalisé à l'intérieur du matériau, le plasma va prendre de l'expansion dans le volume environnant et créer une explosion microscopique. Comme dans le cas de l'ablation, il existe un seuil au-dessus duquel le claquage optique peut se produire. Selon Schaeffer et al. [53], il y aura claquage optique, pour une impulsion de 100 fs à une longueur d'onde de 800 nm, si l'énergie laser est supérieure à 0,06 μJ .

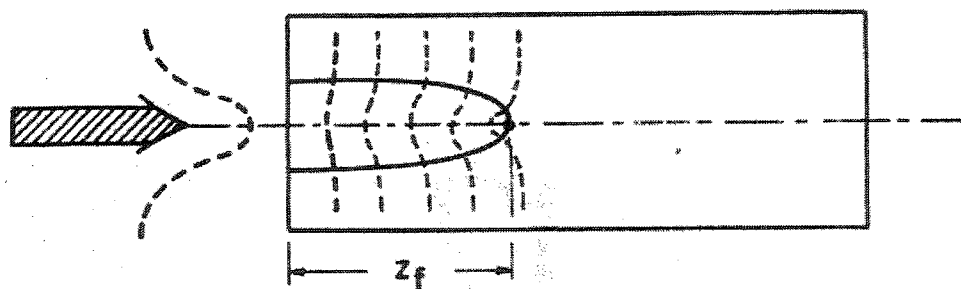


Figure 1.5 : Distorsion du front d'onde d'un faisceau laser par auto-focalisation dans un milieu non-linéaire (d'après Shen (1984))

Dans les matériaux transparents non-linéaires, l'indice de réfraction n dépend de l'indice linéaire de réfraction n_0 ainsi que de l'indice non-linéaire de réfraction n_2 et de l'intensité lumineuse I .

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1.9)$$

Si l'indice n_2 est positif, la partie centrale du faisceau laser, qui possède une intensité plus élevée que les extrémités, aura un indice n supérieur à celui des extrémités comme illustré à la figure 1.5. Par conséquent, la vitesse à laquelle se déplace la partie centrale du faisceau est inférieure à celle des extrémités. Donc, au fur et à mesure que le faisceau voyage dans le matériau, le front d'onde original du faisceau devient progressivement plus distordu. Ce phénomène est appelé auto-focalisation [54].

La propagation d'un faisceau laser pulsé dans un milieu non-linéaire peut entraîner la création d'une zone ablatée de forme allongée d'une largeur de quelques microns appelée filament. Les filaments sont engendrés par la variation temporelle de l'auto-focalisation se déplaçant avec le point focal. Dans les matériaux transparents, il est bien connu que la sensibilité multiphotonique peut induire un changement d'indice de réfraction dans une région limitée autour du point focal du faisceau laser femtoseconde [55]. Le changement d'indice de réfraction est induit par un filament formé par une impulsion laser ultra-brève polarisée linéairement. Il est à noter que les régions ayant subies un changement d'indice de réfraction auront une vitesse de gravure au HF supérieure à celles des régions non-affectées du matériau.

1.4 Comportement des verres photosensibles à la radiation femtoseconde

Le processus de photosensibilisation des verres à l'aide du laser femtoseconde diffère fondamentalement du processus de photosensibilisation à la lumière ultra-violette. Alors que les ions Ce^{3+} sont à la base du processus de photosensibilisation dans l'UV, ceux-ci ne jouent aucun rôle lorsqu'on remplace la source d'illumination UV par un laser femtoseconde comme l'ont démontré Kondo et al. [24,56,57]. Seule la présence des ions Ag^+ est requise pour que le verre soit sensibilisé par des impulsions femtosecondes et, cela, quelle que soit la longueur d'onde du laser utilisé. Habituellement, la cristallisation d'un verre est due aux processus de germination et de croissance des noyaux de cristallisation [58]. Les impuretés, les interfaces et les dislocations servent de noyaux de cristallisation. Toutefois, après une irradiation femtoseconde, la cristallisation observée ne peut pas être attribuée à la génération de défauts dans le verre qui entraînerait forcément une augmentation de température dans le volume autour du point focal du laser. Or, si on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de diffusion de chaleur pendant la durée d'une impulsion, l'augmentation maximale de température peut être calculée par la relation suivante :

$$\Delta T = \frac{\alpha_{lin}}{C_v \rho_{verre}} F \quad (1.10)$$

où α_{lin} est le coefficient d'absorption linéaire, c_v la chaleur spécifique, ρ_{verre} la densité du verre et F la fluence laser. Kondo et al. [24] ont montré que pour des fluences permettant la photosensibilisation du SiO_2 , l'augmentation maximale de

température est de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-3} K, ce qui est trop faible pour induire un changement thermique dans le volume focal d'une impulsion femtoseconde.

L'étude des bandes d'absorption des verres photosensibles lors de l'interaction avec une impulsion femtoseconde, réalisée par Kondo et al. [24], permet de montrer une augmentation de l'absorbance à une longueur d'onde de 360 nm. Elle correspond à l'absorption due aux atomes d'oxygène non-liés (NBO) près des ions Ag^+ . Le laser femtoseconde permet donc de créer dans le verre la réaction de réduction suivante :



La cristallisation survient grâce à la formation des atomes d'argent autour desquels le métasilicate de lithium va se cristalliser au cours du processus thermique subséquent [57].

Pour comprendre le mécanisme de la photo-réaction de réduction des ions Ag^+ , il faut revenir sur le phénomène d'auto-focalisation brièvement mentionné à la section précédente. Il a été observé que la longueur des cristaux dans un verre photosensible est identique à la longueur de filamentation [24,59,60]. De plus, la puissance seuil nécessaire pour qu'il y ait photosensibilisation correspond à la puissance critique P_{crit} à laquelle survient le phénomène d'auto-focalisation. Cette puissance critique est fonction de la longueur d'onde λ , de l'indice linéaire de réfraction n_0 et de l'indice non-linéaire de réfraction n_2 .

$$P_{crit} = \frac{3,77\lambda^2}{8\pi n_0 n_2} \quad (1.12)$$

La réaction de réduction nécessite donc la présence de champs électriques suffisamment élevés pour provoquer l'auto-focalisation.

Selon Kondo et al., le mécanisme responsable de la photo-réaction de réduction est l'ionisation par avalanche [59]. Suite à l'illumination par un laser femtoseconde focalisé, un électron est excité par absorption multi-photonique de la bande de valence à la bande de conduction. Cet électron libre agit comme initiateur de la photo-réaction de réduction. Il va être accéléré par le champ électrique intense produit par les impulsions femtosecondes à haute-énergie. Cet électron libre accéléré va avoir la possibilité de réduire les ions Ag^+ ou de générer un nouvel électron libre. Vu son énergie élevée, chaque électron libre va pouvoir générer, à son tour, plusieurs nouveaux électrons libres. Le processus d'ionisation va continuer durant toute la durée de l'illumination par le laser femtoseconde. Puisqu'une impulsion d'un laser femtoseconde dure approximativement 10^{-13} s et que l'intervalle de temps entre deux collisions électroniques est de 10^{-14} - 10^{-15} s, l'ionisation par avalanche peut se produire. Donc, les électrons libres sont formés successivement par avalanche et les trous sont créés dans le verre et piégés par NBO à proximité des ions Ag^+ . La réaction de réduction est illustrée à la figure 1.6.

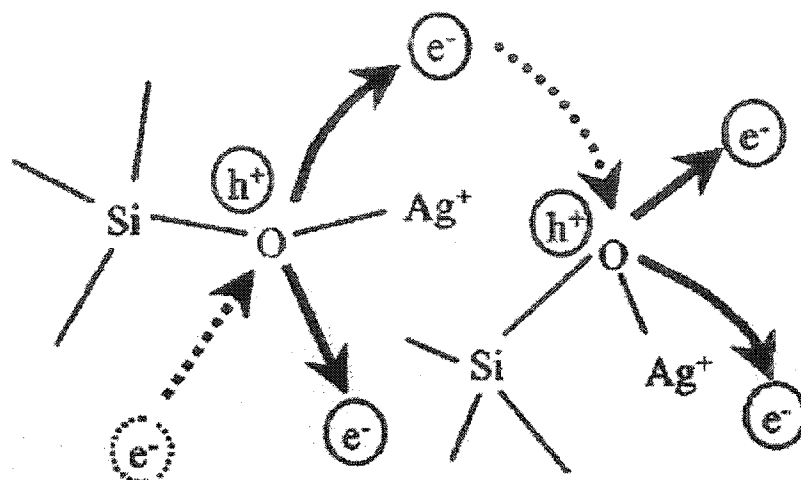


Figure 1.6 : Mécanisme de la photo-réaction de réduction des ions Ag^+ (d'après Kondo et al. (2000)) Un électron excité par absorption multiphotonique et accéléré par le champ électrique élevé interagit avec un NBO à proximité d'un ion Ag^+ . Un autre électron libre est créé et un trou est piégé par le NBO. Par un mécanisme d'avalanche, ce nouvel électron libre va, à son tour, interagir avec un NBO pour générer davantage d'électrons libres.

1.5 Méthodes de microfabrication du Foturan par lasers femtosecondes

Les premiers travaux de microfabrication tridimensionnelle des verres par laser femtoseconde ont permis d'élaborer trois techniques distinctes comportant respectivement une, deux et trois étapes. Li et al. [61] ont développé une méthode en une étape pour produire des micro-structures tridimensionnelles dans un verre de silice. En focalisant le laser femtoseconde sur la surface arrière du verre de silice, il se produit de l'ablation pour une fluence suffisamment élevée. Quand de l'eau

distillée est introduite dans le trou creusé sur la surface arrière du verre, les effets de blocage et de redéposition du matériau ablaté sont fortement réduits. Puisque les verres de silice sont transparents à une longueur d'onde de 800 nm, il est possible par cette méthode en focalisant en différents endroits dans le verre de produire des micro-structures tridimensionnelles.

Une seconde technique a été élaborée par Marcinkevicius et al. [62]. Dans un premier temps, le laser femtoseconde est utilisé pour endommager optiquement le verre selon le motif désiré. Dans un second temps, le verre est gravé dans une solution d'acide fluorhydrique diluée à 5%. La solution de gravure pénètre dans les trous créés par l'ablation laser et ces régions sont gravées plus rapidement que le reste du verre, car les surfaces de contact avec le HF y sont plus nombreuses.

Une troisième technique a été élaborée par Kondo et al. [57]. Ses travaux sur le processus de cristallisation des verres photosensibles par radiation femtoseconde l'ont amené à imaginer une technique de microfabrication tridimensionnelle de ces verres. Cette technique, à l'instar de celle de microfabrication des verres photosensibles par illumination UV, se compose d'une étape d'illumination, d'une étape de chauffage et d'une étape de gravure au HF. Kondo a utilisé comme source d'illumination un laser femtoseconde d'une longueur d'onde de 400 nm.

Comme on a vu à la section 1.2, l'idée de substituer les lasers opérant dans l'UV par des lasers opérant dans l'infrarouge pour photosensibiliser le Foturan

repose sur le fait qu'il est possible avec un laser femtoseconde à 800 nm de sensibiliser des régions à l'intérieur du verre et ainsi créer des motifs tridimensionnels, puisque la transmission à une longueur d'onde de 800 nm avoisine 90%. De plus, comme le processus d'absorption est multiphotonique, seule une région restreinte autour du point focal est photosensibilisée. Actuellement, deux groupes ont entrepris de développer une technique de microfabrication du Foturan à l'aide d'un laser femtoseconde à 800 nm : celui de l'Université Purdue en Indiana sous la direction de Xianfan Xu [3,10] et un autre au Laser Technology Laboratory à RIKEN au Japon sous la direction de Koji Sugioka [11-23]. Le premier groupe utilise un laser d'une longueur d'onde de 800 nm et une durée d'impulsion de 80 fs. Leur faisceau a un diamètre de 78 μm . Le second emploie un laser d'une longueur d'onde de 775 nm ayant une durée d'impulsions de 140 ± 5 fs et une fréquence de répétition de 1 kHz. Leur faisceau a un diamètre de 26 μm . Le tableau 1.3 recense les spécificités expérimentales des techniques en cours d'élaboration par chacun de ces deux groupes.

Les travaux des chercheurs de Purdue ont permis de constater que la taille de la région photosensibilisée croît lorsqu'on augmente la fluence laser ou le nombre d'impulsions envoyées. Ils avaient déjà observé la même relation en utilisant le laser excimère. Il est intéressant de noter que ce constat ne ressort pas des travaux de Sugioka et al. bien que les résultats qu'ils présentent semblent corroborer les affirmations de Xu et al.

Tableau 1.3 : Paramètres expérimentaux des groupes de Sugioka et Xu

	Sugioka et al.	Xu et al.
Système d'illumination		
Longueur d'onde (nm)	775	800
Durée d'une impulsion (fs)	140 ± 5	80
Fréquence de répétition (kHz)	1	Non spécifié
Taille du faisceau laser (μm)	13	39
Nombre d'impulsions	20 à 4000	Non spécifié
Chauffage		
Première rampe : vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	5	5
Premier plateau : température ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	500	500
Premier plateau: durée (heure)	1	1
Deuxième rampe : vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	3 à 5	3
Deuxième plateau : température ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	605	605
Deuxième plateau: durée (heure)	1	1
Troisième rampe : vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Non spécifié	Non contrôlé
Gravure		
Solution de gravure (%HF)	10	5

Jusqu'à présent, la divergence fondamentale entre les travaux de Xu et Sugioka tient à la proposition du processus d'absorption du Foturan lors de l'utilisation d'un laser femtoseconde à 800 nm. Sugioka a repris le modèle de Fuqua pour déterminer la dose critique d'illumination au-dessus de laquelle se crée une image latente dans le verre. La dose critique calculée est d'environ $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ J}^6/\text{cm}^{12}$ et il s'agit d'un processus à six photons [11,13]. On se rappelle que pour un laser nanoseconde opérant à 355 nm, la dose critique avait été évaluée à $9 \cdot 10^{-6} \text{ J}^2/\text{mm}^4$ et qu'il s'agissait d'un processus d'absorption à deux photons. À partir de ce résultat, Masuda et al. [13] ont suggéré que l'absorption d'un photon par le Foturan entraîne la création d'un état excité ayant un temps de vie suffisamment long pour qu'un second photon soit absorbé créant un nouvel état excité plus énergétique que le

premier. Le processus se poursuit ainsi jusqu'à l'absorption d'un sixième photon. Pour leur part, Kim et al. ont déterminé qu'il s'agissait d'un processus d'absorption à trois photons. On suppose que l'absorption est reliée à l'intensité lumineuse incidente I par l'équation :

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha_{nlin} I^{n_{ph}} \quad (1.13)$$

Où α_{nlin} est le coefficient d'absorption non-linéaire, n_{ph} le nombre de photons absorbés et x la distance par rapport à la surface de l'échantillon où le laser est incident. En intégrant cette équation sur l'épaisseur L de l'échantillon, on obtient

$$I^{(1-n_{ph})} - I_0^{(1-n_{ph})} = (n_{ph}-1)\alpha_{nlin}L \quad (1.14)$$

Ces deux équations et la mesure de la fluence transmise dans un échantillon de Foturan par rapport à la fluence incidente ont permis à Xu d'estimer la valeur de n à 3,22 et celle de α à $1,66 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{W}^{-2}$.

Au moment de rédiger ce mémoire, on apprend qu'au vu des résultats obtenus par Kim et al., Masuda et al. [19] suggèrent l'existence d'une bande de défauts dans le Foturan, représentée à la figure 1.7, dont l'énergie serait comprise entre 3,49 eV et 4,02 eV. L'absorption de trois photons serait requise pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de défauts, trois autres photons pour que l'électron excité passe de la bande de défauts à la bande de conduction. De plus, les mesures d'absorption réalisées par Sugioka et al. [21] démontrent que l'absorption multiphotonique dans le Foturan se produit au niveau des oxygènes non-liés

correspondant à une longueur d'onde de 360 nm sur la figure 1.8 et non à une longueur d'onde de 310 nm caractéristique de l'ionisation du Ce^{3+} .

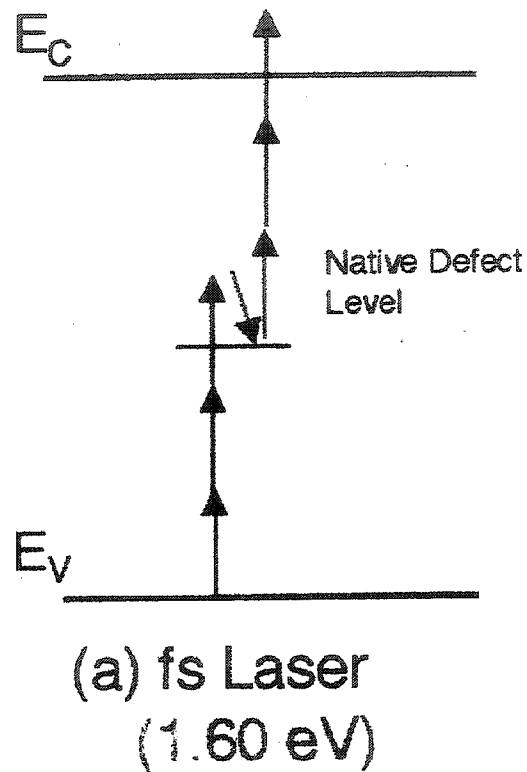


Figure 1.7 : Processus d'excitation électronique pour la génération de porteurs libres par laser femtoseconde à 775 nm (d'après Sugioka et al. (À paraître))

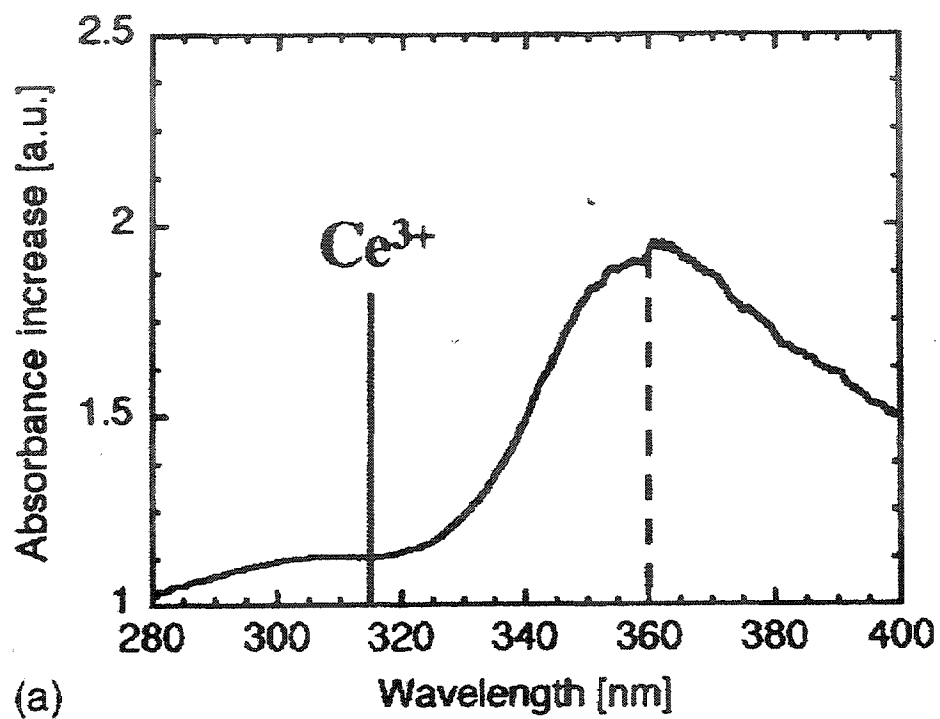
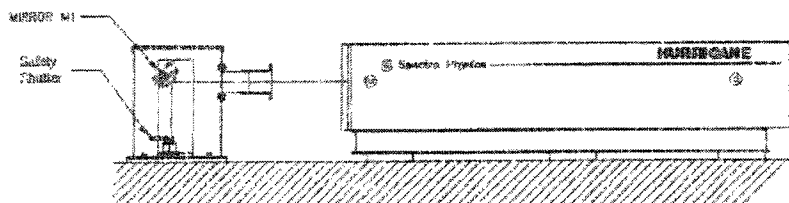


Figure 1.8 : Spectre d'absorption du Foturan après photosensibilisation au laser femtoseconde à 775 nm (d'après Hongo et al. (2005))

CHAPITRE 2 : SYSTÈME DE MICROFABRICATION ET MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

2.1. Processus d'illumination

La figure 2.1 présente une vue d'ensemble du montage utilisé pour effectuer la photosensibilisation du Foturan par laser femtoseconde [63]. Il se compose d'un laser femtoseconde de modèle Hurricane et d'une station de microfabrication conçue par la compagnie Resonetics. Le faisceau émis par le laser femtoseconde possède une longueur d'onde de 800 nm. Les impulsions ont une durée de 170 fs et la fréquence est de 1000 impulsion/s. Les impulsions ont une énergie de 1 mJ chacun. Le faisceau laser suit un parcours complexe parmi une succession de miroirs, lentilles et diaphragmes avant d'aboutir sur le porte-échantillon qui peut se déplacer latéralement selon les axes x et y. Il est également possible de modifier la distance de la lentille objectif selon l'axe z. Il est possible d'installer une chambre sous vide sur le porte-échantillon.



(a)

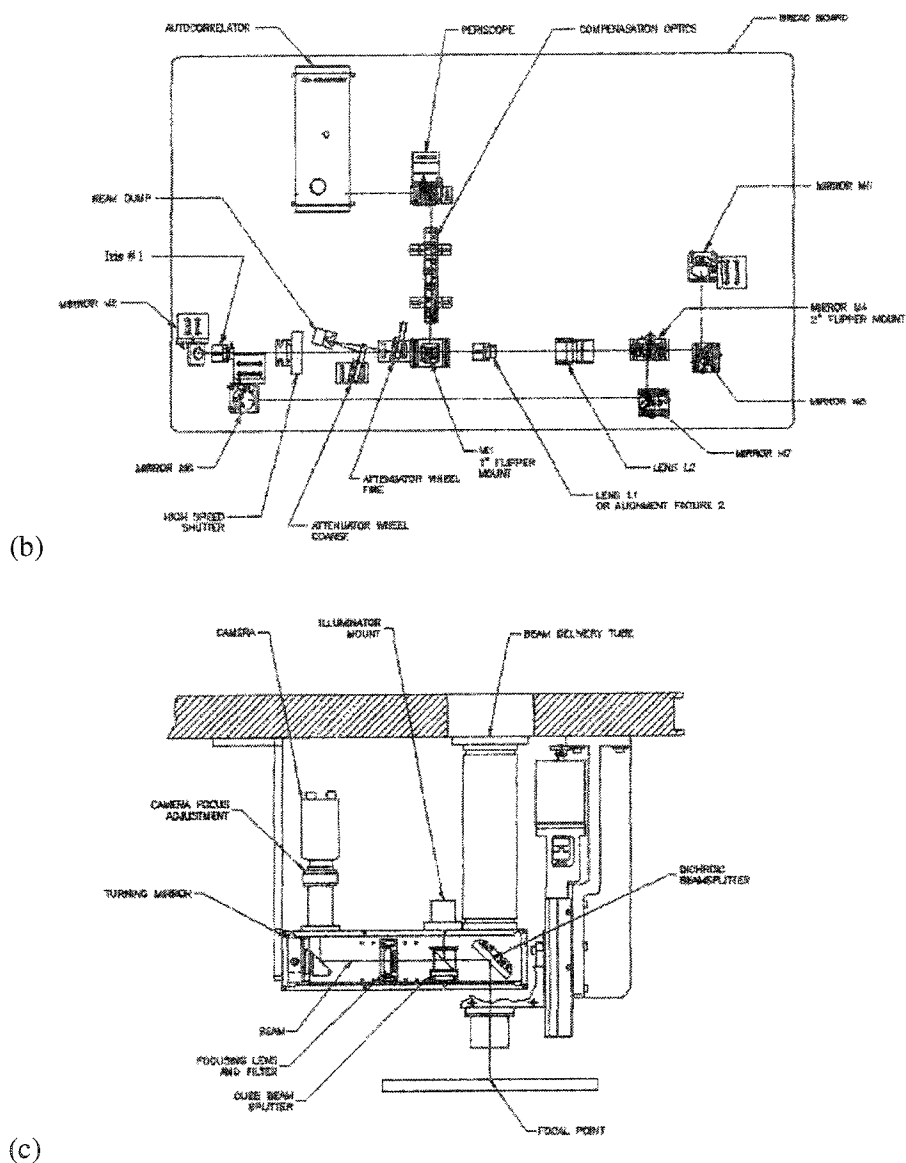


Figure 2.1 : Montage expérimental pour la photosensibilisation du Foturan par laser femtoseconde. (a) le laser et l'obturateur de sécurité (safety shutter) (b) le parcours optique du faisceau laser (c) lentille objectif et système de visualisation par caméra CCD.

Une caméra CCD reliée à un moniteur permet de se positionner précisément à la surface de l'échantillon. Les moteurs utilisés pour les déplacements tant latéraux que verticaux du porte-échantillon ont un pas de 1 μm et une vitesse de déplacement maximale de 50 mm/s.

Il importe de décrire les instruments d'optique qui jouent un rôle essentiel dans la détermination de la fluence laser utilisée. La fluence laser est déterminée par quatre instruments d'optiques : l'iris, les deux roulettes d'atténuations « coarse » et « fine » ainsi que la lentille objectif employée. La formule ci-contre permet de déterminer la fluence laser F .

$$F = \frac{P \theta_1}{v \theta_2 A} \quad (2.1)$$

où P est la puissance de sortie du laser (en W)

θ_1 est le coefficient de transmission de la seconde roulette d'atténuation (fine)

θ_2 est le coefficient d'atténuation de la première roulette d'atténuation (coarse)

v est le taux de répétition des impulsions

A est l'aire de la tache calculée en utilisant le rayon mesurée par la méthode du couteau [64].

Toutes les fluences déterminées dans le projet l'ont été à partir de cette équation. Il est à noter que l'on utilise le rayon mesuré par la méthode du couteau de préférence au rayon d'une ablation créée, car toute l'énergie laser envoyée sur la

cible ne contribue pas à l'ablation. Dans la configuration utilisée pour réaliser la photosensibilisation du Foturan, le rayon du faisceau laser à la surface de l'échantillon a été mesurée comme étant de $4,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$. En jouant sur l'ouverture de l'iris, on peut contrôler la puissance à la sortie du laser. Le faisceau est focalisé par une lentille objectif Mitutoyo NIR 5X ayant une longueur focale de 4 cm.

2.2 Processus de chauffage

Le chauffage des échantillons est réalisé à l'aide d'un four cylindrique Thermolyne 21100 pouvant atteindre une température maximale de 1300 °C. L'échantillon est chauffé en position verticale à l'intérieur d'un tube de quartz. La station verticale permet de réduire l'impact du gradient de température présent à l'intérieur du four. Les échantillons carrés de Foturan doivent avoir une taille maximale de $17 \times 17 \text{ mm}^2$ pour pénétrer dans le porte-échantillon. Un thermocouple de type K relié à un contrôleur de température de marque Omega modèle CN4420 mesure la température. Ce contrôleur de température permet de programmer un schéma de chauffage comptant jusqu'à quatre plateaux et quatre ascensions. Le processus de chauffage utilisé dans le présent mémoire se compose des cinq étapes suivantes fortement inspirées du traitement thermique de Dietrich et al. [9] :

- 1) Montée de la température de la pièce à 490 °C à une vitesse de 4°C/min
- 2) Plateau d'une durée de 1h00 à 490 °C
- 3) Montée de 490 °C à 605 °C à une vitesse de 2°C/min
- 4) Plateau d'une durée de 1h00 à 605 °C
- 5) Refroidissement de 605 °C à la température de la pièce à une vitesse de 5°C/min

Sugioka, Xu et Helvajian ont utilisé des vitesses similaires pour les trois rampes. La durée des plateaux a été maintenue à 1h, bien que des essais aient démontrés que la cristallisation pouvait être complétée dans des délais plus courts, car, comme le mentionnait Stookey [2], il est important que les étapes de croissance des noyaux de cristallisation et des cristaux de métasilicate de lithium soient suffisamment lentes pour s'assurer qu'elles se déroulent de façon idéale. Le chauffage se déroule dans l'air et à la pression atmosphérique.

2.3 Procédé de gravure

Le Foturan est gravé dans une solution de HF diluée dans l'eau. La concentration de la solution est de 10%. Puisque le HF grave le verre, la solution de gravure est placée dans un b cher de plastique. La gravure a lieu dans un bain ultrasonique afin de s'assurer que toutes les faces de l'échantillon sont également gravées. Elle a lieu en salle blanche pour réduire la contamination et est réalisée à la température de la pièce.

La méthodologie expérimentale décrite dans le présent chapitre se compare à celles employées par les deux autres groupes de recherche étudiant le micro-usinage du Foturan par laser femtoseconde. Le tableau 2.1 présente les principaux paramètres du système d'illumination, du chauffage et de la gravure utilisés dans chacun des cas.

Tableau 2.1 : Méthodologies expérimentales des groupes de Sugioka, Xu et

Fisette

	Sugioka et al. 2003	Xu et al. 2003	Fisette et al. 2004
Système d'illumination			
Longueur d'onde (nm)	775	800	800
Durée d'une impulsion (fs)	140 ± 5	80	170
Fréquence de répétition (kHz)	1	Non spécifié	1
Taille du faisceau laser (μm)	13	39	$4,1 \pm 0,2$
Chauffage			
Première rampe : vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	5	5	4
Premier plateau : température ($^{\circ}\text{C}$)	500	500	490
Premier plateau: durée (heure)	1	1	1
Deuxième rampe : vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	3 à 5	3	2
Deuxième plateau : température ($^{\circ}\text{C}$)	605	605	605
Deuxième plateau: durée (heure)	1	1	1
Troisième rampe : vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Non spécifié	Non contrôlé	5
Gravure			
Solution de gravure (%HF)	10	5	10

2.4 Méthodes de caractérisation

Dans ce mémoire, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées en fonction des paramètres que l'on souhaitait mesurer. Dans le cas de l'observation et de la photographie des microstructures tridimensionnelles réalisées, la microscopie optique a été retenue. En effet, la cristallisation du métasilicate de lithium entraîne un changement de couleur de la région photosensibilisée et celui-ci diffère nettement du changement de couleur observé après gravure. La microscopie optique dans ces situations présentes deux avantages sur la microscopie électronique à balayage. Tout d'abord, puisque les diélectriques ont un potentiel d'ionisation plus élevé que les métaux, il faut recouvrir ceux-ci d'une mince couche d'or pour les observer au MEB.

Il n'est, donc, plus possible de graver de nouveau l'échantillon après l'observation. De plus, comme le Foturan est transparent dans le visible, la microscopie optique permet d'observer non seulement la surface de l'échantillon, mais de focaliser à l'intérieur de celui-ci pour observer les canaux créés. Le microscope optique utilisé dans le cadre de ce projet se trouve au Laboratoire de Micro-Fabrication de l'École Polytechnique (LMF) en salle blanche au local A-586.10. Il est accompagné d'un système de mesure ayant une précision de $0,1\ \mu\text{m}$ et d'une caméra numérique Nikon.

Pour mesurer la largeur des lignes gravées en surface des échantillons, on a eu recours au profilomètre DEKTAK. En théorie, il permet de mesurer les largeurs des lignes gravées avec une précision de $0,02\ \mu\text{m}$. En réalité, la précision dépend également de la vitesse et de la résolution choisie. Or, celles-ci permettent au mieux de mesurer la position à tous les $0,063\ \mu\text{m}$. La précision réelle sur la largeur peut donc être estimée à environ $0,2\ \mu\text{m}$. Cette précision est néanmoins très satisfaisante et le profilomètre permet de plus d'avoir une bonne idée de la topographie de la surface de l'échantillon. Puisque aucun dépôt de couches d'or n'est nécessaire, cette méthode offre une plus grande précision que le MEB. De plus, en raison de la transparence du matériau dans le visible, il peut être difficile en microscopie optique de mesurer précisément la largeur des lignes gravées d'autant plus qu'on n'a pas d'idée de la topographie de la surface de l'échantillon. Le profilomètre DEKTAK utilisé dans le cadre de ce projet se trouve au LMF en salle blanche au local A-586.10.

Pour mesurer la profondeur des lignes gravées, le profilomètre DEKTAK s'avère inutile. Puisque la pointe du DEKTAK a un diamètre de 12 μm , elle ne permet pas d'atteindre le fond des lignes gravées, car elles sont naturellement plus étroites au fond qu'en surface. Deux solutions peuvent alors être envisagées : la microscopie électronique en balayage ou la microscopie à force atomique (AFM). L'AFM a l'avantage de donner simultanément la largeur de la ligne gravée et sa profondeur. Elle pourrait ainsi remplacer à la fois le profilomètre DEKTAK et le MEB. Cependant, elle s'avère plus laborieuse d'utilisation quant aux restrictions sur la taille des échantillons et le temps de saisie des données. À ces inconvénients, somme toute mineurs, s'ajoute la problématique de la pointe. La pointe de l'AFM est limitée en profondeur dans son utilisation car elle permet seulement la mesure des profondeurs faibles. Pour ce faire, on préfère recourir à la microscopie électronique en balayage. On procède à la coupe transversale des échantillons et on peut ensuite observer le profil de la ligne gravée. Il faut néanmoins recouvrir l'échantillon d'un mince film d'or par pulvérisation (environ 50 nm d'épaisseur) pour pouvoir observer le Foturan au MEB. On utilise une tension d'accélération de 5 kV. L'observation des profils des lignes gravées permet de mesurer avec une précision de l'ordre du micron la profondeur ainsi que de distinguer la profondeur de la région photosensibilisée mais non encore gravée. Évidemment, si le MEB permet l'imagerie, les échantillons observés ne sont plus réutilisables après avoir été caractérisés. Le microscope électronique en balayage utilisé dans le cadre de ce

projet se trouve au LMF en salle grise au local A-581.4. Il fonctionne en mode électrons rétrodiffusés.

Pour les mesures de transmission, on a utilisé le spectrophotomètre Perkin Elmer modèle Lambda 19 du LARFIS du professeur Ludvik Martinu situé au local B-585 de l'École Polytechnique de Montréal. Puisque la taille des régions photosensibilisées est faible devant le diamètre du faisceau incident du spectrophotomètre, on utilise une plaque opaque avec un trou d'épingle afin de réduire les dimensions du faisceau incident sur l'échantillon. Sa précision est de 0,1% sur les mesures de transmission. Cette précision permet d'obtenir des résultats intéressants pour des longueurs d'onde supérieures à 290 nm qui correspondent à la région d'intérêt. Pour des longueurs d'onde inférieures à 290 nm, la fraction de la lumière incidente transmise par le Foturan est faible devant le bruit mesuré.

CHAPITRE 3 : DÉTERMINATION DES CONDITIONS DE MICRO-USINAGE DU FOTURAN PAR LASER FEMTOSECONDE

Le but de ce chapitre est de présenter les résultats expérimentaux obtenus et d'en discuter leurs significations. La section 3.1 traite du mécanisme de photosensibilisation et de la dose critique de photosensibilisation. La section 3.2 présente la détermination du seuil d'ablation du Foturan par laser femtoseconde. La section 3.3 aborde l'effet de la fluence laser sur les dimensions de la région cristallisée. La section 3.4 est consacrée au phénomène de filamentation survenant à des fluences laser élevées. La section 3.5 traite de l'effet du nombre d'impulsions laser sur les dimensions de la région cristallisée. Finalement, la section 3.6 est consacrée à la gravure du Foturan.

3.1 Seuil et mécanisme de photosensibilisation par laser femtoseconde

On se souvient que la dépendance entre la dose critique et le nombre d'impulsions passe par la fluence à la puissance m . Cet exposant m correspond au nombre de photons impliqués dans l'absorption multiphotonique provoquant la photosensibilisation du Foturan. Afin de déterminer l'exposant m , on a cherché à déterminer, pour une impulsion, quelle est la fluence minimale pour laquelle il y a,

après chauffage, une photosensibilisation visible au microscope électronique en balayage (MEB). On a répété cette manœuvre pour différents nombres d'impulsions. Les valeurs de fluences critiques présentées au tableau 3.1 permettent de tracer la figure 3.1. À partir de l'équation (1.8), on détermine que la dose critique de photosensibilisation est $D_c = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$ et que $m = 6 \pm 1$ photons. On obtient précisément 6,22 photons. Cependant, il faut comprendre qu'on se doit d'arrondir à l'entier le plus près, car le verre ne peut pas absorber une fraction de photon. Ce résultat de $m=6$ est en accord avec celui obtenu par Masuda et al. [13].

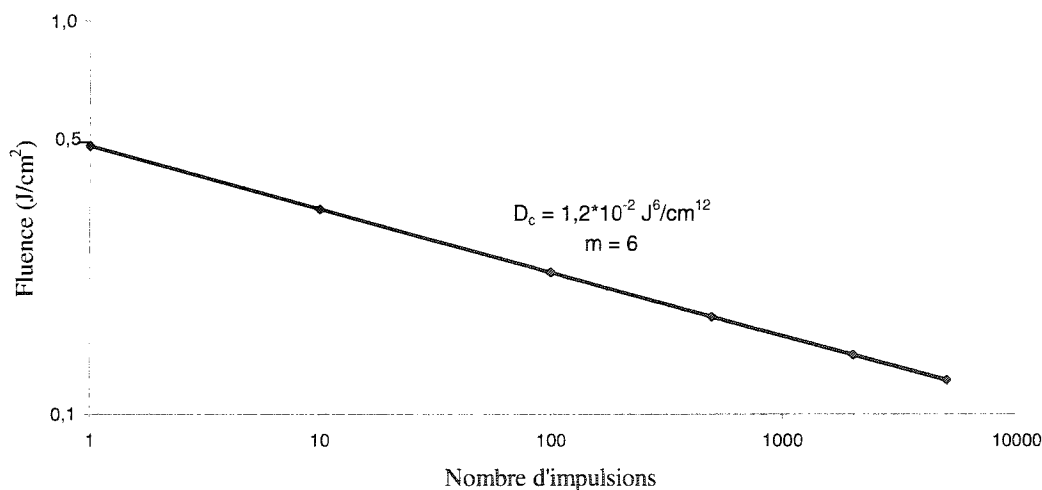


Figure 3.1 : Détermination de la dose critique de photosensibilisation du Foturan par un laser femtoseconde ayant une longueur d'onde de 800 nm.

Tableau 3.1 : Valeurs de la fluence critique de photosensibilisation

Nombre d'impulsions	Fluence critique (J/cm ²)
1	0,48
10	0,33
100	0,23
500	0,18
2000	0,14
5000	0,12

Cependant, il est important de garder à l'esprit qu'il existe une incertitude importante sur le nombre de photons déterminés, et ce pour deux raisons. Primo, plus le nombre de photons impliqués dans l'absorption multiphotonique est élevé, plus il y a d'incertitude sur l'exposant m , car on le retrouve dans l'équation (1.8) sous la forme $1/m$. Secundo, le nombre d'impulsions envoyées sur l'échantillon est déterminé par la vitesse de déplacement de l'objectif. Plus la vitesse est élevée, plus l'incertitude relative sur le nombre d'impulsions est faible. Ce qui tend à dire que les valeurs de fluences critiques mesurées pour 5000 impulsions sont plus fiables que celles obtenues pour une impulsion. Or, la variation de la fluence critique de photosensibilisation par impulsion est beaucoup plus importante pour la première que pour la cinq millièmes impulsion.

Il a été évoqué au chapitre 1 que Kim et al. [3] avait rapporté que l'absorption de la radiation femtoseconde par le Foturan était un processus à trois photons.

L'incohérence apparente entre les résultats obtenus et ceux de Kim et al. est probablement due aux méthodologies expérimentales utilisées. Une absorption à trois photons est requise pour piéger les électrons au niveau des défauts et un second mécanisme d'absorption à trois photons permet d'exciter ces électrons jusqu'à la bande de conduction. Cette hypothèse d'un processus en deux temps comprenant un état intermédiaire métastable est crédible si l'on tient compte que Kim et al. a mesuré l'absorption au moment de l'irradiation par laser femtoseconde alors que tant les mesures d'absorption de Masuda et al. que celles exposées dans le présent mémoire ont été réalisées indirectement à partir d'échantillons préalablement photosensibilisés.

On a démontré précédemment qu'il existait une dose critique de photosensibilisation $D_c = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ J}^6/\text{cm}^{12}$ à laquelle correspondait une fluence seuil. Dans la littérature, on a comme seul point de comparaison pour la détermination de la dose critique de photosensibilisation à l'aide d'un laser femtoseconde les travaux de Sugioka et al. [13] qui estimaient la dose critique à $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ J}^6/\text{cm}^{12}$. Au premier coup d'œil, on réalise qu'il y a un monde de différence (facteur 1000) entre ces deux valeurs. Une explication peut être avancée pour expliquer deux valeurs aussi distinctes. On constate que les fluences critiques permettant la photosensibilisation du Foturan sont, pour un nombre d'impulsions donné, approximativement trois fois plus élevées dans nos expériences que dans celles réalisées par Sugioka et al. Si cet écart n'influence pas la détermination du nombre de photons, il joue un rôle majeur sur le calcul de la dose critique, car elle

dépend de la fluence à la puissance six. Les raisons potentielles de ces écarts en fluences, expliquant les écarts de dose critique, seront exposées à la section 3.2 quand les valeurs des seuils d'ablation du Foturan seront connues.

Une structure SiO_2 « pure » possède une bande interdite d'environ 8 eV [58]. La présence d'autres composants (LiO_2 , K_2O , Al_2O_3 ,...) et de dopants (Ag^+ , Ce^{3+} ,...) dans le Foturan introduit d'importantes bandes de défauts dans le matériau qui affectent fortement sa transmissivité optique. À l'aide du spectrophotomètre, le spectre de transmission d'un échantillon de Foturan non-photosensibilisé d'une épaisseur de 2 mm a été réalisé.

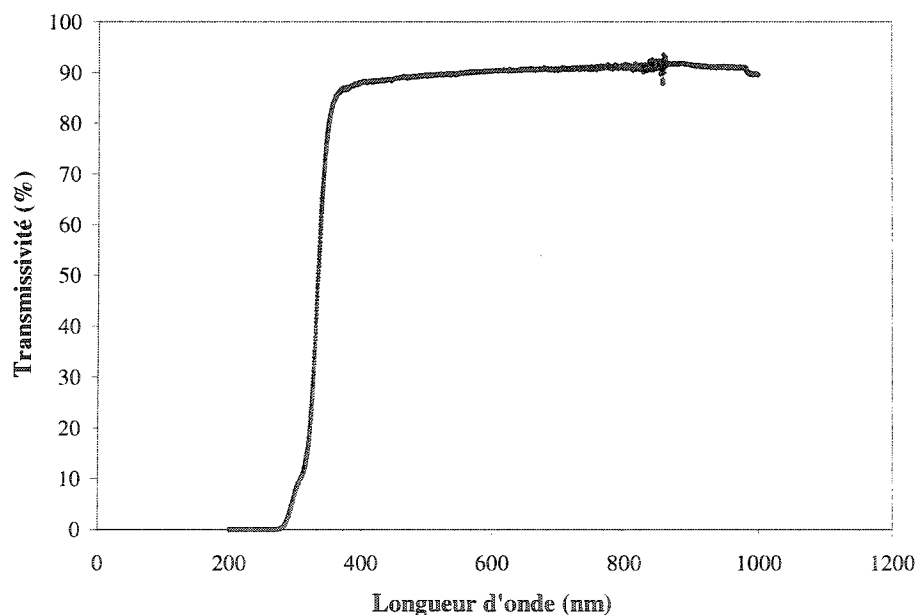


Figure 3.2 : Spectre de transmission d'un échantillon de Foturan ayant une épaisseur de 2 mm.

À partir de ce spectre (figure 3.2), il a été possible de calculer l'absorbance [65] et de tracer la figure 3.3 qui permet de déterminer la position de la bande de défauts prédominante E_{def} . En utilisant l'expression usuelle de Tauc pour les solides amorphes [66]

$$\omega K(\omega) \propto (E - E_{def})^2 \quad (3.1)$$

où $K(\omega)$ est le coefficient d'absorption, ω la fréquence de la lumière incidente et $E = \hbar\omega$ l'énergie d'un photon ainsi que de l'épaisseur t de l'échantillon, il a été possible de déterminer graphiquement la bande interdite optique en prolongeant la pente jusqu'à l'abscisse. La bande interdite optique a été localisée à $3,6 \pm 0,3$ eV. Cette énergie nécessite trois photons à 800 nm pour être atteinte. On a ainsi une confirmation qu'il existe une bande de défauts d'énergie E_{def} nécessitant trois photons pour être atteinte. La valeur de la largeur de la bande de défauts déterminée par la méthode de Tauc est en accord avec l'estimation de Masuda et al. [19] qui situait la largeur entre 3,49 eV et 4,02 eV. Il est à noter que les méthodes utilisées pour la détermination de la bande interdite optique diffèrent dans les deux cas.

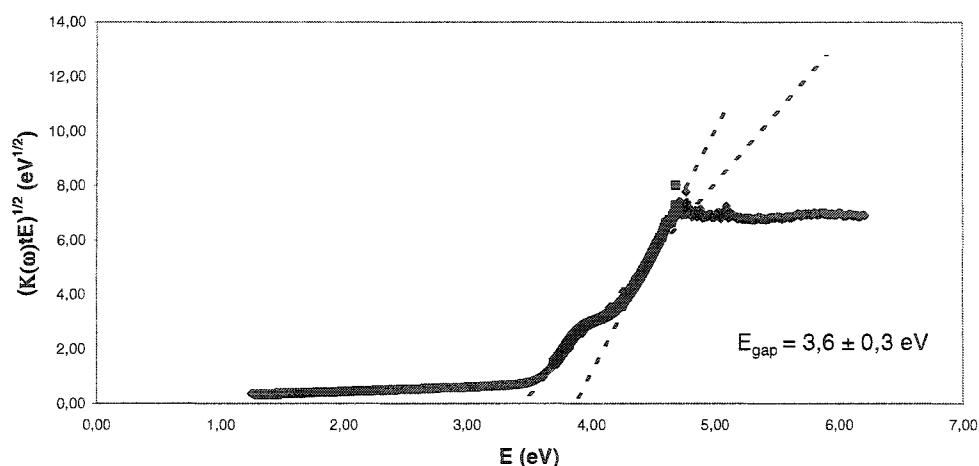


Figure 3.3 : Détermination de la bande de défauts prédominante par le modèle de Tauc

En comparant les spectres de transmission des échantillons de Foturan préalablement photosensibilisés à différentes fluences avec le spectre de transmission pour le Foturan non-photosensibilisé présenté à la figure 3.2, il est possible de tracer l'augmentation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. La figure 3.4 illustre le comportement de l'absorption en fonction de la fluence laser utilisée lors de la photosensibilisation. Pour une fluence inférieure à la fluence critique de photosensibilisation ($F < 0,48 \text{ J/cm}^2$ pour une impulsion), on note que le spectre d'absorption est identique pour un échantillon photosensibilisé que pour un échantillon non-photosensibilisé. La dose d'énergie déposée étant insuffisante, aucune modification n'est survenue dans le Foturan. Par contre, pour une fluence supérieure à la fluence de photosensibilisation ($F > 0,48 \text{ J/cm}^2$ pour une impulsion), on observe une augmentation significative de l'absorption dans l'échantillon

photosensibilisé pour une longueur d'onde de 360 nm. Ce pic d'absorption est associé aux oxygènes non-liés [24]. On constate, qu'une fois la fluence critique atteinte, la position de ce pic est indépendante de la fluence, ce qui indique que le mécanisme de photosensibilisation est le même quelque soit la fluence laser. De plus, l'amplitude du pic d'absorption augmente avec la fluence de photosensibilisation, ce qui est compréhensible, car la dimension de la région photosensibilisée augmente avec la fluence. On note que le pic d'absorption est étendu, ce qui laisse envisager l'apparition de divers mécanismes d'absorption secondaires.

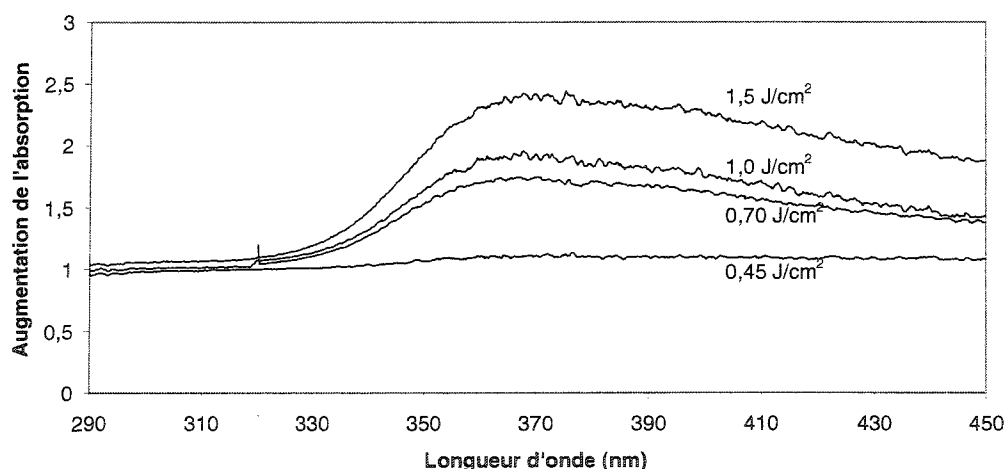


Figure 3.4 : Augmentation de l'absorption dans le Foturan après photosensibilisation par un laser femtoseconde à 800 nm pour différentes fluences laser

L'analyse des spectres d'absorption du Foturan et la détermination du nombre de photons permettent de tracer un portrait global du mécanisme de

photosensibilisation du Foturan par laser femtoseconde à 800 nm. L'absorption simultanée de trois photons par un électron de la bande de valence d'un oxygène non-lié permet d'exciter celui-ci jusqu'à une bande de défauts ayant une énergie de $3,6 \pm 0,3$ eV. L'électron demeure durant une période de temps inconnu dans cet état excité, puis il absorbe simultanément trois autres photons, ce qui lui donne l'énergie nécessaire pour atteindre la bande de conduction. L'électron ainsi libéré sert à neutraliser un ion Ag^+ voisin qui servira de centre de germination lors du traitement thermique. Ce mécanisme est synthétisé à la figure 3.5.

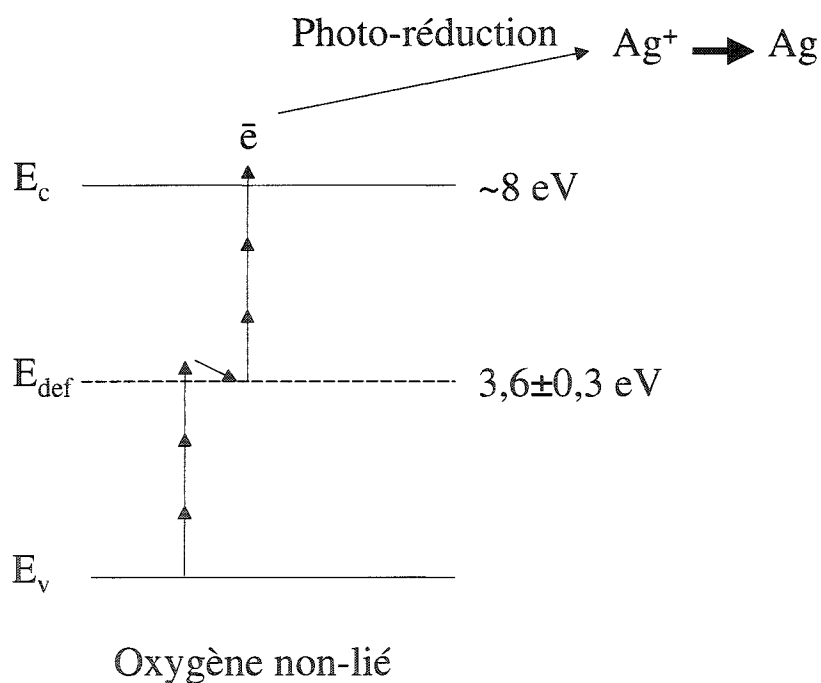


Figure 3.5 : Mécanisme de photosensibilisation du Foturan par laser femtoseconde

On ignore, cependant, si l'absorption multiphotonique constitue le principal mécanisme de génération des électrons participant à la photo-réduction des ions Ag^+ . En raison du champ électrique élevé généré par une impulsion femtoseconde, il y a une possibilité non-négligeable qu'un processus d'avalanche permette de multiplier le nombre d'électrons libérés par l'absorption multiphotonique au niveau des oxygènes non-liés. Il est à noter que le mécanisme de photosensibilisation proposé est identique à celui introduit par Sugioka et al. [21] dont les travaux ont été menés indépendamment en parallèle.

3.2. Seuil d'ablation du Foturan par laser femtoseconde

La limite supérieure en fluence où l'on peut photosensibiliser un verre photosensible correspond naturellement au seuil d'ablation à partir duquel il y a destruction de la région avoisinant le point focal du laser. Afin d'établir des paramètres d'opération, le seuil d'ablation du Foturan a été déterminé pour différents nombres d'impulsions. D'après Bonse et al. [67], la relation entre la fluence F et le diamètre carré D^2 de la région ablatée met également en jeu le seuil d'ablation F_{th} et l'étrangement du faisceau gaussien ω_0 .

$$D^2 = 2\omega_0 \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right) \quad (3.2)$$

En mesurant au MEB le diamètre des ablations produites dans le Foturan en fonction de la fluence à un nombre d'impulsions donné, il a été possible de déterminer graphiquement le seuil d'ablation à partir de l'équation (3.2). La figure

3.6 présente un exemple de détermination du seuil d'ablation pour une impulsion tandis que le tableau 3.2 recense tous les résultats obtenus.

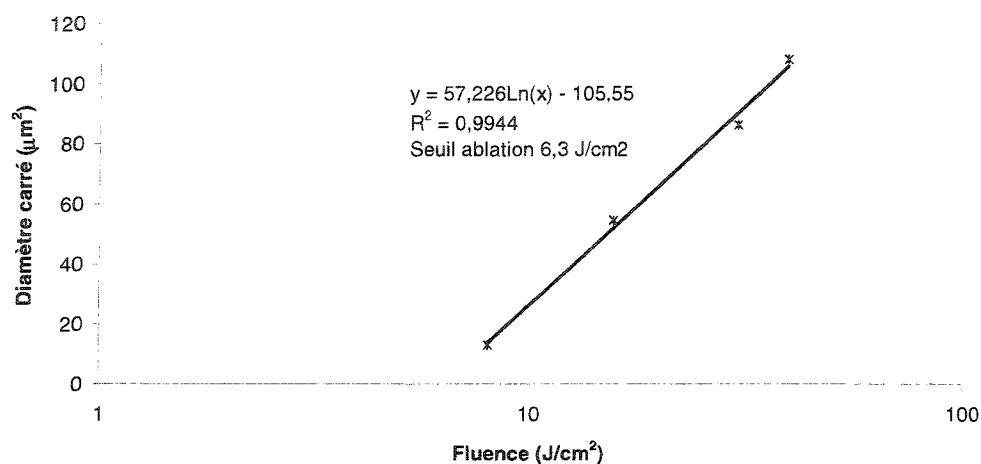


Figure 3.6 : Détermination du seuil d'ablation du Foturan pour une impulsion

Tableau 3.2 : Seuils d'ablation en surface du Foturan

Nombre d'impulsions	Fluence (J/cm^2)
1	6,3
10	5,8
100	5,3
500	4,7
2000	2,2

Ces valeurs paraissent élevées par rapport à ce qui a déjà été observé sur d'autres verres. Dans la littérature, on considère que le seuil d'ablation de la silice pour une impulsion est d'environ $2 \text{ J}/\text{cm}^2$ [68,69]. Ce seuil d'ablation a été obtenu à l'aide de mesures du diamètre de régions ablatées ayant la taille du millimètre avec

un microscope de type Normarskii. Ce constat va de pair avec celui observé entre les fluences critiques de photosensibilisation de Sugioka et al. et celles présentées dans le présent document. On avance quatre raisons pour l'expliquer.

Primo, la taille du faisceau laser à son étranglement est beaucoup plus étroite dans notre cas ($4,1\text{ }\mu\text{m}$) que dans le cas de Sugioka et al. ($13\text{ }\mu\text{m}$). Or, il a déjà été démontré expérimentalement qu'une réduction de la taille du faisceau laser entraîne une augmentation de la fluence seuil d'ablation [70,71]. La présence de défauts à la surface de l'échantillon a pour effet d'abaisser le seuil d'ablation. Or, si le diamètre du faisceau est plus grand, la probabilité qu'il heurte un défaut est plus élevée et, par conséquent, le seuil d'ablation est plus faible. Généralement, dans la littérature, le diamètre des faisceaux lasers utilisés ($20\text{-}40\text{ }\mu\text{m}$ [3,11]) est nettement supérieur à $4,1\text{ }\mu\text{m}$.

Secundo, le seuil d'ablation à l'intérieur d'un verre est plus élevé qu'à sa surface. Misawa et al. rapporte que le seuil d'ablation à l'intérieur d'un verre de silice est approximativement 8,7 fois plus élevé qu'à sa surface [68]. Cette raison doit être vue différemment que l'on considère la méthodologie utilisée lors des tests d'ablation et celle utilisée lors des tests de détermination de la dose critique. Lors des tests d'ablation, le point focal était en principe situé à la surface du verre. Cependant, dans notre montage expérimental, il demeure une incertitude de $25\text{ }\mu\text{m}$ sur la position réelle du point focal. Dans le cas d'un matériau réfléchissant à 800 nm , cette incertitude est négligeable alors que pour un matériau transparent à 800 nm ,

nm, il se peut que l'ablation est eu lieu dans le volume et non à la surface. De légères non-uniformités à la surface de l'échantillon peuvent également avoir joué un rôle critique lors des tests d'ablation. Lors des tests de photosensibilisation, le laser a été focalisé à l'intérieur du volume. On ignore dans quelle mesure le point de focalisation affecte la fluence critique de photosensibilisation. Cependant, il est clair que la fluence requise pour la photosensibilisation en surface est plus faible que celle requise pour photosensibiliser le volume. Puisque le laser femtoseconde se démarque des lasers nanosecondes opérant dans l'UV par sa capacité à photosensibiliser des régions exiguës profondément dans l'échantillon, il semble impératif que la dose critique soit déterminée dans le volume et non en surface.

Tertio, dans le cas de la détermination de la dose critique, la méthode de calcul de la fluence critique employée par Sugioka et al. diffère de celle utilisée dans le présent document. Sugioka et al. ont déterminé la fluence laser à partir du diamètre de trous produits par ablation laser femtoseconde à une fluence élevée[13]. Dans notre cas, la fluence a été calculée, comme présenté au chapitre 2, en utilisant le diamètre du faisceau mesuré à l'aide de la méthode du couteau[64].

Quarto, le laser utilisé par Sugioka et al. a une impulsion d'une durée de 140 ± 5 fs à une longueur d'onde de 775 nm alors qu'on utilise des impulsions d'une durée de 170 fs à une longueur d'onde de 800 nm. La différence de la durée de l'impulsion est relativement faible, mais peut entraîner des modifications légères au seuil d'ablation. Il est établi qu'une augmentation de la durée de l'impulsion

entraîne une augmentation du seuil d'ablation [43,72], ce qui devrait conduire à l'observation de fluences très légèrement inférieures pour Sugioka et al. Par contre, il est également établi qu'une augmentation de la longueur d'onde entraîne une augmentation du seuil d'ablation femtoseconde [47], ce qui induit une augmentation des fluences observées dans le présent projet par rapport à celles déterminées par Sugioka et al. Les différences des paramètres des deux lasers sont, cependant, très faibles et ne devraient pas entraîner d'écarts significatifs entre les fluences.

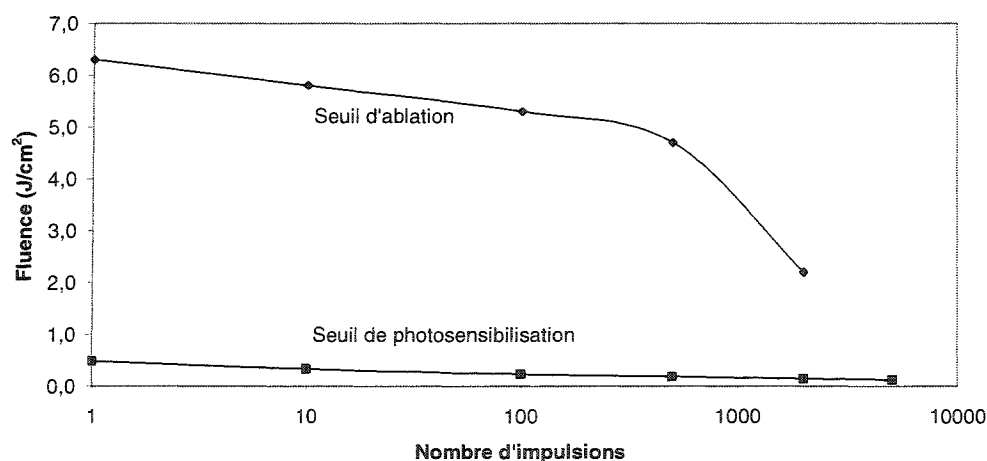


Figure 3.7 : Comparaison des seuils de photosensibilisation et d'ablation du Foturan

Puisque la fluence critique de photosensibilisation est en principe constante, tant en surface qu'en volume (à l'exception de la réflexion à la surface évaluée à 4%), le calcul du seuil d'ablation a permis de définir la plage de fluences, pour un nombre d'impulsions donné, permettant la photosensibilisation du Foturan (Figure

3.7). Cependant, comme on va le voir, le mécanisme de photosensibilisation décrit précédemment va être concurrencé par la filamentation due à l'auto-focalisation à l'intérieur de cette plage de fluences.

3.3 Effet de la fluence laser sur la région cristallisée

Pour contrôler le processus de microfabrication tridimensionnelle des verres photosensibles, il est important de déterminer l'effet des paramètres du laser (fluence laser, vitesse) sur la taille de la région cristallisée. Considérons un faisceau laser femtoseconde focalisé à 500 μm sous la surface d'un échantillon de Foturan se déplaçant parallèlement à la surface. La figure 3.8 présente l'évolution de la profondeur des lignes cristallisées après la photosensibilisation et un traitement thermique subséquent.

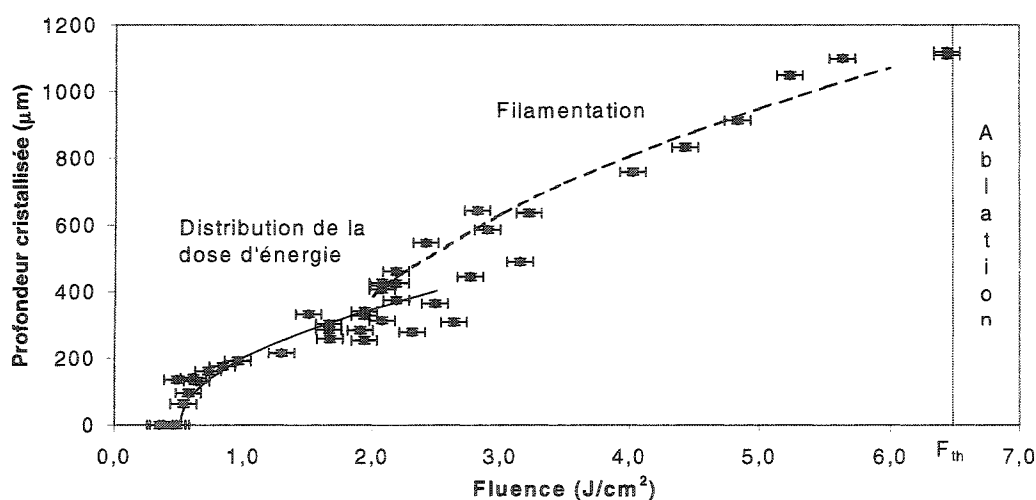


Figure 3.8 : Profondeur cristallisée en fonction de la fluence laser à une vitesse d'écriture de 3,5 mm/s

Les lignes ont été cristallisées à différentes fluences à une vitesse constante de 3,5 mm/s, qui correspond approximativement à un recouvrement d'une seule impulsion. L'échantillon a été clivé à l'aide d'une pointe en diamant afin d'observer au MEB la coupe transversale des lignes cristallisées et d'en mesurer la profondeur ainsi que la largeur. On observe trois régimes distincts dans le comportement de la profondeur cristallisée en fonction de la fluence. Dans la première région, pour des fluences légèrement supérieures à la dose critique ($F_c < F < 2J/cm^2$), on constate que la taille de la région cristallisée est essentiellement déterminée par la distribution d'énergie au-dessus d'une dose critique. La ligne pleine sur la figure 3.8 est le résultat d'une modélisation simple des dimensions des régions cristallisées, dont le programme MATLAB est présenté en annexe.

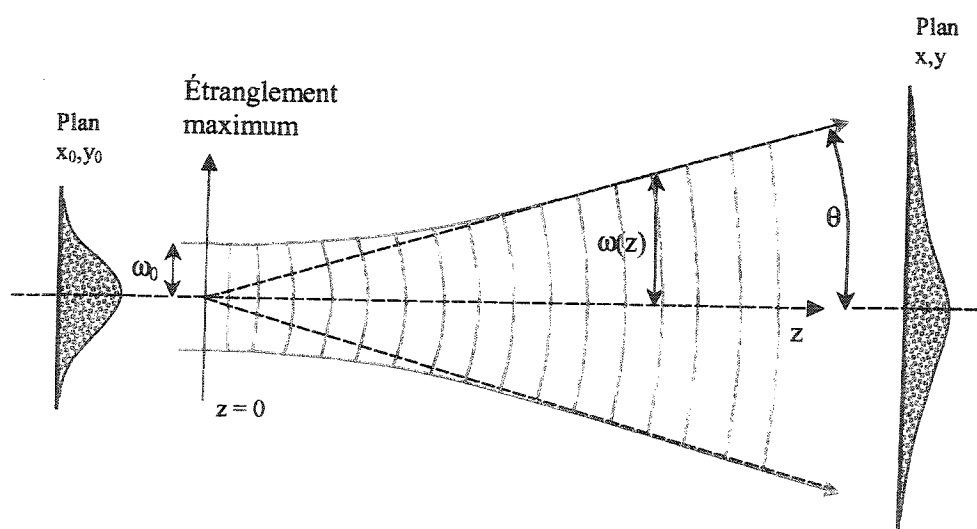


Figure 3.9 : Faisceau gaussien (d'après Bertrand (2000))

Considérons les propriétés géométriques d'un faisceau gaussien se propageant selon l'axe z tel qu'illustré à la figure 3.9 [73]. La distribution du champ électrique $E(x,y,z)$ s'exprime par l'équation (3.3)

$$E(x,y,z)=E_0\sqrt{1-r}\frac{\omega_0}{\omega(z)}\exp\left[-i(kz-\eta(z))-(x^2+y^2)\left(\frac{1}{\omega^2(z)}+\frac{ik}{2R(z)}\right)\right] \quad (3.3)$$

et est fonction de l'étrangement du faisceau gaussien,

$$\omega(z)=\omega_0^2\left(1+\frac{z^2}{z_0^2}\right) \quad (3.4)$$

du rayon de courbure de l'onde

$$R(z)=z\left(1+\frac{z_0^2}{z^2}\right) \quad (3.5)$$

et d'un terme de phase.

$$\eta(z)=\arctan\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (3.6)$$

Il est à noter qu'un terme $(1-r)^{1/2}$ a été introduit dans l'équation (3.3) pour tenir compte de la réflectivité aux interfaces. On évalue $r=0,04$. Par convention, on considère que l'étrangement maximal du faisceau gaussien ω_0 correspond au rayon du faisceau quand l'intensité radiale a diminué d'un facteur $1/e^2$. Par la méthode du couteau [64], il a été évalué à $4,1\pm 0,2 \mu\text{m}$. Ce rayon du faisceau est approximativement constant sur une distance z_0 , appelée distance de Rayleigh, sur l'axe z . La distance de Rayleigh est fonction de l'indice de réfraction linéaire du Foturan $n_0 = 1,515$, de l'étrangement du faisceau gaussien et de la longueur d'onde $\lambda = 800 \text{ nm}$.

$$z_0=\frac{\pi\omega_0^2n_0}{\lambda} \quad (3.7)$$

L'intensité lumineuse I reçue en un point de l'échantillon est donnée par le produit du champ électrique par son complexe conjugué.

$$I = E^* E \quad (3.8)$$

$$I = \frac{(1-r)E_0^2}{\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)} \exp\left[\frac{-2(x^2 + y^2)}{\omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)}\right] \quad (3.9)$$

On simplifie le calcul en supposant que le champ électrique E_0 en (0,0,0) est directement proportionnel à la racine de l'intensité I_0 en (0,0,0) qui dépend uniquement de la fluence F_0 et de la durée de l'impulsion τ .

$$E_0 = \sqrt{I_0} = \sqrt{F/\tau} \quad (3.10)$$

Expérimentalement, on détermine la fluence par l'équation (2.1). Or, on sait que la dose critique pour un processus d'absorption multiphotonique à m photons [33] s'exprime à l'aide de l'équation (1.8) avec $m=6$ photons. À partir de l'intensité déterminée, il est possible de calculer la dose d'énergie laser D déposée en chaque point de l'échantillon. Le portrait de la zone photosensibilisée est réalisée en considérant toutes les régions de l'échantillon où $D > D_c$. Comme on peut l'apercevoir à la figure 3.8, il y a un bon accord entre les profondeurs prédites par ce modèle et celles obtenues expérimentalement. Les largeurs prédites par ce modèle et celles obtenues expérimentalement sont présentées conjointement à la figure 3.10. On note que l'incertitude relative sur la largeur est nettement plus importante que sur la profondeur. Cela est dû au mécanisme de cristallisation durant le traitement thermique. Les cristaux formés ont une taille variant entre 1 et 10 μm [9], ce qui est faible devant les profondeurs prédites mais élevé devant les largeurs prédites.

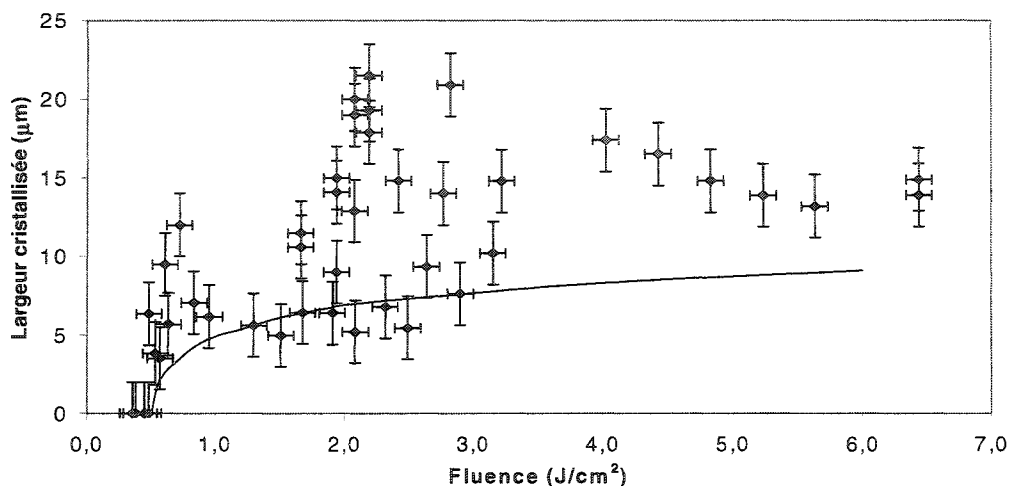


Figure 3.10 : Largeur cristallisée en fonction de la fluence laser à une vitesse d'écriture de 3,5 mm/s

Jusqu'à présent tous les chercheurs ayant œuvré sur la microfabrication tridimensionnelle du Foturan par laser femtoseconde se sont situés exclusivement dans des gammes de fluences comprises au début du premier régime très légèrement au-dessus de la dose critique. Cela s'explique facilement par l'augmentation rapide de la profondeur cristallisée en fonction de la fluence. Cette augmentation rapide de la profondeur est due à la forme elliptique de la distribution d'énergie du faisceau gaussien. Les figures 3.11a,b présentent les coupes transversales des lignes cristallisées observées au MEB et les figures 3.11c,d leurs pendants simulés dans MATLAB. La ligne 3.11a a été réalisée à une fluence légèrement au-dessus de la dose critique alors que la distribution de l'énergie du faisceau gaussien contrôle essentiellement la géométrie obtenue, la ligne 3.11b a été réalisée à une fluence où le

mécanisme de photosensibilisation ne peut plus expliquer adéquatement la profondeur de la région cristallisée.

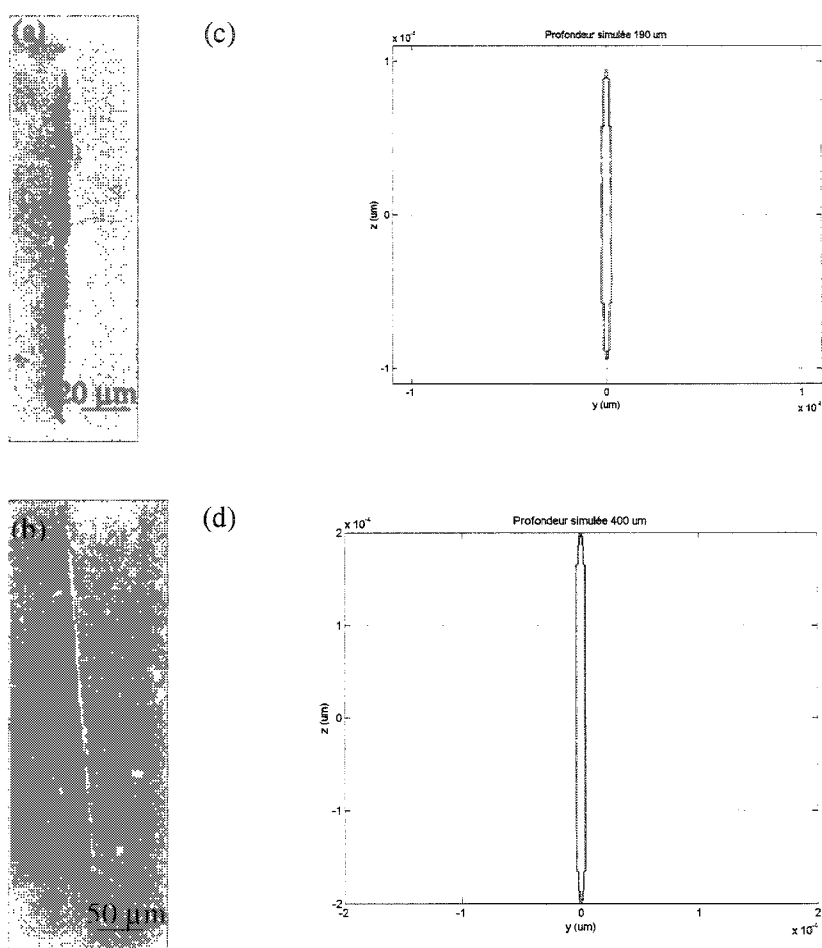


Figure 3.11 : Coupes transversales au MEB de lignes cristallisées à des fluences de (a) 0,95 J/cm² (b) 2,5 J/cm² et simulation MATLAB de lignes cristallisées à des fluences de (c) 0,95 J/cm² (d) 2,5 J/cm²

3.4. Seuil de filamentation

Tel que montré sur la figure 3.8, dans le deuxième régime, pour des fluences un peu plus élevées ($2\text{ J/cm}^2 < F < 6,5\text{ J/cm}^2$), la profondeur de la région cristallisée est supérieure à celle prédite par la modélisation alors que la largeur prédite est sensiblement juste. Comme on l'a vu à la section 1.3, certains phénomènes engendrés par l'interaction laser-matière sont propres aux matériaux transparents non-linéaires comme le Foturan tel le claquage optique et la filamentation causée par l'auto-focalisation du faisceau laser.

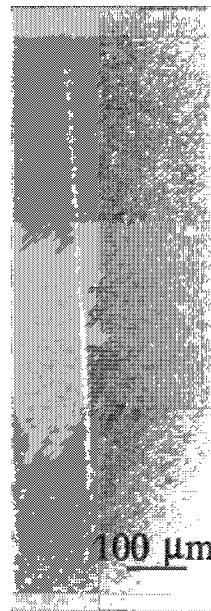


Figure 3.12 : Coupe transversale au MEB d'une ligne cristallisée à une fluence de $4,4\text{ J/cm}^2$ (profondeur = $833\text{ }\mu\text{m}$, largeur = $16,5\text{ }\mu\text{m}$)

Il pourrait être envisagé que l'on soit en présence de claquage optique et non de filamentation [74], car pour une distance focale de 4 cm, dans la silice pure, les seuils d'énergie des deux phénomènes sont semblables [75]. Cependant, un rapide examen visuel de la coupe transversale d'une ligne cristallisée à une fluence de 4,4 J/cm² (figure 3.12) permet de constater qu'on est en présence de la géométrie typique de la filamentation (zone longue et effilée) et non pas celle du claquage optique (zone plus courte et plus large).

Or, on sait que la longueur des filaments L_{fil} générés par l'auto-focalisation d'un faisceau laser dans un diélectrique solide est proportionnelle à la racine carrée de la puissance P [24].

$$L_{Fil} \propto \sqrt{\frac{n_2}{n_0^2}} \sqrt{P - P_{crit}} \quad (3.11)$$

En traçant à partir de nos résultats expérimentaux, le carré de la profondeur des lignes cristallisées (i.e. la longueur des filaments) en fonction de la fluence (figure 3.13), on devrait retrouver la fluence critique de filamentation F_{crit} . En traçant une droite passant par les points expérimentaux correspondant au deuxième régime, on détermine une fluence critique de filamentation de $1,4 \pm 0,3$ J/cm².

La puissance critique de filamentation P_{crit} peut être calculée par l'équation ci-dessous [59]:

$$P_{crit} = \frac{3,77 \lambda^2}{8 \pi n_0 n_2} \quad (1.12)$$

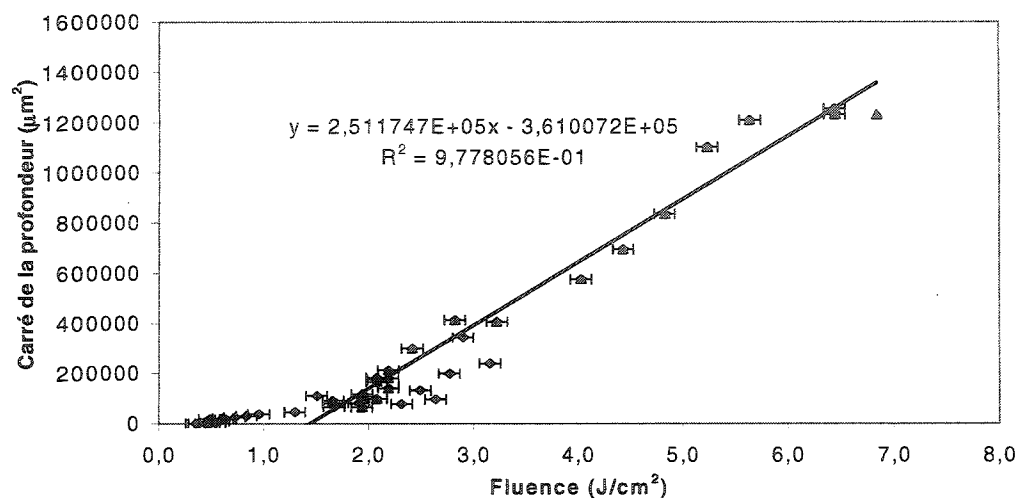


Figure 3.13 : Détermination graphique de la fluence critique de filamentation

Comme le Foturan est un verre et que, pour la plupart des verres, n_2 est d'environ $3,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ [59], on peut obtenir la puissance requise dans le Foturan pour engendrer la filamentation $P_{\text{crit}} = 1,8 \pm 0,2 \text{ MW}$. En convertissant cette puissance critique en fluence, on obtient une fluence critique de filamentation de $1,0 \pm 0,2 \text{ J/cm}^2$. Les limites de validité de ce résultat et de celui obtenu à partir des résultats expérimentaux se recouvrent. Le comportement proportionnel de la longueur des filaments en fonction de la fluence et la concordance entre les fluences critiques de photosensibilisation confirment qu'on observe bel et bien un phénomène de filamentation.

Il est à noter que la profondeur de la région cristallisée dans le second régime peut être prédite avec exactitude si l'on se fie sur la relation établie entre la profondeur cristallisée (en μm) et la fluence (en J/cm^2).

$$L_{Fil} \cong 5,0 \cdot 10^2 \sqrt{F-1,4} \quad (3.12)$$

Cette équation est tracée sur la figure 3.8.

Dans le troisième régime, le seuil d'ablation du Foturan ($6,3 \pm 0,2 \text{ J/cm}^2$) est atteint au point focal du laser. Or, comme ce point focal est situé à l'intérieur du volume du verre, aucun matériau n'est éjecté, mais des modifications internes de la structure du verre sont observées avant même le stade du traitement thermique. Évidemment, ce régime ne présente aucun intérêt dans le cadre du procédé de microfabrication détaillé dans ce mémoire. Si on augmente derechef la fluence, la densité d'énergie devient suffisante pour qu'il se produise de l'ablation en surface même si le laser y est défocalisé.

Les images prises au MEB (figures 3.11 et 3.12) l'ont été en électrons rétrodiffusés. Le contraste indique, donc, un changement de densité entre la région photo-modifiée et la matrice amorphe du verre. Logiquement, la région photo-modifiée est plus claire, car la densité des régions cristallisées est supérieure à celle de la matrice. Ce constat est valide tant pour le premier que le second régime. Les spectres d'absorption réalisés au spectrophotomètre montre un élargissement du pic associé aux oxygènes non-liés lié à l'augmentation de la fluence laissant envisager l'existence de mécanismes d'absorption secondaires. Cependant, puisque l'on observe tant à faible qu'à forte fluence le même pic d'absorption principal, on sait que le phénomène de filamentation, tout comme la photosensibilisation décrite plutôt, a permis de modifier la structure du Foturan de façon telle que la gravure

sélective est réalisable. La fluence critique de filamentation déterminée ($1,4 \text{ J/cm}^2$) est nettement inférieure à la fluence à laquelle le modèle basé sur la distribution de dose d'énergie devient invalide ($\sim 2,0 \text{ J/cm}^2$). Il y a, donc, une coexistence des deux phénomènes avant que la filamentation devienne le mécanisme dominant de cristallisation du Foturan. Cette coexistence des phénomènes est peut-être à l'origine des écarts importants observés dans les résultats expérimentaux dans cette plage de fluences. Alors que la cristallisation due à la photosensibilisation se produit autour du point focal géométrique du faisceau, l'auto-focalisation de l'impulsion à la base de la filamentation se produit avant le point focal géométrique. Lorsque l'énergie est suffisamment élevée pour que la filamentation ait lieu, mais trop faible pour qu'il s'agisse du mécanisme dominant, il se peut que la profondeur de la ligne cristallisée soit l'effet combiné des deux phénomènes. La photosensibilisation et la filamentation se superposeraient partiellement et la précision de la focalisation ou la rugosité de surface expliquerait les variations significatives de profondeur observées à ces fluences.

3.5 Effet du nombre d'impulsions laser sur la région cristallisée

La figure 3.14 montre l'évolution de la profondeur d'une ligne cristallisée à $500 \text{ }\mu\text{m}$ sous la surface de l'échantillon en fonction du nombre d'impulsions, i.e. de la vitesse de déplacement du faisceau laser. L'échantillon a été clivé à l'aide d'une pointe en diamant afin d'observer au MEB la coupe transversale des lignes cristallisées et d'en mesurer la profondeur. L'insertion du nombre d'impulsions dans le modèle de distribution de dose d'énergie via l'équation (1.8) permet de prédire

relativement correctement la profondeur des lignes cristallisées pour de faibles nombres d'impulsions. Pour des nombres d'impulsions élevés, la profondeur modélisée croît plus rapidement que celle mesurée expérimentalement. On note que la profondeur cristallisée augmente lorsqu'il y a davantage d'impulsions envoyées à un même endroit dans le matériau.

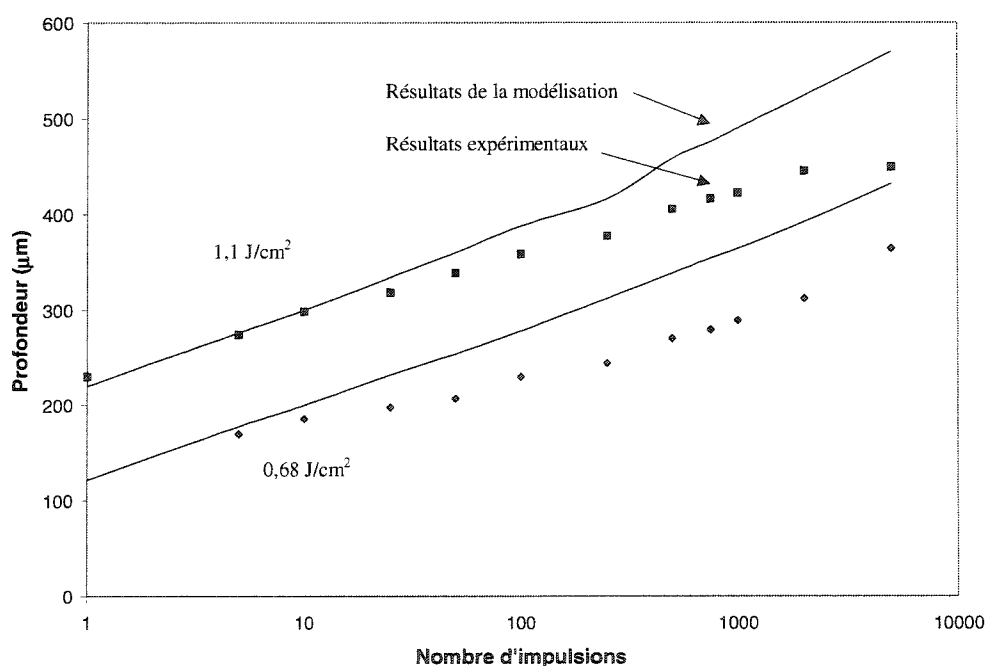


Figure 3.14 : Profondeur cristallisée en fonction du nombre d'impulsions à des fluences de $0,68 \text{ J/cm}^2$ et $1,1 \text{ J/cm}^2$

La fluence critique de photosensibilisation est plus faible pour un nombre d'impulsions élevé, car la première impulsion qui traverse le matériau crée des défauts autour du point focal. Ces défauts réduisent la bande interdite pour

l'impulsion suivante et des électrons de la bande de valence sont excités même si la fluence laser est inférieure à la fluence critique originellement définie. La dose critique d'énergie demeure effectivement constante en fonction du nombre d'impulsions, ce qui implique une diminution de la fluence critique en fonction du nombre d'impulsions. Conséquemment, si plusieurs impulsions sont envoyées dans un même point de l'échantillon, les dimensions de la région cristallisée seront plus importantes. L'augmentation de la profondeur cristallisée en fonction du nombre d'impulsions présente un comportement logarithmique. Le phénomène de saturation observé tient au fait que lorsqu'une région a déjà reçu de nombreuses impulsions, il reste peu d'ions Ag^+ à réduire. Par conséquent, l'effet d'une impulsion laser additionnelle est négligeable.

3.6 Gravure du Foturan

Le modèle de distribution de la dose d'énergie présenté précédemment permet de prédire les dimensions des régions cristallisées. Cependant, puisque la solution de gravure employée grave également la phase amorphe du verre, quoique beaucoup plus lentement que sa phase cristalline, la taille réelle des microstructures réalisées dans le verre diffère de celles des zones cristallisées. Il importe, donc, de connaître les taux de gravure des régions cristallines et amorphes du Foturan si l'on souhaite concevoir des microstructures tridimensionnelles dans le verre. Pour ce faire, cinq échantillons de Foturan ont été illuminés au laser femtoseconde de façon à produire des lignes de 0,5 mm de longueur en surface à différentes fluences et différents nombres d'impulsions. Ces cinq échantillons identiques ont été gravés

dans une solution de HF diluée à 10% durant des temps de 2, 4, 6, 8 et 10 minutes. La largeur des lignes gravées a été mesurée au profilomètre Dektak. Leur profondeur a été mesurée au MEB après qu'une coupe transversale de l'échantillon ait été effectuée à l'aide d'une pointe en diamant. Parallèlement, des échantillons non-photosensibilisés ont été chauffés, puis gravés dans une solution de HF diluée à 10% durant différents temps de gravure. Les épaisseurs de ces échantillons avant et après la gravure ont été mesurées à l'aide d'une vis micrométrique dont la précision est de 1 μm . La figure 3.15 présente la détermination des taux de gravure pour la phase amorphe ainsi que pour la phase cristalline à une fluence de 4,6 J/cm^2 .

On obtient graphiquement un taux de gravure de $0,43 \pm 0,05 \mu\text{m}/\text{min}$ pour la phase amorphe et un taux de gravure d'approximativement 25 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour une fluence de 4,6 J/cm^2 quelque soit le nombre d'impulsions impliquées dans le processus de photosensibilisation. Le ratio entre les taux de gravure des régions cristallines et amorphes est d'environ 25. Le taux de gravure des régions amorphes est du même ordre de grandeur mais sensiblement plus faible que celui de $0,62 \pm 0,06 \mu\text{m}/\text{min}$ obtenu par Livingston et al. [38] dans une solution de gravure ayant une concentration de 5%. De même, le ratio de gravure est dans la fourchette prévue par le groupe de Henry Helvajian. Les résultats expérimentaux présentés à la figure 3.15, supportés par de nombreuses autres mesures de la profondeur gravée non-représentées sur ce graphique afin de ne pas l'alourdir inutilement, permettent de tirer deux grandes conclusions. Primo, le taux de gravure des régions cristallisées est

indépendant des paramètres du laser. Secundo, le taux de gravure est différent pour des régions modifiées par laser femtoseconde ou laser excimère.

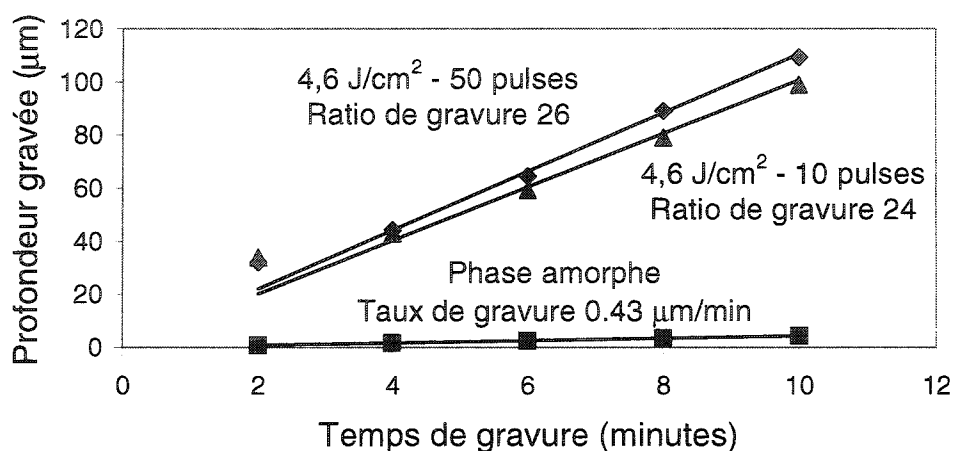


Figure 3.15 : Détermination des taux de gravure et du ratio de gravure

En ce qui concerne l'indépendance du taux de gravure vis-à-vis des paramètres du laser femtoseconde, les résultats obtenus concordent avec ceux par Cheng et al. [11] qui avaient fait le même constat lors de la gravure dans une solution de HF dilué à 10% d'échantillons photosensibilisés par laser femtoseconde. Ces constats sont en désaccord avec les travaux de Henry Helvajian sur la gravure des régions cristallisées du Foturan par laser excimère et Nd :YAG présentés au tableau 3.3. Tel qu'énoncé dans la revue de la littérature, Helvajian a démontré que le taux de gravure des régions cristallines croît avec la fluence jusqu'à ce qu'il sature pour des fluences élevées. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à de faibles fluences, il demeure des quantités importantes d'ions Ag^+ après l'exposition au laser excimère.

Par conséquent, il y aura des régions non-cristallisées à l'intérieure de la zone irradiée, ce qui aura pour effet de ralentir la gravure. À une fluence plus élevée, il reste peu d'ions Ag^+ . Par conséquent, la phase cristalline sera homogène et la vitesse de gravure ne sera plus diminuée par l'apparition de régions amorphes au sein de la région cristalline. Comme on l'a vu précédemment, le processus de photosensibilisation par laser excimère est un processus à deux photons alors que le processus de photosensibilisation par laser femtoseconde nécessite l'absorption de six photons. De ce fait, les régions photosensibilisées par laser femtoseconde sont davantage confinées. Il n'y a, donc, pas ou peu de régions amorphes au sein de la région cristalline. Par conséquent, la vitesse de gravure est uniforme, et ce même pour de faibles fluences. Le ratio de gravure entre les régions cristallines et amorphes est, donc, similaire par laser femtoseconde et laser excimère à des fluences élevées alors que ce ratio est plus élevé par laser femtoseconde pour de basses fluences laser. Ce sont justement ces fluences à peine au-dessus du seuil de photosensibilisation qui représentent la plage la plus intéressante pour la conception de microstructures.

Tableau 3.3 : Ratios de gravure du Foturan photosensibilisé par divers lasers

Laser	Nd:YAG	Excimer	Femtoseconde
Groupe	Helvajian et al.	Helvajian et al.	Fisette et al.
Ratio de gravure	1 à 30	1 à 30	25
Dépendance en fluence	Oui	Oui	Non
Solution de gravure (%HF)	5	5	10

CHAPITRE 4 : FABRICATION DE MICROSTRUCTURES TRIDIMENSIONNELLES DANS LE FOTURAN PAR LASER FEMTOSECONDE

4.1 Structures en U

La conception de structures tridimensionnelles simples permet de maîtriser les techniques en vue de la réalisation de micro-systèmes utilitaires. Certaines considérations propres à la conception de micro-structures tridimensionnelles viennent s'ajouter aux paramètres étudiés de façon systématique précédemment alors qu'on ne s'intéressait qu'à des considérations unidimensionnelles. En guise d'exemple, il est évident que le taux de gravure pour une structure unidimensionnelle débutant à la surface de l'échantillon et se propageant verticalement à l'intérieur du substrat ($\approx 11 \mu\text{m}/\text{minute}$) est supérieur à celui observé pour un canal situé profondément à l'intérieur de l'échantillon et relié uniquement à la surface par le biais d'autres canaux. La pénétration de la solution de gravure et l'évacuation de la matière gravée devient beaucoup plus laborieuse. Le premier type de structures élaborées est la « structure en U ». La structure en U se compose d'un canal horizontal et de deux canaux verticaux à ses extrémités qui communiquent avec l'extérieur. La première structure en U (schématisée à la figure 4.1) a été réalisée de manière à avoir plusieurs U successifs. Le canal horizontal se

situait à $100\ \mu\text{m}$ de profondeur. Le Foturan y avait été photosensibilisé sur une longueur de $2\ \text{mm}$. Cinq canaux verticaux avaient été photosensibilisés à intervalles irréguliers. Le premier se situait à l'extrémité du canal horizontal, le second $50\ \mu\text{m}$ en aval, le troisième $150\ \mu\text{m}$ en aval, le quatrième $500\ \mu\text{m}$ en aval et le dernier $2\ \text{mm}$ en aval à l'autre extrémité du canal horizontal. L'échantillon a été gravé pendant une heure dans une solution de HF dilué à 10% dans l'eau, puis il a été observé au microscope optique en transmission et au microscope optique en réflexion. L'expérience a été réalisée avec trois fluences laser différentes : au seuil de photosensibilisation, légèrement au-dessus du seuil et nettement au-dessus du seuil.

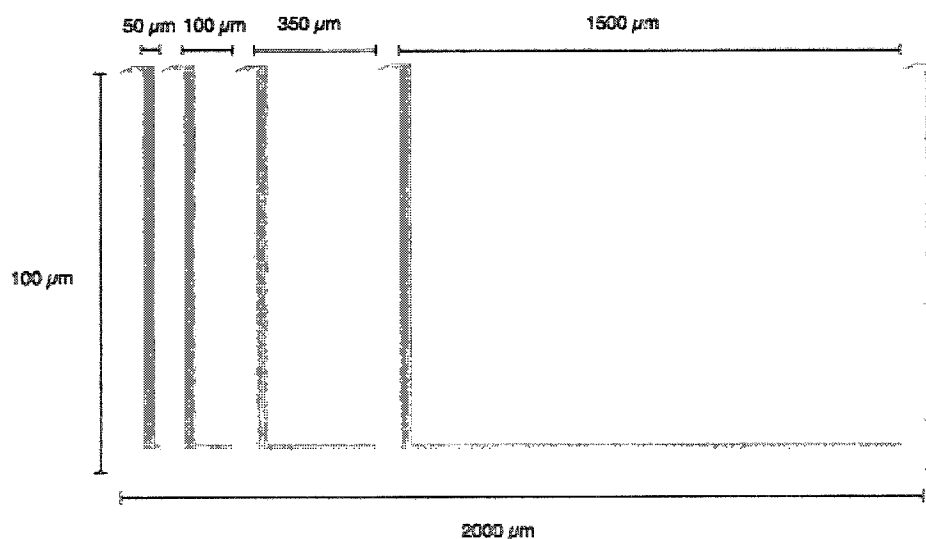


Figure 4.1 : Schéma d'une microstructure comprenant cinq U successifs

La figure 4.2 montre un canal de $350\ \mu\text{m}$ de longueur avec les deux canaux d'accès verticaux le bordant. On distingue nettement sur la photo les canaux d'accès à la surface et le canal en profondeur. On remarque que la largeur du canal

intérieur est relativement constante quoique sensiblement moindre au centre. La largeur du canal est d'environ 20-25 μm .

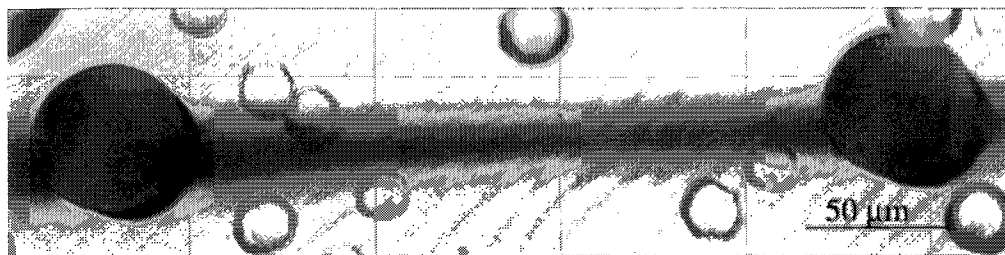


Figure 4.2 : Vue de dessus d'un canal de 350 μm de longueur à 100 μm de profondeur

Comme la figure 4.3, l'illustre, les régions photosensibilisées mais non gravées apparaissent jaunâtre sur les images prises au microscope optique en transmission alors que les régions gravées apparaissent en noir. On remarque que les régions gravées sont plus larges que les régions seulement photosensibilisées. Ce qui indique que les régions non-photosensibilisées sont également gravées mais beaucoup plus lentement que les régions photosensibilisées. Dans le cas des micro-canaux profondément enfouis sous la surface, cet effet est amplifié, car il y est plus difficile d'évacuer les résidus de Foturan au cours de la gravure et d'y évacuer le HF restant après gravure en raison des faibles dimensions des canaux.

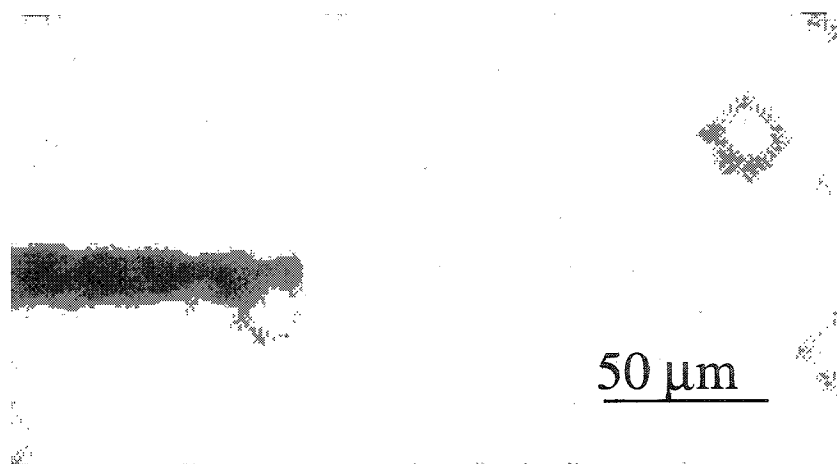


Figure 4.3 : Contraste entre une région gravée (en noir) et une région cristallisée (en jaune). Le micro-canal se trouve 100 μm sous la surface.

4.2 Microsystème pour l'observation des bactéries

Après avoir maîtrisé la forme tridimensionnelle simple du canal en U, la technique de microfabrication tridimensionnelle des verres photosensibles a été appliquée à un projet concret d'ingénierie : la conception d'un micro-système pour l'observation des bactéries. Le design, soumis par Charles Charbonneau-Tremblay associé de recherche dans le Groupe de Recherche en Microélectronique, consiste en deux réservoirs carré de 500 μm de côté et d'une profondeur de 60 μm . Ces réservoirs servent à l'introduction d'un liquide contenant des souches de bactéries à analyser. Le liquide est ainsi introduit dans un canal d'une longueur de 2 mm dont le point central étroit d'une dizaine de microns à peine ne laisse passer qu'une bactérie à la fois. Cette micro-structure permet, donc, de caractériser optiquement les bactéries sur une base individuelle. Pour réaliser cette microstructure, quatre heures

de gravure ont été nécessaires. Le concept de gravure des régions amorphes a été pris en compte afin d'obtenir un canal au diamètre variable. De même, les dimensions des réservoirs gravés sont supérieures à celles des régions photosensibilisées.

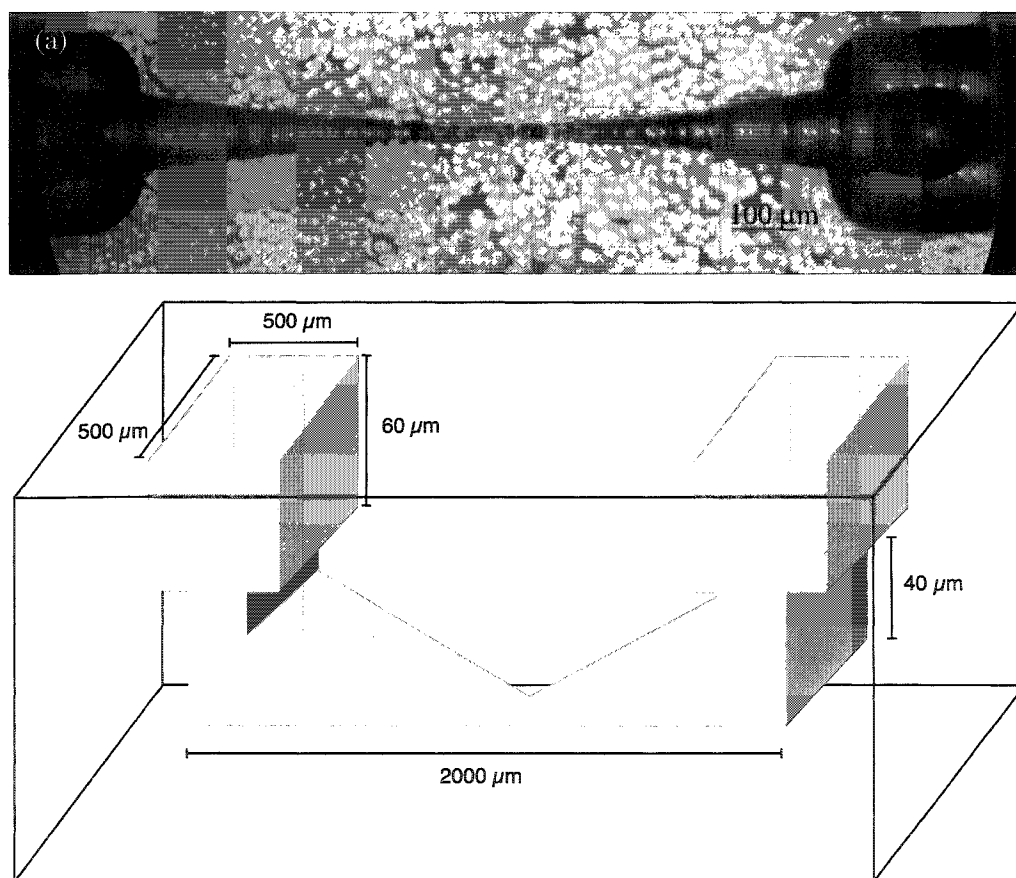


Figure 4.4 : (a) Vue de dessus d'une structure d'observation des bactéries enfouie 100 μm sous la surface (b) Schéma en 3-D d'un microsystème pour l'observation des bactéries

Comme on peut le voir sur la figure 4.4(a), la surface du verre n'est pas parfaitement lisse. Ceci est probablement dû à une gravure non-uniforme de la phase amorphe et une étape de polissage est requise pour obtenir une meilleure uniformité de la surface. Les dimensions présentées à la figure 4.4(b) correspondent aux dimensions désirées après gravure et non pas aux régions photosensibilisées. Cependant, notre maîtrise de la technique de microfabrication a permis d'évaluer de façon acceptable les dimensions finales.

Les bactéries étudiées appartiennent à la famille des bactéries magnétotactiques, car il est possible de les déplacer en appliquant un champ magnétique. L'un des intérêts majeurs du microsysteme réalisé est la possibilité d'appliquer un champ et d'observer le mouvement correspondant des bactéries à l'intérieur d'un micro-canal. Celles-ci sont envisagées comme composantes mécaniques pour des MEMS.

Les photographies suivantes du micro-système pour l'observation des bactéries présentées ont été prises au microscope optique en transmission en présence d'huile d'immersion pour permettre d'obtenir un meilleur grossissement. Elles m'ont été offertes par Charles Charbonneau-Tremblay du Groupe de Recherche en Microélectronique. L'introduction de la solution contenant les bactéries n'a pas été réalisée par injection, mais, plutôt, par immersion dans un récipient contenant la solution pour éviter la formation d'oscillations dues au changement de pression dans le micro-canal. La figure 4.5 montre une vue d'ensemble du micro-système. La

figure 4.6 présente un gros plan du point d'observation des bactéries. À cet endroit, le canal a une largeur de $10\text{ }\mu\text{m}$. Or, les bactéries mesurent environ $3\text{ }\mu\text{m}$ par 500 nm . La figure 4.7 montre une section plus large du canal où un coup d'œil attentif permet de distinguer la présence de bactéries en solution à l'intérieur du micro-système.

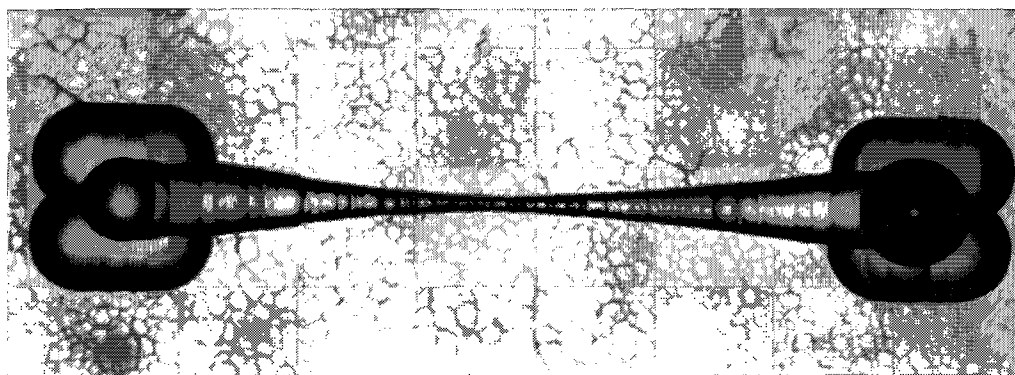


Figure 4.5 : Vue d'ensemble d'un micro-système pour l'observation des bactéries (échelle $1\text{ cm} = 100\text{ }\mu\text{m}$) (photo gracieuseté de Charles Charbonneau-Tremblay)

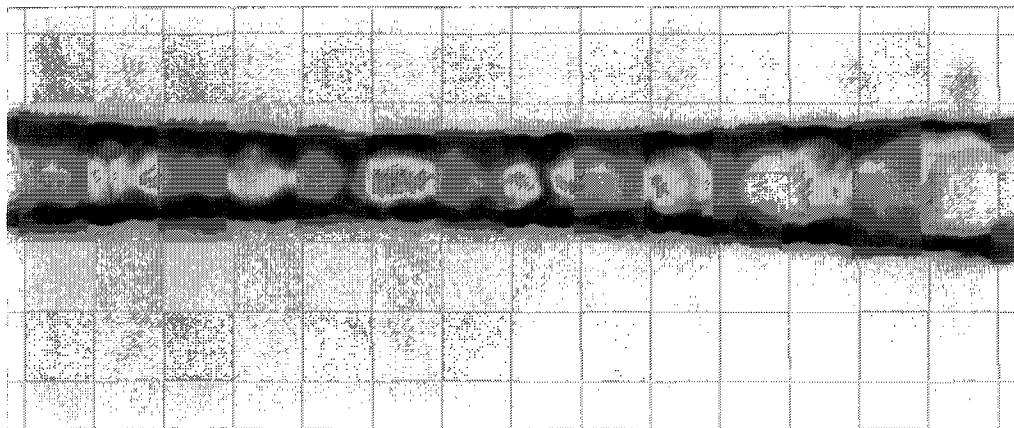


Figure 4.6 : Vue du point central du canal où a lieu l'observation des bactéries
(échelle 1 cm = 10 μ m) (photo gracieuseté de Charles Charbonneau-Tremblay)

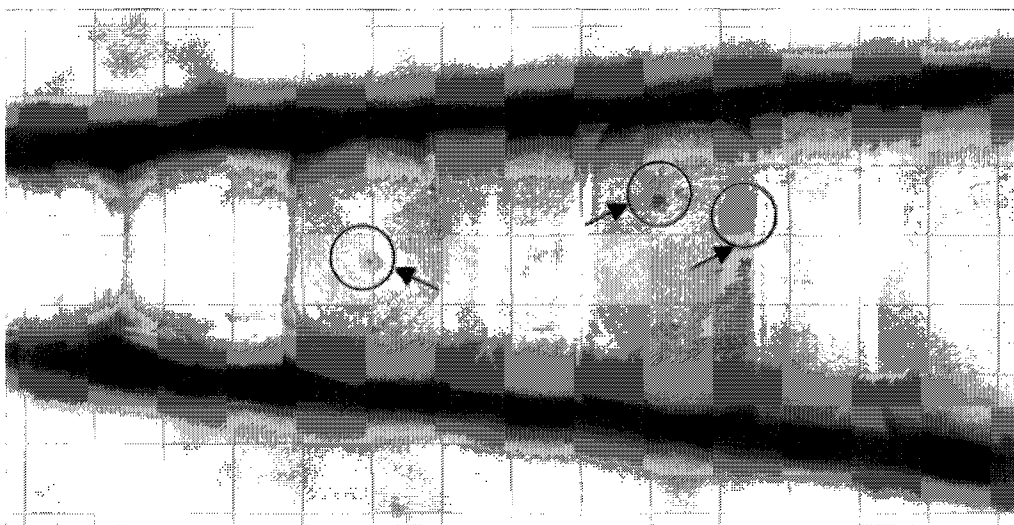


Figure 4.7 : Observation de bactéries dans le micro-canal
(échelle 1 cm = 10 μ m) (photo gracieuseté de Charles Charbonneau-Tremblay)

CONCLUSION

L'objectif principal du présent projet de maîtrise était de concevoir des microstructures tridimensionnelles dans un verre photosensible à l'aide d'un laser femtoseconde. Le verre choisi, le Foturan, est un aluminosilicate de lithium dopé avec des ions Ce^{3+} , Sb^{3+} et Ag^+ . Le principe fondamental de la méthode de microfabrication employée est que la phase cristalline se grave beaucoup plus rapidement que la phase amorphe dans une solution de HF, car elle est moins dense. Une première étape de photosensibilisation par laser femtoseconde permet de neutraliser les ions Ag^+ . Une seconde étape de traitement thermique rend possible la croissance des atomes d'argent en agglomérat et l'utilisation de ceux-ci comme centre de germination pour la matrice de métasilicate de lithium. Une troisième étape de gravure au HF sert à graver les régions cristallisées, créant ainsi les microstructures escomptées.

Nous avons démontré que cette approche pour produire des microstructures dans le verre était fort efficace et prometteuse. Des micro-canaux avec des diamètres aussi faibles qu'une vingtaine de microns ont été réalisés. Certaines structures possédaient même des dimensions de l'ordre de la dizaine de microns. La faisabilité de la microfabrication des verres photosensibles par laser femtoseconde étant démontrée, il importe de revenir sur les trois grands axes de recherches du projet : l'étude du mécanisme de photosensibilisation, la détermination des paramètres de microfabrication et la conception de structures tridimensionnelles dans le verre.

En ce qui concerne le mécanisme de photosensibilisation du Foturan avec une impulsion laser femtoseconde ayant une longueur d'onde de 800 nm, il est désormais clairement établi qu'il s'agit d'un processus d'absorption multiphotonique impliquant six photons. Des mesures du spectre d'absorption du Foturan par spectrophotométrie, on apprend que le processus d'absorption multiphotonique a lieu au niveau des oxygènes non-liés (longueur d'onde de 360 nm) et que la bande interdite optique a une largeur de $3,6 \pm 3$ eV, ce qui correspond à trois photons. On peut, donc, supposer qu'il existe un niveau intermédiaire, à cause de la présence de défauts, entre la bande de valence et la bande de conduction des oxygènes non-liés. Trois photons sont requis pour exciter l'électron de la bande de valence à ce niveau intermédiaire et trois autres pour l'exciter jusqu'à la bande de conduction. L'électron ainsi émis sert à la neutralisation des ions Ag^+ .

En ce qui a trait aux paramètres de microfabrication, la dimension de la région cristallisée par une impulsion laser femtoseconde en fonction de la fluence peut être globalement décrite par la région où la dose d'énergie déposée par un faisceau gaussien est supérieure à la dose critique requise pour la photosensibilisation du Foturan. Connaissant les paramètres du faisceau incident, il est, donc, possible de prévoir pour des fluences légèrement supérieurs au seuil de photosensibilisation ($F < 0,48 \text{ J/cm}^2$) le profil de la région cristallisée. Pour des fluences élevées ($F > 2 \text{ J/cm}^2$), l'apparition de phénomènes tels l'auto-focalisation et la filamentation modifient le profil des régions cristallisées. Le seuil de filamentation a été évalué à

$1,4 \pm 0,3 \text{ J/cm}^2$. Cependant, il est encore possible de prédire la profondeur cristallisée en considérant la longueur des filaments en fonction de la fluence incidente. Le seuil d'ablation ($F_{th} = 6,3 \pm 0,2 \text{ J/cm}^2$) marque la limite maximale de la plage de fluences permettant le micro-usinage tridimensionnel du Foturan. La réduction de la vitesse de déplacement du laser entraîne l'augmentation du nombre d'impulsions déposées à un endroit donné du matériau. La largeur et la profondeur de la région cristallisées augmente alors de façon logarithmique en fonction du nombre d'impulsions. L'observation d'un phénomène de saturation des dimensions pour un nombre d'impulsions élevé s'explique par le fait que le nombre d'ions Ag^+ à réduire devient très limité. Nos résultats expérimentaux démontrent que la vitesse de gravure des régions cristallines est d'environ $11 \text{ } \mu\text{m/min}$, quasi-indépendamment de la fluence et du nombre d'impulsions, alors que le taux de gravure des régions amorphes se situe à $0,43 \text{ } \mu\text{m/min}$. Le ratio de gravure entre les régions amorphes et cristallines est, donc, approximativement 25. On note que ces vitesses et ce ratio de gravure sont uniquement valides pour les processus en « surface » et qu'ils sont supposés différents dans le volume du verre, car le mouvement de la solution de gravure y est limité par les dimensions réduites des micro-canaux.

En ce qui touche la réalisation de microstructures tridimensionnelles, la production d'une structure pour l'observation des bactéries comportant un point étroit d'à peine $10 \text{ } \mu\text{m}$ en a démontré la faisabilité et donné un maigre aperçu des divers champs d'application possibles pour cette nouvelle technologie. En raison de la biocompatibilité et de la bonne stabilité chimique du Foturan, on pense

immédiatement à des bio-MEMS comme les « lab-on-chip ». Cependant, toute une gamme d'applications en micro-fluidique et dans des secteurs connexes sont possibles comme un distributeur de nano-poudres ou un système de caractérisation magnéto-optique des nanoparticules magnétiques. À cela s'ajoute toute une gamme de domaines technologiques, comme on l'a vu au chapitre 1, dont la seule limite est notre imagination.

La méthode de microfabrication étudiée a, de surcroît, un potentiel pour l'industrie. Évidemment, le prix d'achat d'un laser femtoseconde demeure élevé actuellement, mais, le temps de photosensibilisation étant très bref, il offre la possibilité d'une production importante. De plus, une baisse importante du prix d'achat d'un laser femtoseconde est envisagée à moyen terme. Les étapes de chauffage et de gravure sont relativement longues, mais elles peuvent être réalisées sous la forme de traitement par lots. Certes, la gravure demande un suivi attentif, mais, une fois les paramètres d'opération clairement établis, le progrès de la gravure d'une structure donnée peut être contrôlée par l'observation d'un échantillonnage.

La totalité des travaux de ce mémoire ont été réalisés avec du Foturan. Il serait intéressant d'appliquer la méthode développée sur d'autres verres photosensibles. S'il existe de nombreux verres photosensibles dopés avec des ions Ag^+ , il s'en trouve également des quantités dopés avec du cuivre, de l'or et du palladium. Si la méthode de microfabrication développée pour le Foturan peut s'appliquer à d'autres verres, il serait intéressant de comparer la taille des régions

cristallisées et gravées d'un matériau à l'autre. De même, l'utilisation d'un nouveau verre photosensible pourrait ouvrir la voie à des applications technologiques différentes.

Les travaux présentés dans ce mémoire peuvent paver la voie à deux avenues pour l'avenir de ce fascinant projet de recherche. Une première voie peut conduire à l'approfondissement de la compréhension des phénomènes physiques impliqués dans la photo-réduction des ions Ag^+ . L'hypothèse qu'un mécanisme d'avalanche et, non pas l'absorption multiphotonique, est le principal mécanisme de photosensibilisation des verres photosensibles reste à étudier. Un travail de simulation numérique accompagné d'une étude expérimentale du seuil de photosensibilisation en fonction de la longueur d'onde pourrait apporter des éclaircissements sur ce point. Une deuxième voie consisterait en le développement de MEMS complets qui résulteraient de l'intégration de différentes techniques de microfabrication.

Cependant, avant de procéder à des élaborations de structures plus complexes, une modification s'impose au montage expérimental pour rendre davantage circulaire la forme nettement allongée de la distribution d'intensité du laser autour de son point focal. Pour ce faire, on peut envisager trois options : remplacer l'objectif actuel par un objectif ayant une plus grande ouverture numérique, faire passer le faisceau incident gaussien circulaire par une fente afin de lui donner une forme gaussienne elliptique ou utiliser un second laser femtoseconde qui interférerait avec le premier. Cette dernière solution offre, en théorie, la

possibilité d'obtenir une région photosensibilisée véritablement circulaire, mais elle entraîne des problématiques au niveau technique et au niveau financier.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BEREZHNOI, Anatolii I. 1970. *Glass-Ceramics and Photo-Sitalls*. New York : Plenum Press. 444p.
- [2] STOOKEY, S.D. 1953. « Chemical Machining of Photosensitive Glass ». *Industrial and Engineering Chemistry*. 45:1. 115-118.
- [3] KIM, Joohan, BERBEROGLU, Halil, XU, Xianfan. 2003. « Fabrication of Microstructures in FOTURAN using Excimer and Femtosecond Lasers ». *Photon Processing in Microelectronics and Photonics II*. San Jose : SPIE. 4977. 324-334.
- [4] STOOKEY, S.D. 1948. « Photosensitive Glass ». *Journal of Photographic Society of America*. 14. 399-401.
- [5] STOOKEY, S.D. 1949. « Photosensitive Glass : A new Photographic Medium ». *Industrial and Engineering Chemistry*. 41:4. 856-861.
- [6] STOOKEY, S.D. 1953. « Recent Developments in Radiation-Sensitive Glass ». *Industrial and Engineering Chemistry*. 46:1. 174-176.
- [7] STOOKEY, S.D. 1959. « Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice ». *Industrial and Engineering Chemistry*. 51:7. 805-808.
- [8] STOOKEY, S.D. 1961. « Controlled Nucleation and Crystallization Lead to Versatile New Glass Ceramics ». *Chemical Engineering News*. 39:25. 116-125.
- [9] DIETRICH, T.R., EHRFELD, W., LACHER, M., KRÄMER, M., SPEIT, B. 1996. « Fabrication technologies for microsystems utilizing photoetchable glass ». *Microelectronic Engineering*. 30. 497-504.
- [10] KIM, Joohan, BERBEROGLU, Halil, XU, Xianfan. 2004. « Fabrication of microstructures in photoetchable glass ceramics using excimer and femtosecond lasers ». *Journal of Microlithography, Microfabrication, Microsystems*. 3:3. 478-485.

[11] CHENG, Y., SUGIOKA, K., MASUDA, M., TOYODA, K., KAWACHI, M., SHIHOYAMA, K. et MIDORIKAWA, K. 2003. « 3D microstructuring inside Foturan glass by femtosecond laser ». *RIKEN Review*. 50. 101-106.

[12] MASUDA, M., SUGIOKA, K., CHENG, Y., AOKI, N., KAWACHI, M., SHIHOYAMA, K., TOYODA, K., MIDORIKAWA, M. 2003. « 3D Microfabrication in Photosensitive Glass by Femtosecond Laser ». *Third International Symposium on Laser Precision Microfabrication*. SPIE. 4830. 576-580.

[13] MASUDA, M., SUGIOKA, K., CHENG, Y., AOKI, N., KAWACHI, M., SHIHOYAMA, K., TOYODA, K., HELVAJIAN, H., MIDORIKAWA, K.. 2003. « 3-D microstructuring inside photosensitive glass by femtosecond laser excitation ». *Applied Physics A*. 76:5 857-860.

[14] CHENG, Ya, SUGIOKA, Koji, MASUDA, Masashi, MIDORIKAWA, Katsumi, KAWACHI, Masako, SHIHOYAMA, Kazuhiko, TOYODA, Koichi. 2003. « 3D microstructuring inside photosensitive glass by use of a femtosecond laser for lab.-on-chip applications ». *Photon Processing in Microelectronics and Photonics II*. SPIE. 4977. 314-323.

[15] CHENG, Y., SUGIOKA, K., MASUDA, SHIHOYAMA, K., TOYODA, K. MIDORIKAWA, K. 2003. « Three-dimensional microoptical components embedded in Foturan glass by a femtosecond laser ». *Optics Letters*. 28:13. 1144-1146.

[16] CHENG, Ya, SUGIOKA, Koji, MIDORIKAWA, Katsumi, MASUDA, Masashi, TOYODA, Koichi, KAWACHI, Masako, SHIHOYAMA, Kazuhiko. 2003. « Control of the cross-sectional shape of a hollow microchannel embedded in photostructurable glass by use of a femtosecond laser ». *Optics Letters*. 28 :1. 55-57.

[17] CHENG, Y., SUGIOKA, K., MASUDA, M., KAWACHI, M., SHIHOYAMA, K., TOYODA, K., MIDORIKAWA, K. 2003. « Advanced irradiation methods of femtosecond laser for embedded microfabrication of transparent materials ». *Third International Symposium on Laser Precision Microfabrication*. SPIE. 4830. 479-483.

[18] CHENG, Ya, SUGIOKA, Koji, MASUDA, Masashi, SHIHOYAMA, Kazuhiko, TOYODA, Koichi, MIDORIKAWA, Katsumi. 2003. « Optical gratings embedded in

photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser ». *Optics Express*. 11 :15. 1809-1816.

[19] MASUDA, M., SUGIOKA, K., CHENG, Y., HONGO, T., SHIHOYAMA, K., TAKAI, H., MIYAMOTO, I., MIDORIKAWA, K. 2004. « Direct fabrication of freely movable microplate inside photosensitive glass by femtosecond laser for lab-on-chip application ». *Applied Physics A*. 78. 1029-1032.

[20] SUGIOKA, Koji, CHENG, Ya, MIDORIKAWA, Katsumi. 2004. « 3D Micromachining of Photosensitive Glass by Femtosecond Laser for Microreactor Manufacture ». *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 17:3. 397-402.

[21] SUGIOKA, Koji, CHENG, Ya, MASUDA, Masashi, MIDORIKAWA, Katsumi, SHIHOYAMA, Kazuhiko. 2004. « Fabrication of microreactors in photostructurable glass by 3D femtosecond laser direct write ».

[22] CHENG, Ya, SUGIOKA, Koji, MIDORIKAWA, Katsumi. 2004. « Microfluidic laser embedded in glass by three-dimensional femtosecond laser microprocessing ». *Optics Letters*. 29:17. 1-3.

[23] HONGO, Tomohiro, SUGIOKA, Koji, NIINO, Hiroyuki, CHENG, Ya, MASUDA, Masashi, MIYAMOTO, Iwao, TAKAI, Hiroshi, MIDORIKAWA, Katsumi. 2005. « Investigation of photoreaction mechanism of photosensitive glass by femtosecond laser ». *Journal of Applied Physics*. 97:1. 1-4.

[24] KONDO, Yuki, MIURA, Kiyotaka, SUZUKI, Toshio, INOUE, Hideyuki, MITSUYU, Tsuneo, HIRAO, Kazuyuki. 1999. « Three-dimensional arrays of crystallites within glass by using non-resonant femtosecond pulses ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 253. 143-156.

[25] AHN, S.K., KIM, J.G., PEREZ-MENDEZ, V., CHANG, S., JACKSON, K.H., KADYK, J.A., WENZEL, W.A., CHO, G. 2002. « GEM-Type Detectors Using LIGA and Etchable Glass Technologies ». *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 49:3. 870-874.

[26] YUNUS, K., MARKS, C.B., FISHER, A.C., ALLSOPP, D.W.E., RYAN, T.J., DRYFE, R.A.W., HILL, S.S., ROBERTS, E.P.L., BRENNAN, C.M. 2002.

« Hydrodynamic voltammetry in microreactors : multiphase flow ». *Electrochemistry Communications*. 4. 579-583.

[27] WANG, Q.H., SETLUR, A.A., LAUERHAAS, J.M., DAI, J.Y., SEELIG, E.W., CHANG, R.P.H. 1998. « A nanotube-based field-emission flat panel display ». *Applied Physics Letters*. 72:22. 579-583.

[28] RUF, A., DIEBEL, J., ABRAHAM, M., DIETRICH, T.R., LACHER, M. 1996. « Ultra-long glass tips for atomic force microscopy ». *J. Micromech. Microeng.*. 6. 254-260.

[29] HELVAJIAN, Henry, FUQUA, Peter D., HANSEN, William W., et JANSON, Siegfried. 2000. « Nanosatellites and MEMS fabrication by laser microprocessing ». *First International Symposium on Laser Precision Microfabrication*. SPIE. 4088. 319-326.

[30] LEWIS, David H. Jr., JANSON, Siegfried W., COHEN, Ronald B., ANTONSSON, Erik K. 2000. « Digital MicroPropulsion ». *Sensors and Actuators A*. 80:2. 143-154.

[31] Schott Glaswerke Optics Division et IMM Institut für Mikrotechnik in Mainz. 1996. Material properties of FOTURAN. In *Site de Mikroglas*. <http://www.mikroglas.com/material.htm>
(Page consultée le 10 février 2003)

[32] FUQUA, Peter D., JANSON, S.W., HANSEN, W.W., et HELVAJIAN, H. 2000. « Fabrication of true 3D microstructures in glass/ceramic materials by pulsed UV laser volumetric exposure techniques ». *SPIE Conference on Laser Applications in Microelectronics and Optoelectronic Manufacturing IV*. Bellingham : SPIE. 3618. 213-220.

[33] FUQUA, P.D., TAYLOR, D.P., HELVAJIAN, H., HANSEN, W.W., ABRAHAM, M.H. 2000. « A UV direct-write approach for formation of embedded structures in photostructurable glass-ceramics ». *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 624. 79-86.

[34] HANSEN, W.W., JANSON, S.W., HELVAJIAN, H. 1997. « Direct-Write UV Laser Microfabrication of 3D Structures in Lithium-Aluminosilicate Glass ». *SPIE Proceedings*. 2991. 104-112.

[35] MEUNIER, Michel. 2001. *Microfabrication*. Montréal : École Polytechnique de Montréal. 280p.

[36] MADOU Marc J. 2002. *Fundamentals of Microfabrication : the science of miniaturization*. 2nd ed. Boca Raton : CRC Press. 723p.

[37] LIVINGSTON, F.E., ADAMS, P.M., HELVAJIAN, Henry. 2004. « Active photo-physical processes in the pulsed UV nanosecond laser exposure of photostructurable glass ceramic materials ». *SPIE Proceedings*. 5662. 44-50.

[38] LIVINGSTON, Frank E., HANSEN, William W., HUANG, Adam, HELVAJIAN, Henry. 2002. « Effect of Laser Parameters on the Exposure and Selective Etch Rate in Photostructurable Glass ». *Photon Processing in Microelectronics and Photonics*. SPIE. 4637. 404-412.

[39] HUANG, Adam, HANSEN, William W., JANSON, Siegfried W., HELVAJIAN, Henry. 2001. « A microengineered cold gas thrusters system for a Co-Orbiting Satellite Assistant (COSA) ». *MEMS Components and Applications for Industry, Automobiles, Aerospace, and Communication*. SPIE. 4559. 164-173.

[40] LIVINGSTON, Frank E., HELVAJIAN, Henry. 2003. « True 3D Volumetric Patterning of Photostructurable Glass Using UV Laser Irradiation and Variable Exposure Processing : Fabrication of Meso-Scale Devices ». *Third International Symposium on Laser Precision Microfabrication*. SPIE. 4830. 189-195.

[41] HUANG, A., HANSEN, W.W., JANSON, S.W., HELVAJIAN, Henry. 2003. « Development of a 100 gm Class Inspector Satellite Using Photostructurable Glass/Ceramic Materials ». *Photon Processing in Microelectronics and Photonics*. SPIE. 4637. 297-303.

[42] ABRAHAM, Meg, FUQUA, Peter, TAYLOR, David P., HANSEN, William W., HELVAJIAN, Henry, PRESSER, Nathan, LIVINGSTON, Frank, LA LUMONDIÈRE, Stephen. 2003. « New Processing Techniques for the Creation of

Micro-Opto-Mechanical Machines and Photonic Devices Embedded in Glass ». *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 739. 231-236.

[43] FURUSAWA, K., TAKAHASHI, K., KUMAGAI, H., MIDORIKAWA, K., OBARA, M. 1999. « Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti:sapphire laser » *Applied Physics A*. 69. S359-S366.

[44] BANKS, P.S., FEIT, M.D., RUBENCHIK, A.M., STUART, B.C., PERRY, M.D. 1999. « Material effects in ultra-short pulse laser drilling of metals ». *Applied Physics A*. 69. S377-S380.

[45] WEINGÄRTNER, M., ELSCHNER, R., BOSTANJOGLO, O. 1999. « Patterning of silicon – differences between nanosecond and femtosecond laser pulses ». *Applied Surface Science*. 138-139. 499-502.

[46] VON DER LINDE, D., SOKOLOWSKI-TINTEN, K. 2000. « The physical mechanisms of short-pulse laser ablation ». *Applied Surface Science*. 154-155. 1-10.

[47] GAMALY, E.G., RODE, A.V., TIKHONCHUK, V.T. et LUTHER-DAVIES, B. 2002. « Electrostatic mechanism of ablation by femtosecond laser ». *Applied Surface Science*. 197/198. 699-704.

[48] ASHKENASI, D., LORENZ, M., STOIAN, R. et ROSENFELD, A. 1999. « Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses : the role of incubation ». *Applied Surface Science*. 50. 101-106.

[49] VON DER LINDE, D., SOKOLOWSKI-TINTEN, K., BIALKOWSKI, J. 1997. « Laser-solid interaction in the femtosecond time regime ». *Applied Surface Science*. 109-110. 1-10.

[50] GAMALY, E.G., RODE, A.V., TIKHONCHUK, V.T., LUTHER-DAVIES, B. 2001. « Ablation of solids by femtosecond lasers : ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics ». *Physical Review A*. à paraître.

[51] ASHKENASI, D., MULLER, G., ROSENFELD, A., STOIAN, R., HERTEL, I.V., BULGAKOVA, N.M., CAMPBELL, E.E.B. 2003. « Fundamentals and

advantages of ultrafast micro-structuring of transparent materials ». *Applied Physics A*. 77:2. 223-228.

[52] COSTACHE, F., REIF, J. 2004. « Femtosecond laser induced Coulomb explosion from calcium fluoride ». *Thin Solid Films*. 453-454. 334-339.

[53] SCHAFFER, Chris B., NISHIMURA, Nozomi, MAZUR, Eric. 1998. « Thresholds for femtosecond laser-induced breakdown in bulk transparent solids and water ». *SPIE Conference on Time Structure of X-Ray Sources and Its Applications*. San Diego : SPIE. 3451, 2-8.

[54] SHEN, Y.R. 1984. *The Principles of Nonlinear Optics*. New York : John Willey & Sons. 563p.

[55] YAMADA, Kazuhiro, WATANABE, Wataru, NISHII, Junji, ITOH, Kazuyoshi. 2003. « Anisotropic refractive-index change in silica glass induced by self-trapped filament of linearly polarized femtosecond laser pulses ». *Journal of Applied Physics*. 93:4. 1889-1892.

[56] KONDO, Yuki, SUZUKI, Toshio, INOUE, Hideyuki, MIURA, Kiyotaka, MITSUYU, Tsuneo, HIRAO, Kazuyuki. 1998. « Three-Dimensional Microscopic Crystallization in Photosensitive Glass by Femtosecond Laser Pulses at Nonresonant Wavelength ». *Japanese Journal of Applied Physics*. 37:1. L94-L96.

[57] KONDO, Yuki, QIU, Jianrong, MITSUYU, Tsuneo, HIRAO, Kazuyuki, YOKO, Toshinobu. 1999. « Three-Dimensional Microdrilling of Glass by Multiphoton Process and Chemical Etching ». *Japanese Journal of Applied Physics*. 38:10. L1146-L1148.

[58] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. 1976. *Introduction to Ceramics*. 2nd ed. New York : John Wiley & Sons. 1032p.

[59] KONDO, Yuki, INOUE, Hideyuki, FUJIWARA, Seiji, SUZUKI, Toshio, MITSUYU, Tsuneo, TOSHINOBUY, Yoko, HIRAO, Kazuyuki. 2000. « Wavelength dependance of photoreduction of Ag^+ ions in glasses through the multiphoton process ». *Journal of Applied Physics*. 88:3. 1244-1250.

- [60] QIU, Jianrong, SHIRAI, Mitsuru, NAKAYA, Takayuki, SI, Jinhai, JIANG, Xiongwei, ZHU, Congshan, HIRAO, Kazuyuki. 2002. « Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses ». *Applied Physics Letters*. 81:16. 3040-3042
- [61] LI, Yan, ITOH, Kazuyoshi, WATANABE, Wataru, YAMADA, Kazuhiro, KURODA, Daisuke, NISHII, Junji, JIANG, Yongyuan. 2001. « Three-dimensional hole drilling of silica glass from the rear surface with femtosecond laser pulses ». *Optics Letters*. 26:23. 1912-1914.
- [62] MARCINKEVICIUS, Andrius, JUODKAZIS, Saulius, WATANABE, Mitsuru, MIWA, Masafumi, MATSUO, Shigeki, MISAWA, Hiroaki, NISHII, Junji. 2001. « Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica ». *Optics Letters*. 26:5. 277-279.
- [63] MEUNIER, M., FISETTE, B., HOULE, A., KABASHIN, A.V., BROUDE, S.V., MILLER, P. 2003. « Processing of metals and semiconductors by a femtosecond laser-based microfabrication system ». *SPIE*. 4978. 169-179.
- [64] BESNER, S., DEGORCE, J.-Y., KABASHIN, A.V., MEUNIER, M. 2004. « Influence of ambient medium on femtosecond laser processing of silicon » *Applied Surface Science. À paraître*.
- [65] WORKMAN, Jerry, Springsteen, Art W. 1998. *Applied Spectroscopy : A Compact Reference for Practitioners*. San Diego : Academic Press. 539p.
- [66]] ELLIOTT, Stephen. 1998. *The Physics and Chemistry of Solids*. West Sussex : John Wiley & Sons. 770p.
- [67] BONSE, Jörn, BAUDACH, Steffen, KRÜGER, Jörg, KAUTEK, Wolfgang. 2000. « Femtosecond laser micromachining of technical materials » *SPIE*. 4065. 161-172.
- [68] MISAWA, Hiroaki, SUN, Hong-Bo, JUODKAZIS, Saulius, WATANABE, Mitsuru, MATSUO, Shigeki. 2000. « Microfabrication by femtosecond laser irradiation » *SPIE*. 3933. 246-260.

[69] STUART, B.C., FEIT, M.D., RUBENCHIK, A.M., SHORE, B.W., PERRY, M.D. 1996. « Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics » *Physical Review B*. 53. 1749-1761.

[70] KAUTEK, W., RUDOLPH, P., DAMINELLI, G., HERTWIG, A., MARTIN, S., BONSE, J., KRUEGER, J. 2004. « Ultrashort pulses laser: new aspects of materials interaction » *SPIE*. 5448. 213-224.

[71] HERTWIG, A., MARTIN, S., KRUEGER, J. KAUTEK, W. 2004. « Interaction area dependence of the ablation threshold of ion-doped glass » *Thin Solid Films*. 453-454. 527-530.

[72] BÄUERLE, Dieter 2000. *Laser Processing and Chemistry*. 3rd ed. Berlin : Springer-Verlag. 788p.

[73] BERTRAND, Lionel. 2000. *Lasers*. Montréal : École Polytechnique de Montréal. 299p.

[74] JUODKAZIS, S., YAMASAKI, K., MIZEIKIS, V., MATSUO, S., MISAWA, H. 2004. « Formation of embedded patterns in glasses using femtosecond irradiation » *Applied Physics A*. 79. 1549-1553.

[75] NGUYEN, N.T., SALIMINIA, A., LIU, W., CHIN, S.L., VALLÉE, R. 2003. « Optical breakdown versus filamentation in fused silica by use of femtosecond infrared laser pulses » *Optics Letters*. 28:17. 1591-1593.

ANNEXE 1 : MODÉLISATION MATLAB DES RÉGIONS CRISTALLISÉES DANS LE FOTURAN PAR UN LASER FEMTOSECONDE

Tel que présenté à la section 3.3, une modélisation MATLAB a permis de déterminer la région d'un échantillon de Foturan ayant reçue une dose d'énergie supérieure à la dose critique. On a considéré un faisceau laser gaussien. Voici le script MATLAB Foturan04.m :

```
%Programme Foturano04.m

%Auteur: Bruno Fisette

%Date de programmation: 19 décembre 04

format long

lambda = 800.*10^(-9);    %Longueur d'onde (m)

w0 = 4.1*10^(-6);        %Étrangement maximal (m)


n0 = 1.515;               %Indice de réfraction du Foturan linéaire

k = 2*pi/lambda;          %Vecteur d'onde (1/m)

z0 = k.*n0.*(w0.^2)/2;    %Distance de Rayleigh (m)

e = 2.71828182844;
```

```

h = 6.63*10^(-34);           %Constante de Planck (J*s)

c = 3*10^(8);                %Vitesse de la lumiere (m/s)

Eph = h.*c./lambda           %Énergie d'un photon incident (J)


Dosec = 1.22*10^22           %Calcul de la dose critique pour N pulses (J6/m12).

N=1                           %Nombre de pulses

R=0.04;                       %Réflexion a l'interface


tau = 170*10^(-15);          %Durée de l'impulsion (s)

I0 = (2.5)*10000/tau          %Intensité d'un pulse incident (W/m2)


x = 0;                        %On se situe dans le plan (y,z)

[y,z] = meshgrid(-0.00025:0.000001:0.00025);

I1 = (1-R).*(I0)./(1+((z./z0).^2));

I2 = e.^[-2*((x.^2)+(y.^2))./((w0.^2)*(1+((z./z0).^2)))];

I = (I1.*(I2));               %Profil gaussien de l'intensité (W/m2)

Iph = (sqrt(I1.*(I2)))./Eph;  %Nombre de photons en un point (y,z) du plan x=0

Dose = N.*((I.*tau).^6)/Dosec; %Calcul de la dose reçue (J6/m12)

Dose = (Dose>1);              %Détermination des régions avec D>Dc


contour(y,z,Dose)

```



```
title('Region ayant Dc m=6')
```

```
xlabel('y')
```

```
ylabel('z')
```

```
grid
```

```
hold
```