



HAL
open science

Cavités optiques de haute finesse pour la mesure de composés à l'état de trace en phase gazeuse

Meriam Triki

► **To cite this version:**

Meriam Triki. Cavités optiques de haute finesse pour la mesure de composés à l'état de trace en phase gazeuse. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00331642

HAL Id: tel-00331642

<https://theses.hal.science/tel-00331642>

Submitted on 21 Oct 2008

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

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

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de l'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

et de la FACULTÉ DES SCIENCES MATHÉMATIQUES PHYSIQUES ET
NATURELLES DE TUNIS

Discipline : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Présentée et soutenue publiquement le 29 septembre 2008 au Laboratoire de
Spectrométrie Physique par :

Meriam Triki

Cavités optiques de haute finesse pour la mesure de composés à l'état de trace en phase gazeuse

Jury

M.	Jacques Derouard	Professeur, LSP (Grenoble)	Président du jury
M.	Daniele Romanini	DR-CNRS, LSP (Grenoble)	Directeur de thèse
M.	Arnaud Garnache	CR-CNRS, IES (Montpellier)	Rapporteur
M.	Habib Bouchriha	Professeur, FST (Tunis)	Rapporteur
M. ^{me}	Zohra Ben Lakhdar	Professeur, FST (Tunis)	Co-Directeur de thèse
M.	Mohamed Mejatty	Professeur, FST (Tunis)	Membre

Thèse réalisée au Laboratoire de Spectrométrie Physique,
B.P. 87 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de l'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

et de la FACULTÉ DES SCIENCES MATHÉMATIQUES PHYSIQUES ET
NATURELLES DE TUNIS

Discipline : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Présentée et soutenue publiquement le 29 septembre 2008 au Laboratoire de
Spectrométrie Physique par :

Meriam Triki

Cavités optiques de haute finesse pour la mesure de composés à l'état de trace en phase gazeuse

Jury

M.	Jacques Derouard	Professeur, LSP (Grenoble)	Président du jury
M.	Daniele Romanini	DR-CNRS, LSP (Grenoble)	Directeur de thèse
M.	Arnaud Garnache	CR-CNRS, IES (Montpellier)	Rapporteur
M.	Habib Bouchriha	Professeur, FST (Tunis)	Rapporteur
M. ^{me}	Zohra Ben Lakhdar	Professeur, FST (Tunis)	Co-Directeur de thèse
M.	Mohamed Mejatty	Professeur, FST (Tunis)	Membre

Thèse réalisée au Laboratoire de Spectrométrie Physique,
B.P. 87 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

Remerciements

Enfin j'écris cette page! Non pas parce que c'est la dernière que je rédige mais parce que pour moi elle traduit que la thèse est aussi de belles rencontres humaines. C'est avec une vive émotion que je l'entame. Même si je pense que les quelques mots que je dirai par la suite ne traduiront pas suffisamment mon estime et ma gratitude envers toutes les personnes que je citerai. Trouver les mots justes n'est guère tâche facile.

Un grand merci à Daniele Romanini pour m'avoir recrutée et avoir dirigé ma thèse. Merci pour toutes les discussions que nous avons pu avoir. Merci pour tout le temps qu'il a consacré à la rédaction des publications et aux corrections des chapitres de ce manuscrit. Aussi pour le temps qu'il a dédié aux nombreuses paperasses. Merci pour sa culture et sa passion pour la physique qu'il a toujours chercher à me les communiquer. Merci pour son honnêteté et sa modestie qui sont tout à son honneur. Merci pour ses encouragements, son soutien et sa forte présence aux moments difficiles. Merci aussi pour le soutien financier. Tu as Daniele toute ma gratitude et ma reconnaissance pour toujours.

Merci à Monsieur Marc Chenevier qui a supervisé avec une grande disponibilité mon travail sur la décharge. Il m'a épaulée, soutenue et encouragée à aller vers l'avant. Merci pour tout le temps qu'il a pu consacrer pour trouver les bonnes références et pour nos innombrables discussions. Tu as Marc toute ma reconnaissance et mon estime.

Merci à Madame Zohra Ben Lakhdar pour m'avoir présentée à Daniele et à son équipe. Merci de m'avoir encouragée et merci pour tout ce qu'elle fait pour l'équipe en Tunisie. Merci pour sa persévérance et sa volonté.

Merci à Monsieur Nejmeddine Jaidane pour l'intérêt qu'il a porté à l'expérience LED. J'espère une bonne continuation pour la suite.

Merci à tous les membres de l'équipe LAME, pour leur grande disponibilité. En y réfléchissant, je pense avoir contaminé tout le monde un jour ou l'autre par mes questions! Merci pour la bonne ambiance de travail et la générosité qui se dégagent de chacun d'eux.

Merci à Monsieur Nader Sadeghi toujours disponible pour répondre à mes questions. Particulièrement merci pour toutes les discussions que nous avons eues sur la décharge. Merci pour son amabilité et ses encouragements.

Merci à Monsieur Alain Campargue pour les discussions sur le méthane (et autres), merci pour sa gentillesse, sa rigueur, son sourire et ses encouragements.

Merci à Monsieur Rémy Jost qui m'a bien aidée sur les références bibliographiques du chapitre décharge. Merci pour sa culture spectroscopique qui est toute à son honneur.

Merci à Guillaume Méjean pour sa grande disponibilité, ses encouragements incessants, sa bonne humeur et les nombreuses discussions ensemble particulièrement sur le chapitre de la LED.

Merci à Irène Ventrillard pour sa gentillesse, ses encouragements et sa contribution à la structuration du dernier chapitre du manuscrit.

Merci à Peter Cermak, puisque nous avons bien travaillé ensemble sur le système VECSEL. Nous nous sommes bien soutenus également. C'était agréable de travailler à deux. Bon courage à lui pour la suite.

Merci à Samir Kassi pour toutes les discussions et les rigolades que nous avons eues ensemble. C'est tellement mieux de travailler dans la bonne humeur.

Merci à Serge Béguier pour sa disponibilité à résoudre tous mes problèmes d'informatique et pour sa grande gentillesse.

Merci à Jean Luc Martin, toujours disponible avec son sourire. Merci pour son aide pour l'expérience décharge et pour toutes les bricoles.

Merci à Titus pour ses encouragements.

Merci à tous les étudiants que j'ai pu rencontrer et qui participent à l'ambiance chaleureuse au labo : Boris, Fabien, Anna Maria, Bo, Anwen, Nicolas, Thomas..

Merci à Yannick Petit et Fabien Gravier pour tous les déjeuners que nous avons passés ensemble à parler de la thèse et du futur. Merci à eux pour avoir partagé les difficultés quotidiennes.

Merci à toute la direction du Laboratoire de Spectrométrie Physique (l'ancienne et la nouvelle). Merci à Jessie pour sa disponibilité.

Merci à Philippe et Christian pour leur aide à résoudre les problèmes de réseau. Merci à tous les gens de l'atelier pour leur aide et pour leur gentillesse : Richard, Robert, David, Christophe, Ralph, André. Merci à Bernard Faure pour son amabilité. Merci à toutes les personnes qui ont pu me soutenir au laboratoire.

Merci à tous mes amis hors du laboratoire, de toutes nationalités, qui se

reconnaîtront. Merci pour leur soutien très important. Merci pour tout le temps passé ensemble. A eux tous ma grande gratitude et ma reconnaissance.

Je remercie mes parents pour leur grande patience et pour tous leurs sacrifices. C'est à vous que je dédie ce manuscrit ainsi qu'à mon frère. Merci pour votre soutien et votre confiance. Merci pour tous vos encouragements. Désolée pour tout le stress que j'ai pu vous communiquer. Merci à Sara qui nous a rejoint.

Merci d'avance à Monsieur Habib Bouchriha et Monsieur Arnaud Garnache pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit de thèse. Merci d'avance pour tout le temps qu'ils y consacreront.

Merci également d'avance à tous les membres du jury qui vont se déplacer pour ma soutenance. Cela me touche profondément.

Enfin, je finirai en souhaitant bon courage à vous les étudiants qui aurez à lire ce manuscrit. J'espère que vous y trouverez des éléments de réponses à quelques unes de vos questions. Surtout gardez toujours le sourire, vous y arriverez!

Table des matières

1	Techniques d'absorption à haute sensibilité	22
1.1	Introduction	22
1.2	CRDS	25
1.2.1	Bref historique	25
1.2.2	Principe de base	26
1.2.3	modèle continu	29
1.3	CEAS	33
1.3.1	Principe de la CEAS	35
1.3.2	Technique OF-CEAS	37
1.3.3	IBB-CEAS	50
2	IBB-CEAS avec une diode électroluminescente pour la détection des oxydes d'azote NO_x	57
2.1	Introduction	57
2.2	Partie expérimentale	59
2.2.1	Banc optique	59
2.2.2	Acquisition des spectres IBB-CEAS	60
2.2.3	Résultats sur la détection de NO ₂	62
2.2.4	Résultats préliminaires sur la détection de NO ₃	69
2.3	Performances et limitations de la IBB-CEAS	73
2.3.1	Réfectivité des miroirs	73
2.3.2	Caractérisation du bruit	75
2.4	Conclusion et perspectives	80
3	Réalisation de l'accordabilité d'un laser VECSEL à 2.3 μm	84
3.1	Introduction	84
3.2	Description des lasers DFB, VCSEL, VECSEL	86
3.2.1	Diodes lasers à émission par la tranche	86
3.2.2	VCSELs à micro-cavité	88

3.2.3	VECSELS	90
3.3	Dispositif expérimental	92
3.3.1	Structure VECSEL	92
3.3.2	Banc optique	93
3.4	Balayage de la longueur d'onde	96
3.4.1	Effet de la variation de la longueur de la cavité	96
3.4.2	Action de la température et de la puissance de pompe	97
3.5	Mode opératoire	100
3.5.1	Caractérisation VECSEL	100
3.5.2	Détection des sauts de modes	100
3.5.3	Balayage monofréquence du VECSEL $2.3\ \mu\text{m}$	102
3.6	Injection du VECSEL dans une cavité optique de finesse modérée selon le schéma OF-CEAS	103
3.7	Conclusion et perspectives	107
4	OF-CEAS avec une diode laser en cavité externe à $1.6\ \mu\text{m}$	109
4.1	Introduction	109
4.2	Dispositif expérimental	110
4.2.1	Diode laser en cavité externe (ECDL)	110
4.2.2	Banc optique	110
4.2.3	Alignement optique	112
4.2.4	Système de circulation de gaz	113
4.2.5	Réalisation du vide	114
4.2.6	Réalisation de la décharge plasma	114
4.2.7	Dilution de gaz	115
4.3	Spectres OF-CEAS	116
4.3.1	Spectres en absence de décharge	116
4.3.2	Spectres en présence de décharge	121
4.4	conclusion	124
	Conclusion	127
	A Modes propres d'une cavité optique	132
A.1	Modes propres d'une cavité linéaire	132
A.1.1	Facteur de qualité M^2	137
A.2	Stabilité d'une cavité linéaire	137
A.3	Finesse d'une cavité optique	139
	Bibliographie	141

Table des figures

1.1	Dispositif CRDS avec un laser à impulsions. R coefficient de réflexion des miroirs de la cavité de haute finesse de longueur L	26
1.2	Profil temporel de la transmission d'une impulsion laser après plusieurs aller-retours dans une cavité optique de haute finesse. P est le profil spectral de l'impulsion laser qui s'étend sur le peigne des modes de la cavité.	27
1.3	Principe de la CW-CRDS : injection par passage en résonance développé par Romanini <i>et al</i> [90]. Une modulation de la longueur de la cavité est obtenue en appliquant une tension sur le piézoélectrique noté P sur lequel est monté un des miroirs de la cavité. L'accord spatial entre le laser monofréquence continu et le mode de résonance est obtenu par l'optique adéquate (ici deux lentilles). R coefficient de réflexion des miroirs de la cavité, PD photodiode, A/D convertisseur analogique numérique. Dans la position (2), le modulateur acousto-optique noté MAO est en marche : une fraction importante du faisceau laser (80 %) est envoyé vers la cavité. A la résonance (coïncidence entre la fréquence du laser (fixée) et celle du mode de la cavité), le champ intracavité atteint une valeur seuil notée (A). Le circuit détecteur seuil interrompt alors rapidement le MAO (position (1)) : toute la lumière laser passe sans déflexion. (C) décroissance exponentielle de la radiation lumineuse dans la cavité. Une acquisition d'un temps de ring down est possible. (B) bruit de phase du laser avant coupure de l'injection de la cavité.	31
1.4	Principe de la CEAS. Un détecteur acquiert le signal de transmission (notée T) d'une cavité optique de haute finesse. Le signal est affecté par l'absorption (montrée par une flèche) d'une espèce présente dans la cavité.	33

- 1.5 Schéma expérimental pour l'OF-CEAS. Deux photodiodes sont utilisées : $PD_{\text{réf}}$ pour l'enregistrement de la puissance incidente de la diode laser (DL) et PD_{signal} pour l'acquisition du signal de transmission de la cavité formée par trois miroirs de haute réflectivité notés M_0 , M_1 et M_2 . Les longueurs des deux bras de la cavité sont notées L_1 et L_2 . LS lame séparatrice, PZT membrane piézoélectrique. OF (Optical-Feedback) est le champ réinjecté dans la diode laser. 38
- 1.6 Effets de la rétroaction optique. A chaque coïncidence entre la fréquence du laser (au cours de son balayage en continu) avec la fréquence d'un mode de la cavité, la raie laser s'affine et la fréquence est verrouillée temporairement sur celle du mode. Ce qui donne lieu à des profils de transmission lisses et larges. 39
- 1.7 Signaux des photodiodes (PDs) correspondant à la transmission d'une cavité optique de haute finesse (B) et de l'étalon (A). Lorsque sa phase et son niveau sont bien réglés, la rétroaction optique induit un effet de marche d'escalier sur le signal de l'étalon et une figure de pics de transmission lisses et larges. Ces signaux ont été obtenus avec une diode laser à cavité externe opérant dans le bleu à 410 nm [23]. 40
- 1.8 Signal de modes de transmission d'une cavité optique de haute finesse acquis avec la photodiode PD_{signal} (figure (1.5)). Les modes présentent une forme asymétrique traduisant une phase non optimale du champ réinjecté dans la diode laser. Ce signal a été obtenu avec une diode laser à cavité externe émettant à $1.6 \mu\text{m}$ (diode laser utilisée dans le quatrième chapitre). 41

- 1.9 Simulation de l'amplitude du champ électrique observée sur un miroir de repli M_0 d'une cavité en V, résultant de l'interférence des deux champs électriques relatifs aux ondes stationnaires provenant de M_1 et M_2 . La figure donne une vue en coupe dans le plan de la cavité dont le waist (équation (A.8)) est égal à $100\ \mu\text{m}$, dans le cas où les deux bras de la cavité sont rigoureusement égaux et entre lesquels il y a un angle égal à 10° . Les couleurs blanche et noire correspondent respectivement à un maximum et à un minimum du champ alors que la couleur grise correspond à un champ nul. Les figures (A) et (B) montrent des figures d'interférence qui sont obtenues respectivement à partir d'ondes avec un nombre pair (200 modes) et impair de modes (201 modes). Notons que la longueur d'onde qui a été utilisée pour réaliser cette simulation est égale à $27\ \mu\text{m}$ 46
- 1.10 Exemple d'un spectre d'absorption expérimental de méthane obtenu avec un système OF-CEAS (mis en place dans le quatrième chapitre). Le spectre est formé d'une succession de modes pairs (p) et impairs (i). 47
- 1.11 Exemple d'un ajustement en temps réel (par le logiciel de traitement de données) d'un spectre expérimental OF-CEAS obtenu au bord d'un avion avec un système OF-CEAS pour la mesure des concentrations en stratosphère des rapports isotopiques de la vapeur d'eau vers $1.39\ \mu\text{m}$ ($7183\ \text{cm}^{-1}$) [50]. Le niveau du bruit sur le résidu de l'ajustement montre un coefficient d'absorption minimale détectable de l'ordre de $4 \times 10^{-10}\ \text{cm}^{-1}$ 48
- 1.12 Exemple de simulation de transmissions d'une cavité CEAS en échelle logarithmique. $T_{c,BB}$ et T_c sont des transmissions calculées respectivement sur un intervalle spectral libre et sur un pic de transmission normalisées à 1 pour $\alpha = 0$, $BL1$ et $BL2$ sont les transmissions calculées avec la loi de Beer-Lambert pour deux longueurs effectives égales respectivement à $L_{eff} = 2FL/\pi$ et $L_{eff} = FL/\pi$. La loi de Beer-Lambert ne convient pas pour le calcul de transmission d'une cavité CEAS. 52
- 1.13 Simulation de l'erreur relative de l'équation (1.33). Une bonne absorption obtenue avec une erreur relative de l'ordre de 10^{-3} 54
- 2.1 Montage CEAS basé sur une diode électroluminescente (LED) émettant à $643\ \text{nm}$ et un spectromètre fibré (Stellar Net, modèle EPP2000). 60

- 2.2 Effet de la transmission des miroirs de la cavité sur le profil de l'émission de la LED. (A) spectre de transmission IBB-CEAS en échelle logarithmique. (B) réflectivité des miroirs de la cavité déterminée par un spectrophotomètre Perkin Elmer (voir texte). 62
- 2.3 Spectres de transmission IBB-CEAS en absence et en présence de NO₂, une absorption de l'ordre de 14% est observée. $F(\lambda)$ est la finesse de la cavité, $F(\lambda) = \pi\sqrt{R(\lambda)}/(1 - R(\lambda))$ où $R(\lambda)$ est la courbe de réflectivité des miroirs de la cavité (montrée sur la figure (2.4)). La figure est donnée en échelle logarithmique. 63
- 2.4 (A) représente la courbe de la réflectivité $R(\lambda)$ des miroirs de la cavité, déduite de l'approximation $R(\lambda) \simeq 1 - T(\lambda)$ où $T(\lambda)$ est mesurée par un spectrophotomètre Perkin Elmer. (B) est la longueur effective d'absorption, notée $L_{eff}(\lambda)$, $L_{eff}(\lambda) = LF(\lambda)/\pi$, où L (50 cm). La valeur maximale de L_{eff} est égale à 600 mètres. 64
- 2.5 Ajustement de la courbe de la réflectivité des miroirs (courbe (A)) mesurée avec le spectrophotomètre Perkin Elmer par un polynôme d'ordre 9 pour réduire le niveau de bruit. La courbe en pointillés correspond à la courbe ajustée. La courbe (B) est la courbe de réflectivité des miroirs mesurée par le même spectrophotomètre à des mois d'intervalle. Nous observons entre les deux courbes (A) et (B) un écart par rapport à $(1 - R)$ de 6%. 65
- 2.6 Section efficace d'absorption de NO₂ (exprimée en (cm²/molécules)) mesurée par Voigt *et al* [107] par spectroscopie à transformée de Fourier avec des résolutions spectrales de 0.5 et de 1.0 cm⁻¹ correspondant respectivement au-dessus et en-dessous de 435 nm. Dans l'insert, nous donnons un agrandissement de la région comprise entre 550-700 nm correspondant à la région spectrale de cette étude. 66
- 2.7 Comparaison entre un spectre d'absorption BB-CEAS (en pointillés) obtenu avec un temps d'intégration de 140 ms et résultant de 1000 spectres moyennés et un spectre de référence (en trait plein) obtenu à partir de la section efficace d'absorption de Voigt *et al* [107] (déterminée à haute résolution) et pour une concentration de 5.4 ppmv de NO₂. Ce dernier est également convolué avec une gaussienne de largeur à mi-hauteur 1.85 nm simulant la fonction d'appareil de notre spectromètre. De plus, le spectre expérimental est déplacé de 0.66 nm. 67
- 2.8 Section efficace d'absorption de NO₃ mesurée à 298 K [114]. 69

2.9	Section efficace d'absorption de l'ozone mesurée par [16] à 293 K. La courbe est donnée en échelle logarithmique.	70
2.10	Observation des deux fortes raies d'absorption (montrées par des flèches) du radical NO_3 vers 623 nm et 662 nm. Une forte présence de l'ozone et une disparition presque complète de NO_2 sont observées. .	71
2.11	Ajustement multilinéaire du spectre d'absorption du radical NO_3 montré sur la figure (2.10). Détection de 5.78 ppbv de NO_3 et de 21.18 ppmv d'ozone. La limite de détection est de l'ordre de 72 pptv en 5 secondes.	72
2.12	Spectres enregistrés du spectromètre en totale obscurité en 1 ms, 10 ms, 100 ms et 1000 ms de temps d'intégration. Le courant d'obscurité apparaît à partir d'une seconde de temps d'intégration.	76
2.13	Répartition du courant d'obscurité pour les pixels du CCD du spectromètre Stellar Net.	77
2.14	Variation du niveau de bruit estimé comme l'écart type d'un ajustement linéaire de α_{min} dans la région spectrale allant de 637.1 à 645.6 nm. Comportement du bruit blanc jusqu'à 100 spectres moyennés. Sont également montrées les erreurs commises sur la détermination de α_{min} . A partir de 1000 spectres moyennés, nous observons du bruit $1/f$	78
2.15	Traces de bruit observés pour différentes valeurs de moyennes (1, 10, 100, 1000) de spectres acquis successivement avec de l'azote sec. Effet de pente observé sur la ligne de base (figure (2.15) (B)) typique pour 1000 spectres moyennés.	79
2.16	Spectres de transmission IBB-CEAS enregistrés pour différentes valeurs de moyennes de spectres (notées M). Un léger décalage en intensité est observé d'un spectre à un autre.	80
3.1	Représentation schématique d'une diode laser à semiconducteur à émission par la tranche.	87
3.2	Structure d'un laser à émission verticale par la surface en micro-cavité pompé optiquement par une diode laser à 830 nm. Le faisceau laser se propage perpendiculairement au plan des couches semiconductrices et sort par la surface de l'échantillon [20].	89
3.3	Structure du VECSEL à 2.3 μm	92
3.4	Montage expérimental-Balayage monofréquence du Laser VECSEL à 2.3 μm montré sur la figure (3.3).	94

3.5	Diamètre du waist du mode gaussien TEM_{00} , calculé en considérant que la cavité laser est la moitié d'une cavité symétrique, en fonction de sa longueur.	95
3.6	Effet du changement de la longueur de la cavité sur les modes longitudinaux. Précisément est montré le cas d'une cavité dont la longueur diminue, ce qui induit l'augmentation de la valeur de l'intervalle spectral libre. La position initiale du mode est en trait plein, après déplacement la position du mode est en pointillés. La courbe de gain ne se déplace pas donc le maximum de la courbe gain moins pertes ne voit pas le même mode longitudinal (initialement n puis $n + 1$).	97
3.7	Simulation de sauts de modes pour longueur de cavité (=1.6 mm) dans deux cas : (A) correspond au cas de notre échantillon VECSEL et (B) correspond au cas où il y a une cavité parasite entre le substrat et le Bragg épitaxié. Nous observons sur la figure (A) des sauts de modes uniformément espacés (par un intervalle spectrale libre noté ISL) et sur la figure (B) des sauts de modes plus nombreux avec des séparations non uniformes et plus faibles qu'un ISL	98
3.8	Effet de la variation de la température sur la courbe de gain. Les modes ne se déplacent pas alors que la courbe de gain se déplace d'une position initiale (en trait plein) à une deuxième position (en pointillés). Donc le maximum de la courbe gain moins pertes ne voit pas le même mode longitudinal (initialement n puis $n + 1$).	99
3.9	Caractérisation du VECSEL $2.3 \mu\text{m}$	100
3.10	Carte des sauts de modes.	102
3.11	Comparaison entre un spectre expérimental de méthane et un spectre simulé à partir de la base de données d'HITRAN 2004.	103
3.12	Signaux correspondant à la transmission d'une cavité optique de finesse modérée (forme en V) et de l'étalon obtenus par balayage de la longueur d'onde du VECSEL $2.3 \mu\text{m}$. La figure (B) est un agrandissement de la figure (A). Le VECSEL s'asservit temporairement sur les modes de la cavité, puis saute de mode.	106
4.1	Principe de fonctionnement d'une source ECDL. DL diode laser, L lentille de collimation, ϕ l'angle entre la normale N au réseau et l'ordre 1 du réseau. La sortie du laser correspond à l'ordre zéro du réseau. Alors que l'ordre 1 est envoyé sur un miroir, réfléchi en arrière pour atteindre la diode laser à nouveau.	111

4.2	Montage OF-CEAS avec une ECDL émettant à $1.6\ \mu\text{m}$. OF est la rétroaction optique (en rappel à la dénomination anglaise Optical-Feedback), PZT est le piézoélectrique, PD la photodiode, M_1 , M_2 et M_3 représentent les miroirs de la cavité en V de haute finesse. Les raccords au niveau de la cellule sont notés a, b, c, d, e	112
4.3	schéma des pièces fabriquées au laboratoire pour les miroirs de la cavité en V du montage OF-CEAS illustré par la figure (4.2).	114
4.4	schéma de la décharge utilisée dans le montage OF-CEAS illustré par la figure (4.2). A ampèremètre, R résistance.	115
4.5	Système de mélange de gaz pour la décharge. Ar bouteille d'argon, CH_4 bouteille de méthane. Pompe pour évacuer les conduits avant de faire passer les gaz. Capillaire en silice de diamètre $25\ \mu\text{m}$, il permet un débit de 7×10^{-3} sccm de CH_4 . D_1 et D_2 sont deux contrôleurs de débits. La bille sert à faire échapper le débit en plus.	116
4.6	Comparaison de spectres de transmission OF-CEAS expérimentaux avec des simulations HITRAN calculées avec une concentration de CH_4 égale à (104 ± 11) ppmv. SD est la déviation standard de l'ajustement linéaire du niveau du bruit, de l'ordre de $10^{-9}\ \text{cm}^{-1}$	118
4.7	Simulation de la variation de l'intensité l'absorption et de la largeur à mi-hauteur de la bande rovibrationnelle R_1 de CH_4 en fonction de la pression. La figure (C) est donnée en échelle logarithmique.	120
4.8	Exemples de spectres de transmission OF-CEAS de CH_4 obtenus en présence de décharge.	122
4.9	Comparaison de la région spectrale balayée, de la gamme de balayage de la diode laser utilisée dans ce travail et les régions (ou les longueurs d'onde) spectrales correspondant à l'absorption des bandes rovibrationnelles de CH, CH_2 , CH_3 dans leur état électronique fondamental à partir de données disponibles dans la littérature. L'échelle verticale est donnée en unité arbitraire.	124
A.1	Distribution transverse de l'intensité des premiers modes d'Hermite–Gauss	134
A.2	Allure d'un faisceau gaussien.	136

Introduction

Depuis longtemps, la planète subit des transformations considérables aussi bien sur sa surface que dans son atmosphère. Le climat de la planète dépend de nombreux facteurs dont principalement la quantité d'énergie provenant du soleil, la teneur en gaz à effet de serre et en aérosols de l'atmosphère et les propriétés de la surface de la Terre, qui conditionnent la quantité d'énergie solaire qui serait absorbée ou réfléchi dans l'espace. Les concentrations atmosphériques de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et l'oxyde nitreux (N_2O) ont crû de façon notable depuis le début de la révolution industrielle. Ces augmentations sont principalement dues aux activités humaines, comme l'utilisation de combustibles fossiles, les changements d'affectation des territoires et de l'agriculture. Par ailleurs, il est reconnu aujourd'hui que le taux croissant des émissions de ces gaz est une des raisons principales du réchauffement climatique de la planète qui a des conséquences néfastes sur l'environnement : augmentation des températures de l'atmosphère et des océans, fonte généralisée des névés et glaciers, élévation du niveau des mers, *etc.*

Dans le futur, l'augmentation des risques d'inondation dans certaines régions et des sécheresses dans d'autres sont prévues. L'homme devrait faire face à ces changements et fournir des efforts d'adaptation supplémentaires dans les décennies à venir puisque la pollution, les conflits ou les épidémies peuvent augmenter sa vulnérabilité face au changement climatique et à ses conséquences. Les mesures d'atténuation visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre peuvent contribuer à éviter, atténuer ou retarder de nombreuses conséquences du changement climatique.

Il apparaît donc essentiel, entre autre, de pouvoir évaluer la concentration des différents composés atmosphériques, même à l'état de traces, pour le contrôle de la climatologie et de l'environnement, la mesure de la pollution urbaine et industrielle, *etc.* Ceci permet une meilleure protection pour l'homme et éventuellement une meilleure compréhension de l'évolution globale du climat.

Étant donné que chaque molécule de gaz porte sa propre signature spectrale, une détection optique est bien adaptée pour l'identification de chaque espèce. En effet, les méthodes optiques sont caractérisées par une grande sélectivité. En outre, elles permettent une grande sensibilité. La spectroscopie d'absorption laser s'étend sur un large domaine d'énergie : spectroscopie nucléaire (Gamma-X), électronique (X-UV-Visible), atomique (UV-Visible) et moléculaire (Visible-IR).

Dans le domaine de l'infra-rouge, la spectroscopie laser est particulièrement intéressante. Notamment, dans la gamme spectrale 2-2.7 μm , il existe plusieurs polluants atmosphériques qui présentent de fortes raies d'absorption tels que CH_4 , NH_3 , CO , HF , *etc.* De plus, dans cette région spectrale, il n'y a pas d'interférence possible avec l'eau et le dioxyde de carbone qui sont en faible quantité. C'est plutôt vers 2.0 μm et 2.7 μm que ces deux molécules absorbent fortement et donc à ces longueurs d'onde d'autres applications peuvent être envisagées telle qu'une mesure de concentrations des isotopes relatifs aux deux molécules. De plus, dans la région 2-2.7 μm , sont disponibles plusieurs types de sources lasers à émission monofréquence fonctionnant en continu à température ambiante, des détecteurs commerciaux performants et l'optique adéquate qui est également à faible coût. En effet, grâce aux progrès des technologies à base de semiconducteurs, sont apparues plusieurs sources lasers telles que les diodes lasers type DFB (Distributed FeedBack) à émission par la tranche [3, 96], les VCSELs (Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers) à émission verticale en micro-cavité [42], les VECSELs (Vertical-External-Cavity Surface-Emitting Lasers) à émission verticale en cavité externe [97] et les ECDLs (External-Cavity Diode Lasers) qui sont des diodes lasers à cavité externe [4]. Toutes ces sources sont compactes, robustes et présentent des caractéristiques favorables pour le développement d'appareils portables pour l'analyse *in situ* de gaz à l'état de traces [27]. Ce qui renforce d'une part l'intérêt porté à cette fenêtre atmosphérique et d'autre part le développement de nouvelles méthodes de spectroscopie d'absorption à haute sensibilité.

Notons que de nos jours, la source laser est utile dans de nombreux domaines de la vie courante tels que les télécommunications par fibre optique (internet, téléphone, télévision...), le stockage de l'information dans les disques optiques (CD ou DVD), la photocopie ou l'impression laser, les applications médicales, le milieu industriel et militaire, *etc.*

D'autre part, dans mon travail de thèse, l'intérêt est porté uniquement aux sources lasers impliquées dans des systèmes employant la spectroscopie

d'absorption à haute sensibilité pour la détection de traces de gaz dans le domaine de l'infra-rouge et du visible.

Dans le premier chapitre, je présente une sélection de techniques de spectroscopie d'absorption à haute sensibilité basées sur des cavités optiques : la CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) [73], la CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) [74] et leurs techniques dérivées. Ces techniques sont couramment utilisées depuis quelques années pour la détection de gaz à l'état de traces et sont particulièrement développées au sein de l'équipe LAME. Afin de donner au lecteur un aperçu général de chaque technique citée, après une brève historique, je présente les limites de détection atteintes et des références. La théorie et le principe de base de chaque technique sont ensuite développés en détails. L'accent est mis en particulier sur les deux techniques employées dans ce travail de thèse : l'OF-CEAS (Optical-Feedback-CEAS) [68] et la IBB-CEAS (Incoherent Broadband-CEAS) [24, 104]. Enfin, je décris les avantages/désavantages apportés par chaque technique.

Dans le deuxième chapitre, je décris d'abord la mise en place d'un système optique simple et robuste basé sur l'application de la technique IBB-CEAS (Incoherent Broadband-CEAS) en vue de la mesure des concentrations des oxydes d'azote (NO_x). Ce système exploite une diode électroluminescente émettant autour de 643 nm (rouge) et comme détecteur un spectromètre fibré. Puis, je présente les résultats réalisés avec la détection du dioxyde d'azote ainsi que des résultats préliminaires portant sur la détection du trioxyde d'azote. Ensuite, je discute des limitations de la technique IBB-CEAS. Étant donné les résultats encourageants qui ont été rapidement obtenus, ce travail a suscité un intérêt commun des deux équipes (française et tunisienne).

Dans le troisième chapitre, l'intérêt est porté sur une source laser en émergence : le VECSEL en vue de l'utiliser pour la spectroscopie d'absorption à haute sensibilité. Je décris d'abord brièvement la structure de trois sources lasers semiconductrices : DFB, VCSEL, VECSEL afin de mettre en avant les avantages des sources VECSELs. Puis, je décris la mise en place d'un système impliquant un laser VECSEL émettant à $2.3 \mu\text{m}$. Ensuite, je développe les résultats portant sur le balayage monofréquence et large bande obtenu avec cette source (après description de la procédure utilisée). Enfin, je décris des résultats préliminaires portant sur l'injection du même VECSEL dans une cavité optique de finesse modérée employant la technique OF-CEAS.

Dans le quatrième chapitre, j'expose d'abord la mise en place d'un système OF-CEAS basé sur une diode à cavité externe (ECDL) fonctionnant autour

de $1.6\ \mu\text{m}$ en vue de tester la faisabilité de la technique d'une part dans le domaine de l'infra-rouge, d'autre part en présence d'une décharge dans un mélange d'argon et de traces de méthane à basse pression. Puis je décris les spectres OF-CEAS obtenus sans et avec la décharge. Enfin, je développe une discussion sur les résultats observés et la limite de détection atteinte.

Chapitre 1

Techniques d'absorption à haute sensibilité

1.1 Introduction

Depuis des années la spectroscopie basée sur les lasers est considérée comme un moyen performant pour la détection et l'étude des atomes et des molécules. En particulier la spectroscopie d'absorption est largement utilisée pour la quantification précise de la concentration d'atomes et de molécules. Elle est également employée dans la spectroscopie moléculaire, la métrologie des fréquences optiques et les études portant sur l'interaction rayonnement-matière.

Le principe de base repose sur la loi de Beer-Lambert. Considérons la propagation d'un faisceau lumineux monochromatique d'intensité connue dans un milieu homogène isotrope de longueur L . Il s'agit de mesurer l'intensité transmise par un photodétecteur après la traversée de ce milieu. L'absorption est reliée à l'atténuation de la lumière par l'équation (1.1) :

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-\alpha(\nu) L) \quad (1.1)$$

où ν est la fréquence optique considérée (Hz, eV, cm^{-1} , ...), $I_0(\nu)$ et $I(\nu)$ sont respectivement l'intensité incidente et l'intensité transmise et $\alpha(\nu)$, exprimé en cm^{-1} , est le coefficient d'absorption. Ce dernier s'écrit :

$$\alpha(\nu) = N \times \sigma(\nu) = N \times S(T) \phi(\nu - \nu_0) \quad (1.2)$$

où $\sigma(\nu)$ est la section efficace d'absorption (pour une transition entre deux niveaux donnés) exprimée en $\text{cm}^2/\text{molécules}$, N est le nombre de molécules par

cm^3 , $S(T)$ est la force de la raie considérée (absorption totale par molécule) à la température T de l'espèce absorbante présente dans le milieu et $\phi(\nu - \nu_0)$ représente le profil normalisé de la raie considérée, ν_0 étant la fréquence centrale de la raie.

L'équation (1.2) montre que pour une technique d'absorption donnée, il est possible d'utiliser des concentrations élevées d'une espèce pour mesurer des transitions faibles. D'autre part, pour des applications (telle que la détection de traces), où l'objectif est de minimiser la concentration détectable, il faut choisir des transitions intenses.

Le coefficient d'absorption représente l'absorption produite sur un trajet optique d'un centimètre. C'est pour cela qu'il est exprimé en cm^{-1} . En effectuant un développement de Taylor au premier ordre de l'équation (1.1), le coefficient d'absorption minimale détectable $\alpha_{min}(\nu)$ peut être défini comme suit :

$$\alpha_{min}(\nu) = \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{L \times I_0(\nu)} = \frac{\Delta I(\nu)}{L \times I_0(\nu)} \quad (1.3)$$

D'après l'équation (1.3), augmenter la sensibilité équivalent à diminuer $\alpha_{min}(\nu)$ peut être réalisé soit en augmentant la longueur du chemin optique parcourue L soit en diminuant le niveau du bruit de l'intensité détectée $\Delta I(\nu)$.

Nous définissons la limite de détection d'une technique comme la concentration minimale (notée $n_{min}(\lambda)$) que nous pouvons mesurer. D'après l'équation (1.2), $n_{min}(\lambda)$ s'écrit :

$$n_{min}(\lambda) = \frac{\alpha_{min}}{\sigma(\lambda)} \quad (1.4)$$

Différentes sources de bruit peuvent contribuer au terme $\Delta I(\nu)$ telles que les fluctuations de l'intensité de la source $I_0(\nu)$, les bruits électroniques du détecteur, le bruit de numérisation du signal. Des franges d'interférence sont souvent également présentes sur un spectre d'absorption, dues à la formation de cavités parasites le long du parcours optique. Plusieurs procédés sont employés pour diminuer le bruit sur la mesure : spectroscopie de modulation de la fréquence, l'absorption différentielle, *etc.*

En général, les techniques d'absorption conventionnelles utilisent des sources lumineuses large bande (spectre contient plusieurs fréquences). Le principe de superposition [54] implique que chaque fréquence du spectre de la source peut être considérée indépendante. L'équation (1.1) est valable pour chacune de ces fréquences. Ainsi, après la traversée du milieu considéré, l'intensité totale résulte de la somme des intensités associées à chaque fréquence. Le spectre d'absorption est obtenu soit en utilisant un élément dispersif (réseau

ou prisme) soit par la spectroscopie par transformée de Fourier. Ces techniques sont dites multiplexes puisqu'elles permettent la détection d'une large gamme de fréquences en même temps. Les spectromètres typiques utilisant des sources de lumière incohérentes présentent un coefficient d'absorption minimale détectable variant entre 10^{-4} cm^{-1} à 10^{-5} cm^{-1} pour une longueur de la cellule variant entre 10 cm à 100 cm [43].

Pour augmenter la longueur du chemin optique, plusieurs techniques se sont développées. Initialement sont apparues les cellules multi-passage : cellule de White [110] et cellule d'Herriott [38]. Les cellules multi-passage permettent une longueur du chemin optique égale à une centaine de fois la longueur physique de la cellule, pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres. Combinés à des cellules multi-passage, les spectromètres à transformée de Fourier infrarouge peuvent atteindre un coefficient d'absorption minimale détectable de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1} [8]. Puis sont apparues les cavités résonantes grâce au développement des miroirs diélectriques de haute réflectivité (99.99%). Par rapport aux cellules multi-passage, les cavités résonantes présentent deux importants avantages : des longueurs d'interaction d'une dizaine de kilomètres et un volume d'échantillon réduit.

Dans ce chapitre, nous décrivons deux techniques de spectroscopie d'absorption à haute sensibilité particulièrement développées sein de l'équipe LAME et basées sur l'augmentation du chemin effectif parcouru dans des cavités optiques résonantes de haute finesse : la CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy), la CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) et leurs variantes. La CRDS est basée sur l'observation de la décroissance exponentielle de la lumière piégée dans la cavité et dont le temps caractéristique donne directement les pertes de la cavité incluant l'absorption d'une espèce qui y est placée. Par contre la CEAS consiste à mesurer l'intensité transmise par la cavité, signal directement lié à ses pertes.

Pour plus de détails sur l'historique du développement de ces techniques, le lecteur peut se reporter à [81]. Également pour plus de détails sur les techniques qui seront décrites par la suite, le lecteur peut se reporter à des articles de revue tels que [12, 15, 59, 77].

Notons qu'il y a une autre technique maîtrisée dans l'équipe LAME pour l'étude de transitions moléculaires faibles à haute résolution mais que nous n'allons pas développer dans le manuscrit : l'ICLAS (Intra-Cavity Laser Absorption Spectroscopy) [17]. Cette méthode est basée sur la grande sensibilité d'un laser spectralement large bande aux très faibles absorptions présentes à

l'intérieur d'une cavité laser. L'ICLAS a été étendue spectralement à la gamme (1.0-1.1) μm grâce à l'utilisation d'un laser VECSEL [29]. Le coefficient d'absorption minimale détectable est de l'ordre de 10^{-9} cm^{-1} pour des temps de mesures de quelques secondes.

1.2 CRDS

1.2.1 Bref historique

En 1962, Kastler suggère l'utilisation d'une cavité Fabry-Perot pour mesurer l'absorption et l'émission atomique [48]. Mais il a fallu attendre le début des années 80 pour que les idées commencent à converger vers ce sens. En effet, en 1980, Herblin *et al* mesurent la réflectivité des miroirs d'une cavité optique par une méthode de décalage de phase [37]. Puis en 1984, Anderson *et al* établissent une relation entre la constante de temps caractéristique de la décroissance exponentielle de l'intensité transmise par une cavité résonante aux pertes des miroirs. Ils déduisent ainsi la réflectivité des miroirs [6]. Ensuite en 1988, O'Keefe et Deacon démontrent expérimentalement que la décroissance exponentielle d'une cavité résonante peut être utilisée non seulement pour mesurer les pertes des miroirs mais aussi pour mesurer l'absorption par les molécules présentes dans la cavité [73]. Avec un laser à impulsions accordable, ils déterminent d'une manière précise le coefficient d'absorption de l'oxygène. Plusieurs études ont suivi toujours en utilisant des lasers à impulsions [65, 87, 88, 98].

En 1996, Lehmann propose l'utilisation de la CRDS avec un laser mono-mode continu impliquant une excitation monomode de la cavité et une amélioration de la sensibilité [53]. Une proposition qui suit par les premières mesures CW-CRDS (Continuous Wave-Cavity Ring Down Spectroscopy) réalisées par Romanini *et al* [89, 91]. Différents autres schémas ont été employés dans la suite avec les lasers continus pour optimiser l'injection de la cavité tels que la Cavity-locked ring-down spectroscopy [78] et l'OF-CRDS (Optical-Feedback CRDS) [67]. D'une manière générale, la CRDS a été employée sur une large région spectrale (allant de l'UV à l'IR) pour diverses applications : la caractérisation spectroscopique fondamentale de transitions faibles [65, 82, 87, 88], la détection de traces [61, 98], la détection de radicaux dans les flammes [61], *etc.*

Nous signalons que des rappels sur les propriétés d'une cavité optique sont donnés dans l'annexe A. Pour plus de détails, le lecteur peut également se reporter à d'autres ouvrages [14, 63, 99, 113].

1.2.2 Principe de base

Un dispositif CRDS typique (figure (1.1)) est constitué par une source laser à impulsions, une cavité optique de haute finesse (de longueur L) et un système de détection. La notion de finesse d'une cavité optique est introduite dans l'annexe A (équation (A.24)). En rappel, plus les miroirs de la cavité sont réfléchissants, plus la finesse est élevée.

Dans le visible, les lasers à colorants sont employés. Si la durée de l'impulsion laser est petite par rapport au temps d'aller retour dans la cavité ($= 2L/c = (10 - 20)$ ns), il n'y a pas d'interférence de la lumière avec elle même dans la cavité. Une fraction stable de l'impulsion laser (de l'ordre de 10^{-5}) est injectée dans la cavité à travers le miroir d'entrée alors que le reste est réfléchi. Pour une impulsion d'énergie (typique) 1 mJ, cette fraction correspond à 3×10^{10} photons.

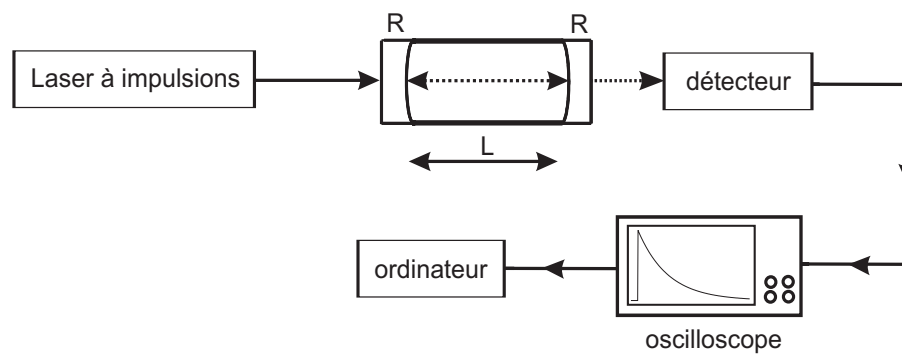


FIG. 1.1 – Dispositif CRDS avec un laser à impulsions. R coefficient de réflexion des miroirs de la cavité de haute finesse de longueur L .

La fraction de l'impulsion laser se retrouvant piégée dans la cavité va se réfléchir alternativement sur chaque miroir en perdant à chaque réflexion une partie de son énergie. Le profil temporel du signal transmis observé est alors formé par une succession d'impulsions dont l'intensité décroît graduellement (figure (1.2)). Par ailleurs, le spectre de l'impulsion laser se décompose sur plusieurs modes de résonance de la cavité.

Considérons une cavité formée par deux miroirs identiques (ayant un même coefficient de réflexion R) et une lumière incidente d'intensité I_0 , la première fraction de la lumière d'intensité I_1 s'écrit :

$$I_1 = T^2 \exp(-\alpha L) I_0 \quad (1.5)$$

où T est le coefficient de transmission des miroirs, α est le coefficient d'ab-

sorption de l'espèce absorbante. Après chaque aller retour dans la cavité, l'intensité détectée sera diminuée d'un facteur $R^2 \exp(-2\alpha L)$. Ainsi, après n allers retours, l'intensité détectée s'écrit :

$$I_n = [R \exp(-\alpha L)]^{2n} I_1 = I_1 \exp(-2n(-\ln R + \alpha L)) \quad (1.6)$$

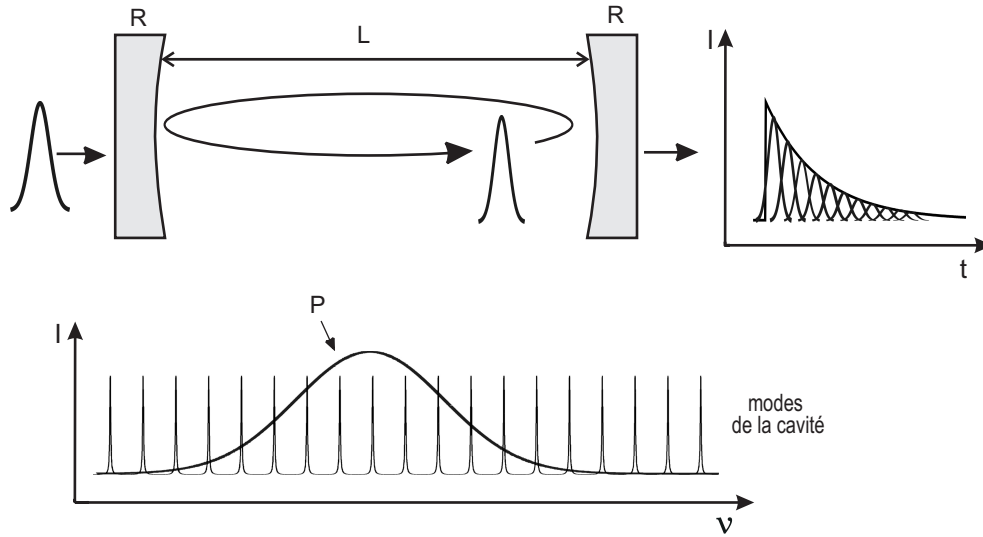


FIG. 1.2 – Profil temporel de la transmission d'une impulsion laser après plusieurs aller-retours dans une cavité optique de haute finesse. P est le profil spectral de l'impulsion laser qui s'étend sur le peigne des modes de la cavité.

Le coefficient de réflexion étant proche de l'unité, $\ln R$ peut être approximé par $-(1 - R)$. La variable discrète n peut être changée en une variable temporelle continue, $t = 2nL/c$ correspondant au temps parcouru par la lumière pendant un trajet de longueur $2nL$. Ce qui donne :

$$I(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.7)$$

où τ est :

$$\tau = \frac{L}{c[(1 - R) + \alpha L]} \quad (1.8)$$

avec c la célérité de la lumière dans le vide, τ représente le temps caractéristique de la décroissance exponentielle de la radiation lumineuse dans la cavité. Il correspond à la durée au bout de laquelle l'intensité initiale I_1 est divisée par e . Ce temps, dit temps de déclin ou temps de ring down, représente la durée moyenne de piégeage de l'énergie lumineuse dans le résonateur. Sa

mesure est le principe de base de la CRDS.

Pour mieux comprendre le sens physique illustré par l'équation (1.8), une autre représentation de cette équation est donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{(1 - R) + \alpha L}{L/c} \quad (1.9)$$

où $1/\tau$ représente les pertes totales dans la cavité par unité de temps (égale à L/c si nous prenons le cas d'un passage). Les termes $(1 - R)$ et αL représentent respectivement les pertes à la surface des miroirs (transmission, diffraction, diffusion) et celles dues à l'absorption du gaz présent dans la cavité (toujours pour un passage).

Ainsi, une mesure du temps de déclin permet la détermination du coefficient d'absorption moléculaire en fonction de la fréquence (ν) :

$$\alpha = \frac{1}{c\tau} - \frac{(1 - R)}{L} \quad (1.10)$$

Si la molécule placée dans la cavité présente des raies d'absorption bien isolées (telle que la molécule CH_4 , molécule considérée dans le quatrième chapitre) alors ces raies apparaissent sur une ligne de base horizontale presque constante en fonction de la fréquence correspondant au terme $(1 - R)/L$ ($R(\nu) \simeq \text{constante}$). Par contre si la molécule ciblée présente un spectre d'absorption dense (structuré ou pas structuré) où nous ne pouvons pas distinguer des raies d'absorption individuelles (tels que les radicaux NO_2 et NO_3 étudiés dans le deuxième chapitre) alors il est nécessaire de faire une mesure indépendante de la ligne de base obtenue avec une cavité vide.

La longueur effective parcourue par la lumière notée L_{eff} est égale à $L_{eff} = c\tau$. Par exemple pour une cavité vide de longueur un mètre et un coefficient de réflectivité élevé $R=0.9999$, τ vaut $33 \mu\text{s}$. Ce qui correspond à une longueur effective parcourue $L_{eff} = c\tau = 10 \text{ km}$. Pour des faibles signaux, $\delta\tau/\tau = \delta\alpha/\alpha$. Alors la limite de détection peut être directement déduite de la mesure du bruit sur la valeur du temps de déclin, $\delta\alpha_{bruit} = \delta\tau_{bruit}/\tau L_{eff}$.

Ainsi les relations de base pour la CRDS ont été démontrées à travers une approche simple impliquant une impulsion laser dont le temps de cohérence est inférieur au temps d'aller retour dans la cavité.

La CRDS avec les lasers à impulsions présente une simplicité d'injection de la cavité optique. De plus la technique est insensible aux fluctuations d'intensité de l'impulsion laser qui est une source de bruit importante dans les méthodes de mesures d'absorption directe. Pour les lasers à colorant, ces fluctuations sont

typiquement de l'ordre de 10%. Par ailleurs ces lasers permettent de couvrir une plage spectrale importante pouvant aller du visible à l'ultra-violet proche en utilisant les cristaux doubleurs. Les systèmes employés sont robustes et insensibles aux vibrations. Typiquement, le coefficient d'absorption minimale détectable atteint varie entre 10^{-6} cm^{-1} et 10^{-10} cm^{-1} .

Cependant la CRDS avec les lasers à impulsions présente plusieurs inconvénients dus à la largeur du spectre de l'impulsion laser et à la mauvaise qualité du profil spatial de son faisceau. En effet, le spectre de l'impulsion laser se décompose sur plusieurs modes longitudinaux (figure (1.2)) et sur plusieurs modes transverses d'ordre supérieur induisant un écartement du profil de la décroissance du champ intracavité par rapport à une exponentielle parfaite. Ce qui représente une limitation de la CRDS avec les lasers à impulsions [39] qui n'est plus présente quand un mode de résonance de la cavité est excité avec un laser monofréquence à émission continue. Dans ce cas, une nouvelle technique est à considérer : la CW-CRDS.

Notons que la largeur spectrale de l'impulsion laser doit être inférieure à celle de l'espèce ciblée pour pouvoir détecter son absorption.

1.2.3 modèle continu

La CW-CRDS consiste à accorder un laser monofréquence à émission continue à un mode de résonance d'une cavité optique de haute finesse. Donc la technique apporte une difficulté en plus par rapport à la CRDS avec les lasers à impulsions car il faut injecter efficacement (pendant un temps suffisant) le spectre fin du laser (par exemple de l'ordre du MHz pour une diode laser telecom) dans le mode encore plus fin de la cavité ($\simeq 10 \text{ kHz}$).

Dans ce paragraphe, nous décrivons uniquement le schéma de la CW-CRDS, développé par Romanini *et al* initialement en 1997 avec un laser à colorant [89] puis avec une source laser à cavité externe [91] et en 2004 avec une diode laser telecom fibrée (type DFB, Distributed Feedback) [67]. Ce schéma est caractérisé par sa simplicité par rapport à d'autres schémas qui ont été introduits par la suite, tels que [35, 36, 78].

Le principe est illustré par la figure (1.3). La cavité considérée est linéaire, formée par deux miroirs de haute réflectivité. L'injection de la cavité est obtenue simplement par un passage à la résonance, sans asservissement en fréquence. La longueur de la cavité est modulée en appliquant une tension électrique sur un piézoélectrique qui porte l'un de ses miroirs. Nous pouvons observer l'intensité transmise par la cavité qui est acquise par une photodiode.

Grâce à la modulation considérée et à la présence d'une source à émission continue et monofréquence, nous pouvons observer défilé les modes $TEM_{m,n}$ de la cavité. Cela permet d'effectuer avec précision un alignement optique pour atteindre l'accord spatial entre le laser et un mode TEM_{00} de la cavité.

Le signal produit est envoyé dans un circuit détecteur de seuil. Quand la fréquence du laser (fixée) coïncide avec celle de la résonance et le champ intracavité atteint une valeur seuil, le circuit interrompt alors rapidement ($\simeq <1\mu s$) le modulateur acousto-optique qui normalement dévie le faisceau vers l'entrée de la cavité. Ainsi le modulateur joue le rôle d'un interrupteur.

Un signal de déclin peut être enregistré avec un signal sur bruit élevé. En effet, la valeur de l'intensité transmise peut théoriquement s'approcher de celle de l'intensité incidente. A la fin de l'enregistrement, le modulateur renvoie le faisceau laser dans sa position initiale jusqu'à une nouvelle injection de cavité. Le signal de transmission de la cavité est numérisé et traité par logiciel.

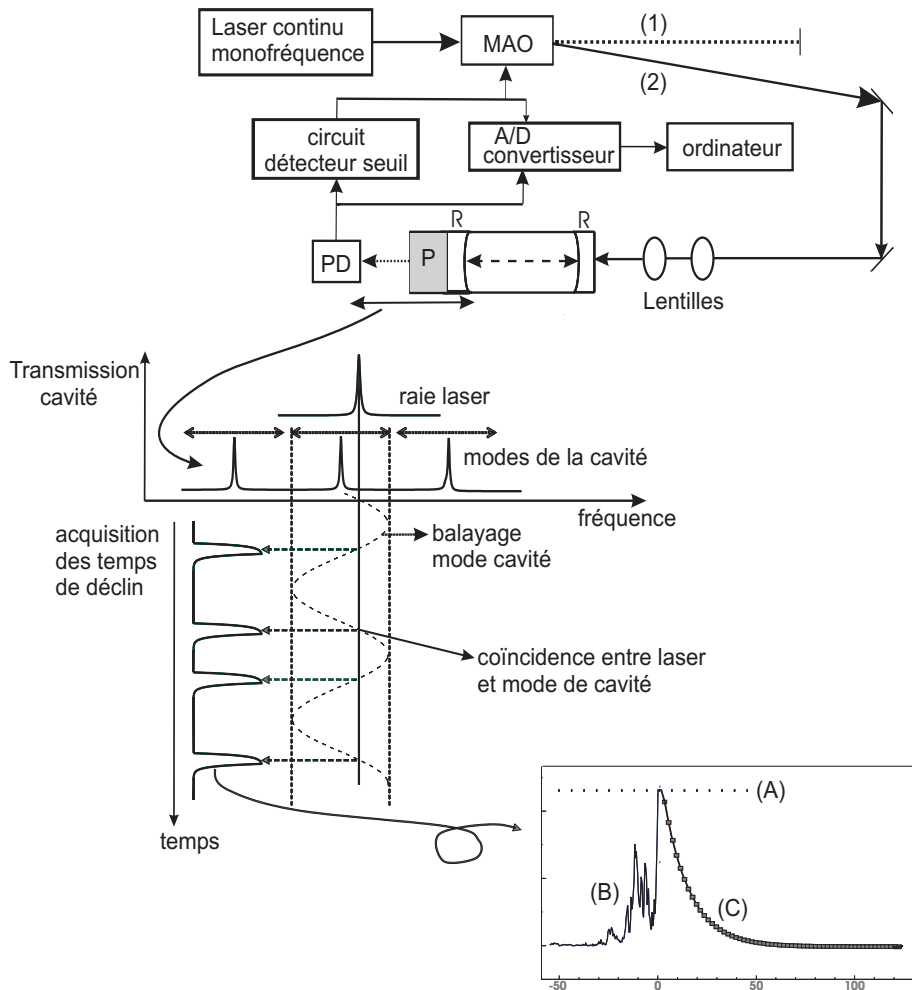


FIG. 1.3 – Principe de la CW-CRDS : injection par passage en résonance développé par Romanini *et al* [90]. Une modulation de la longueur de la cavité est obtenue en appliquant une tension sur le piézoélectrique noté P sur lequel est monté un des miroirs de la cavité. L'accord spatial entre le laser monofréquence continu et le mode de résonance est obtenu par l'optique adéquate (ici deux lentilles). R coefficient de réflexion des miroirs de la cavité, PD photodiode, A/D convertisseur analogique numérique. Dans la position (2), le modulateur acousto-optique noté MAO est en marche : une fraction importante du faisceau laser (80 %) est envoyé vers la cavité. A la résonance (coïncidence entre la fréquence du laser (fixée) et celle du mode de la cavité), le champ intracavité atteint une valeur seuil notée (A). Le circuit détecteur seuil interrompt alors rapidement le MAO (position (1)) : toute la lumière laser passe sans déflexion. (C) décroissance exponentielle de la radiation lumineuse dans la cavité. Une acquisition d'un temps de ring down est possible. (B) bruit de phase du laser avant coupure de l'injection de la cavité.

La durée de la mesure peut être inférieure à la seconde en moyennant une centaine de temps de ring down. La mesure du temps de ring down n'est pas affectée par le bruit d'amplitude qui dérive de la conversion du bruit de phase du laser (dû à sa largeur plus élevée par rapport à celle du mode de la cavité) par la cavité.

Typiquement la CW-CRDS permet une dynamique de détection couvrant 3 à 4 ordres de grandeur (variant de 10^{-5} cm^{-1} à 10^{-9} cm^{-1}) mais des coefficients d'absorption minimales détectables inférieurs peuvent être également atteints. A titre d'exemple, un coefficient d'absorption minimale détectable de l'ordre de $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ [46] a été obtenu en moyennant 30000 événements ring down par point du spectre d'absorption.

Le taux de répétition des temps de déclin est limité par la fréquence de modulation de la cavité ($> 100 \text{ Hz}$) en CW-CRDS alors que dans la CRDS avec les lasers à impulsions il dépend du laser utilisé (souvent $\simeq 10 \text{ Hz}$ seulement).

La reproductibilité des valeurs des temps de ring down d'un coup à un autre est de l'ordre de 0.1% en CW-CRDS et de l'ordre de 1% avec les systèmes employant la CRDS avec les lasers à impulsions. Cette différence est directement liée à la stabilité de la source laser. En effet, dans la CW-CRDS, le laser est stable spectralement et spatialement alors qu'un laser à impulsions présente des fluctuations de la distribution spectrale ainsi que des fluctuations spatiales. Donc d'un coup à un autre, ce ne sont pas les mêmes modes transverses et longitudinaux qui sont excités induisant des valeurs différentes de temps de déclin.

La largeur spectrale étant déterminée généralement par la largeur du laser. La CW-CRDS permet un gain en résolution spectrale par rapport à la CRDS avec les lasers à impulsions. Dans le premier cas, elle est de l'ordre du MHz (pour une diode type DFB) et dans le deuxième cas elle est de l'ordre du GHz. Ainsi, elle est plus appropriée pour la détection atmosphérique de gaz à l'état de traces.

De plus, l'utilisation des diodes lasers dans la CW-CRDS permet une forte réduction de la taille du système optique et de son coût.

Les diodes lasers sont caractérisées par leur compacité et leur faible consommation en puissance, ce qui permet le développement d'instruments portables.

Cependant, un désavantage de la CW-CRDS est la disponibilité limitée des sources lasers, surtout des diodes lasers dans certaines régions spectrales et qui par ailleurs permettent une gamme de balayage limitée.

1.3 CEAS

Dans un effort de simplification par rapport au schéma expérimental encore relativement compliqué de la CW-CRDS, la CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) a été développée. En effet, la CEAS implique un alignement optique plus simple, une plus faible vitesse de l'électronique associée et elle ne nécessite pas un modulateur acousto-optique. Combinée à des diodes lasers, la CEAS représente un potentiel fort pour le développement de systèmes portables, robustes, à faible coût pour l'analyse *in situ* de gaz à l'état de traces.

La CEAS mesure l'intensité transmise d'une cavité optique de haute finesse. Cette intensité est fortement affectée par la présence d'une espèce absorbante présente dans la cavité (figure (1.4)).

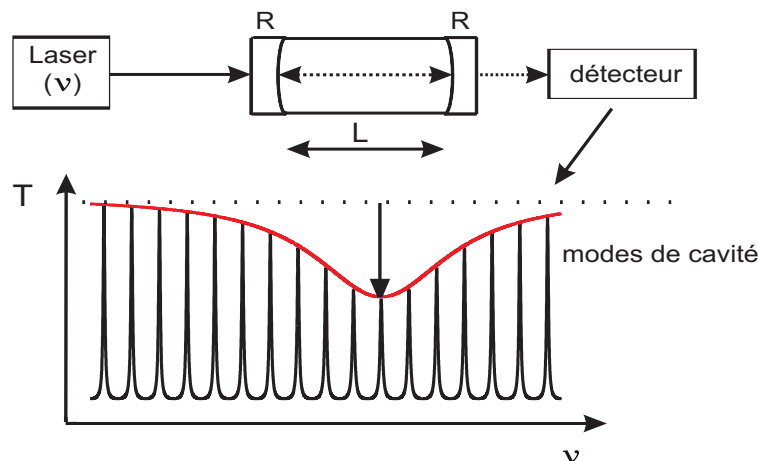


FIG. 1.4 – Principe de la CEAS. Un détecteur acquiert le signal de transmission (notée T) d'une cavité optique de haute finesse. Le signal est affecté par l'absorption (montrée par une flèche) d'une espèce présente dans la cavité.

Comme dans la CW-CRDS, la majeure difficulté dans la CEAS réside dans l'injection de la lumière du laser dans les modes de la cavité de plus faible largeur (de l'ordre du kHz). Il est donc primordial d'optimiser l'injection de la cavité, ce qui demande des solutions différentes selon les caractéristiques de la source laser. De plus la stabilité des signaux de transmission dépend de la source laser contrairement à la CRDS où le temps de déclin est en principe indépendant du bruit de la source. En effet, au passage en résonance le signal de la transmission de la cavité est souvent affecté par un niveau large de bruit déterminé par le filtrage en fréquence de la cavité qui convertit les fluctuations de la fréquence du laser en fluctuations d'amplitude [66].

Différentes approches CEAS ont été proposées. Comme par exemple la technique ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy) [74] qui consiste en un balayage rapide de la fréquence du laser à travers les modes successifs de la cavité. Le signal de transmission de la cavité est enregistré avec un photodétecteur lent. Plus exactement, c'est la transmission intégrée de chaque mode de la cavité qui est mesurée et non pas le pic de transmission.

Cette technique s'affranchit de la nécessité d'accorder le laser au mode TEM_{00} de la cavité. Ce qui représente une simplification mais en même temps implique une excitation non uniforme des modes transverses de la cavité et l'apparition d'une structure dans le signal de transmission. Du fait d'une part des fluctuations de la fréquence du laser qui donnent des fluctuations en intensité sur la transmission par des modes fins et d'autre part de la faible intensité des signaux transmis, le signal sur bruit obtenu est mauvais. C'est pourquoi, il est nécessaire de moyennner plusieurs spectres de transmission pour arriver à un spectre suffisamment lisse (bruit sur le spectre de transmission de la cavité de l'ordre de 1%). En choisissant une géométrie non confocale de la cavité et en modulant aussi la longueur de la cavité, il est possible d'exciter un quasi-continuum de modes transverses. En moyennnant plusieurs spectres la structure résiduelle est détruite. Un coefficient d'absorption minimale détectable de $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}/\sqrt{Hz}$ a été obtenu par exemple par [83].

Une autre variante de l'ICOS est apparue sous le nom d'off-axis-ICOS, un alignement optique est réalisé en dehors de l'axe de la cavité. L'alignement est similaire à celui d'une cellule Herriot [38] avec des miroirs sphériques présentant un astigmatisme. Par un choix judicieux de la longueur de la cavité et des rayons de courbure des miroirs, le faisceau laser suit la même trajectoire (figure de Lissajous) au cours de ses allers-retours dans la cavité, tout en restant en dehors de l'axe de la cavité. Les modes sont dégénérés en groupes uniformément espacés [55]. Ainsi, le laser entre en résonance successivement avec ces groupes de modes dégénérés [9, 80]. Les pertes au niveau des miroirs sont constantes au niveau du balayage et un signal uniforme en transmission de cavité est obtenu. Un coefficient d'absorption minimale détectable de $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}/\sqrt{Hz}$ a été atteint par [9]. Cependant cette technique nécessite un ajustement particulier de la longueur de la cavité et des miroirs de grande taille (2 pouces). De plus, le signal en transmission de cavité reste relativement faible.

Une autre approche robuste et performante de la CEAS est basée sur un asservissement optique de la fréquence du laser à celle des modes TEM_{00} de

la cavité. Les maximums des pics de transmission sont alors mesurés. Cette technique, baptisée OF-CEAS (Optical-Feedback-CEAS), a été développée par J. Morville [63] et D. Romanini. En 2001, elle a fait l'objet d'un brevet [64]. Par rapport à la technique ICOS, l'OF-CEAS permet une intensité du signal transmis plus élevée et une élimination totale des fluctuations de l'intensité et du bruit associé à la largeur de la raie laser.

Par ailleurs, il existe une autre technique robuste de la CEAS : la Mode-Locked-CEAS (ML-CEAS) [31, 62]. Il s'agit de coupler un laser à blocage de modes (ou encore communément appelé un laser femtosecondes ; son spectre large bande est formé par un nombre élevé de modes longitudinaux) à une cavité optique haute finesse. En ajustant la longueur de la cavité (un des miroirs de la cavité est monté sur un disque piézoélectrique) de manière à ce que son intervalle spectral libre soit égal au taux de répétition du laser, l'injection presque simultanée de tous les modes peut être réalisée. Ainsi un spectre d'absorption de l'espèce cible est obtenu avec une haute résolution, un coefficient d'absorption minimale détectable est de l'ordre de 10^{-9} cm^{-1} avec des temps d'acquisition très rapides (inférieurs à la seconde).

En vue d'une majeure simplification et une réduction de coûts, une alternative est apparue en étendant la CEAS aux sources spectralement large bande incohérentes (spatialement et temporellement) telles que les lampes à arc [24, 106] ou les diodes électroluminescentes [10, 30, 104]. En effet, la cohérence de la source n'est pas une condition nécessaire pour l'accroissement du chemin effectif parcouru dans la cavité [55]. Cette technique est baptisée IBB-CEAS (Incoherent Broad Band-CEAS).

Dans mon travail de thèse, j'ai développé les deux techniques : l'OF-CEAS et la IBB-CEAS. C'est pourquoi, je décrirai par la suite du chapitre uniquement ces deux variantes de la CEAS.

1.3.1 Principe de la CEAS

Le principe de la CEAS consiste à mesurer l'intensité transmise par une cavité optique de haute finesse. Cette intensité est égale au module au carré du champ transmis par la cavité. Une hypothèse consiste à considérer que la radiation incidente est accordée aux modes TEM_{00} de la cavité. Dans ces conditions, le profil transverse du faisceau est stationnaire et par conséquent sa propagation peut être considérée le long de l'axe de la cavité. Le champ à la sortie du résonateur (équation (1.11)) s'obtient en additionnant tous les champs ayant fait 1,3,5,...passages dans la cavité.

Pour une cavité de longueur L formée par deux miroirs dont les coefficients en amplitude du champ de réflexion r et de transmission t sont identiques, le champ transmis s'écrit comme suit :

$$E_{trans}(\omega) = E_0(\omega) t^2 \exp\left(-\frac{i\phi(\omega) + \alpha(\omega)L}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} r^{2n} \exp(-i\phi(\omega) - \alpha(\omega)L)^n \quad (1.11)$$

où $E_{trans}(\omega)$, $E_0(\omega)$ sont respectivement le champ transmis et le champ incident du faisceau laser, ω la pulsation optique, n un nombre entier, α est le coefficient d'absorption de l'espèce présente dans la cavité et $\phi(\omega)$ représente le déphasage du champ après un aller-retour dans la cavité, donné par l'équation (1.12).

$$\phi(\omega) = 2Lk(\omega) = \frac{2\omega L}{c} \quad (1.12)$$

où c est la vitesse de la lumière, k la norme du vecteur d'onde. Notons que pour simplifier l'apparence de l'équation (1.11), la dépendance des coefficients en amplitude du champ de réflexion r et de transmission t en fonction de la pulsation optique n'est pas montrée.

L'intensité transmise $I_{trans}(\omega)$ par la cavité est égale au module au carré de $E_{trans}(\omega)$ (équation (1.11)) :

$$I_{trans}(\omega) = I_0(\omega) \frac{T^2 \exp(-\alpha(\omega)L)}{(1 - R_{eff}(\omega))^2} F_{Airy}(\omega) \quad (1.13)$$

où $I_0(\omega) = |E_0(\omega)|^2$ l'intensité incidente, $T = |t|^2$ le coefficient en intensité de transmission, $R_{eff}(\omega) = R(\omega) \exp(-\alpha(\omega)L)$, R_{eff} réflectivité effective avec $R = |r|^2$ le coefficient en intensité de réflexion et F_{Airy} la fonction d'Airy donnée par :

$$1/F_{airy}(\omega) = 1 + \frac{4R_{eff}(\omega) \sin^2(\phi(\omega)/2)}{(1 - R_{eff}(\omega))^2} \quad (1.14)$$

Le rapport $I_{trans}(\omega)/I_0(\omega)$ définit la fonction de transfert de la cavité $T_c(\omega)$. Sur un maximum d'un mode, la fonction d'Airy (équation (1.14)) est maximale ($\sin^2(\phi(\omega_m)/2) = 0$) et vaut 1. Pour des absorptions faibles ($\alpha L \ll 1$), un développement limité au premier degré de $T_c(\omega_m)$ en α donne :

$$T_c \simeq \frac{T^2}{(1 - R)^2} \left(1 + \alpha L \frac{R + 1}{R - 1} + o(\alpha^2)\right) \quad (1.15)$$

Pour un coefficient de réflectivité élevé ($R \simeq 1$) et en négligeant des pertes par diffraction ou par diffusion sur les miroirs ($T \simeq 1 - R$), l'équation (1.15)

devient :

$$T_c = 1 - \frac{2F}{\pi} \alpha L \quad (1.16)$$

où F la finesse de la cavité (équation (A.24)). La longueur effective parcourue est $L_{eff} = 2F L/\pi$. L'effet d'une absorption intracavité apparaît alors augmenté d'un facteur proche de la finesse de la cavité ($2F/\pi$). Notons que si l'absorption est nulle, le maximum de T_c vaut 1.

L'équation (1.16) montre que la finesse de la cavité doit être connue pour une calibration de l'échelle d'absorption. En effet, contrairement à la CRDS, la CEAS n'est pas auto-calibrée. Cette calibration est réalisée soit en calibrant les systèmes employés avec un échantillon de concentration connue soit en utilisant la CRDS de temps en temps pour prendre des mesures absolues des pertes de la cavité, et donc en déterminer F .

1.3.2 Technique OF-CEAS

Du principe au dispositif expérimental

Le principe de la technique OF-CEAS consiste à réinjecter dans une source laser (faible temps de cohérence, dispersion fréquentielle variant entre 1 et 10 MHz) une partie du champ constructif d'une cavité optique de haute finesse à chaque fois qu'il y a coïncidence entre la fréquence du laser (lors de son balayage) et celle d'un mode TEM_{00} de la cavité.

La rétroaction optique, notée OF (Optical-Feedback), est possible par exemple grâce à l'emploi d'une géométrie particulière de la cavité (trois miroirs de haute réflectivité disposés en V, voir figure (1.5)). En effet, cette configuration permet d'éviter le retour vers le laser de la réflexion directe par le miroir d'entrée de la cavité. Une telle rétroaction optique causerait une grande perturbation dans le spectre d'émission du laser. La cavité comporte deux bras d'injection L_1 et L_2 sensiblement égaux formant un angle entre eux.

Afin de garantir un bon fonctionnement d'un système OF-CEAS, nous devons contrôler deux importants paramètres : le niveau et la phase de la rétroaction optique (point qui sera discuté en détails par la suite).

Par ailleurs, nous notons que la technique OF-CEAS est efficace même si nous ne réalisons pas un accord spatial parfait entre le mode du laser et celui du mode TEM_{00} de la cavité [68]. Il suffit que cet accord soit meilleur avec les modes TEM_{00} qu'avec les autres modes d'ordre supérieur de la cavité. Cela est en pratique toujours la situation si le laser est focalisé au waist (introduit dans l'annexe A, équation (A.8)) de la cavité et bien aligné sur son axe. Ensuite,

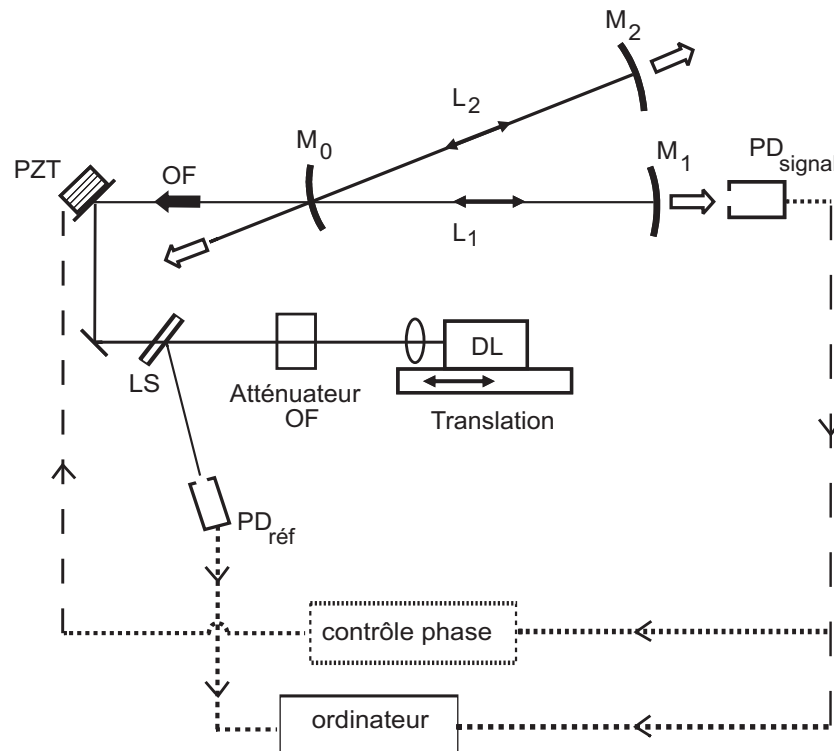


FIG. 1.5 – Schéma expérimental pour l’OF-CEAS. Deux photodiodes sont utilisées : $PD_{\text{réf}}$ pour l’enregistrement de la puissance incidente de la diode laser (DL) et PD_{signal} pour l’acquisition du signal de transmission de la cavité formée par trois miroirs de haute réflectivité notés M_0 , M_1 et M_2 . Les longueurs des deux bras de la cavité sont notées L_1 et L_2 . LS lame séparatrice, PZT membrane piézoélectrique. OF (Optical-Feedback) est le champ réinjecté dans la diode laser.

étant donné que nous pouvons fixer le niveau de la rétroaction optique de manière à ce que le laser soit asservi sur un mode TEM_{00} sur un intervalle spectral libre, les autres modes n’ont jamais une chance d’être excités.

Dans le cas où la phase et le niveau de la rétroaction optique sont bien réglés, nous obtenons des profils de transmission OF-CEAS lisses et larges montrés sur la figure (1.6). A la résonance, la rétroaction optique induit deux effets. Le premier consiste en un asservissement temporaire (ou encore, un verrouillage) de la fréquence de la diode laser sur celle des modes de la cavité [68, 70] justifiant l’élargissement apparent des modes. Le deuxième effet consiste en un affinement spectral de l’émission laser dont la largeur devient bien inférieure à la largeur des modes de la cavité (\sim kHz). Ainsi, les fluctuations de la fréquence du laser étant réduites, nous avons une injection efficace et complète des modes de résonance, dont les pics peuvent alors être mesurés avec

un bon signal sur bruit. Tout se passe comme si la cavité était injectée par un laser parfaitement monochromatique avec un bruit de phase négligeable. En dehors de la résonance, le système (diode laser+cavité) se comporte comme une diode laser libre.

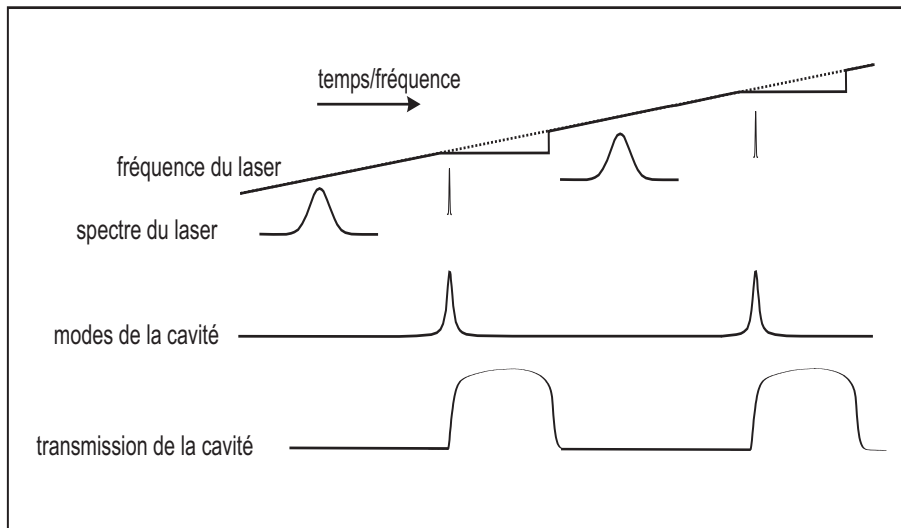


FIG. 1.6 – Effets de la rétroaction optique. A chaque coïncidence entre la fréquence du laser (au cours de son balayage en continu) avec la fréquence d'un mode de la cavité, la raie laser s'affine et la fréquence est verrouillée temporairement sur celle du mode. Ce qui donne lieu à des profils de transmission lisses et larges.

D'une manière générale, un étalon de faible finesse est placé dans un montage OF-CEAS. L'étalon est une lame épaisse à faces parallèles sans traitement réfléchissant. Ainsi, en présence d'un balayage du laser, le signal de l'étalon en transmission ou en réflexion est une sinusoïde en fonction de la fréquence du laser. Lorsque le laser s'arrête de balayer du fait de l'asservissement optique sur un mode TEM_{00} de la cavité, la transmission de l'étalon arrête aussi de changer, donc nous observons un plateau (ou encore, une marche d'escalier, voir figure (1.7)).

Par ailleurs, le signal d'étalon permet de contrôler le comportement mono-fréquence du laser et une évaluation rapide de la largeur de la plage spectrale balayée (en dénombrant le nombre d'intervalles spectrales libres observés).

Un spectre OF-CEAS est échantillonné par les modes de résonance TEM_{00} de la cavité (équidistants en fréquence par $ISL = c/2L \simeq 150$ MHz, pour une cavité d'un mètre de longueur). Typiquement un spectre OF-CEAS, formé par une centaine de modes, est enregistré pendant 0.1 seconde (10 Hz). Ce

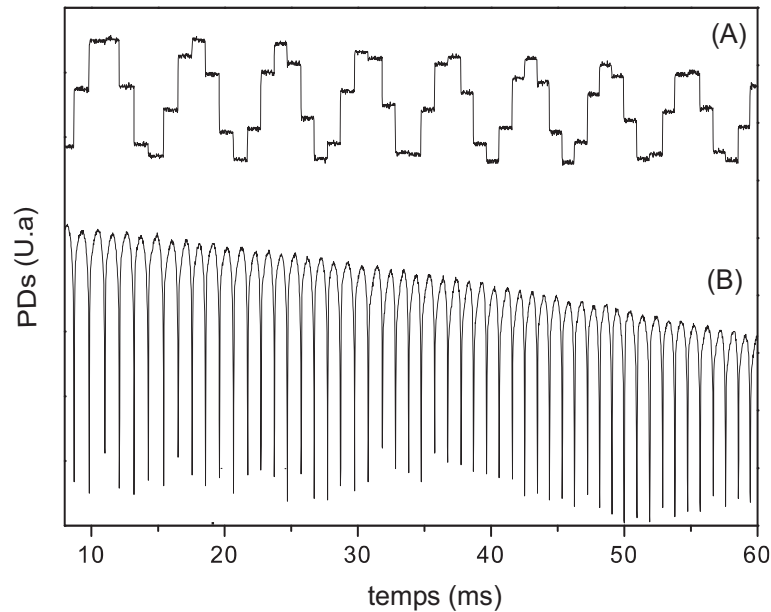


FIG. 1.7 – Signaux des photodiodes (PDs) correspondant à la transmission d’une cavité optique de haute finesse (B) et de l’étalon (A). Lorsque sa phase et son niveau sont bien réglés, la rétroaction optique induit un effet de marche d’escalier sur le signal de l’étalon et une figure de pics de transmission lisses et larges. Ces signaux ont été obtenus avec une diode laser à cavité externe opérant dans le bleu à 410 nm [23].

qui garantit que les modes de la cavité ne bougent pas durant les mesures. L’échelle en fréquence est ainsi définie avec un haut degré de précision. Une gamme spectrale suffisante est balayée pour déterminer la signature spectrale de l’espèce à détecter.

Ajustement d’un système OF-CEAS

Deux importants paramètres que nous devons contrôler pour le bon fonctionnement d’un système OF-CEAS : le niveau et la phase de la rétroaction optique.

L’atténuation du champ réinjecté peut être ajustée par la combinaison d’un polariseur et d’une lame demi-onde ou par celle de deux polariseurs.

L’ajustement de la phase est réalisé par l’analyse de la symétrie des modes transmis de la cavité. Il faut veiller à ce que tous les modes aient la même symétrie au cours du balayage de la fréquence du laser [72]. La figure (1.7) montre une phase optimale pour la rétroaction optique puisque tous les modes ont une même symétrie. Alors que la figure (1.8) montre une situation de phase

non optimale puisque les modes présentent une forme asymétrique.

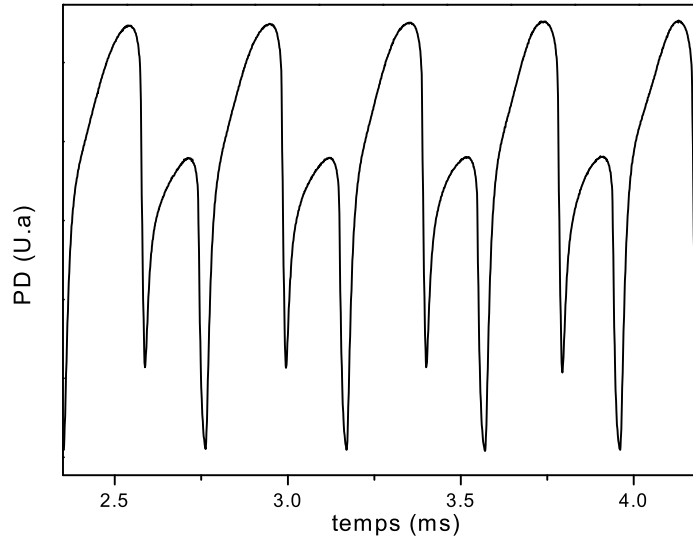


FIG. 1.8 – Signal de modes de transmission d’une cavité optique de haute finesse acquis avec la photodiode PD_{signal} (figure (1.5)). Les modes présentent une forme asymétrique traduisant une phase non optimale du champ réinjecté dans la diode laser. Ce signal a été obtenu avec une diode laser à cavité externe émettant à $1.6 \mu\text{m}$ (diode laser utilisée dans le quatrième chapitre).

Pour un mode n de fréquence $\omega_n = n\pi c/(L_1 + L_2)$, la phase du champ réinjecté ϕ_n s’écrit :

$$\phi_n = \omega_n \frac{2(L_0 + L_1)}{c} = 2\pi n \frac{L_0 + L_1}{L_1 + L_2} \quad (1.17)$$

où L_0 est la distance entre la source laser et le miroir d’entrée de la cavité. L’équation (1.17) montre que la phase réinjectée est différente pour chaque mode excité. Pour que deux modes m et n quelconques aient la même phase, il faut que :

$$\phi_m - \phi_n = 2k\pi \quad (1.18)$$

où k nombre entier. Ce qui donne pour L_0 :

$$L_0 = \frac{k}{N}(L_1 + L_2) - L_1 \quad (1.19)$$

où $N = m - n$ définie comme la période, exprimée en ISL , entre modes

de même phase. D'une manière équivalente pour d'autres valeurs de k ($k \rightarrow k + 1$),

$$L_0 = \frac{k}{N}(L_1 + L_2) + L_2 \quad (1.20)$$

Pour $N = 1$, L_0 est égale à L_2 plus un multiple de la quantité $(L_1 + L_2)$.

Ainsi, tout en observant (sur un oscilloscope par exemple) le signal de transmission de la cavité, l'ajustement grossier de la phase de la rétroaction optique (équivalente au contrôle de la symétrie des modes) est réalisé (en choisissant $k = 1$ par exemple) en égalisant la distance L_0 entre la source laser et le miroir d'entrée de la cavité en V à la longueur du bras L_2 de la cavité. Cet ajustement est obtenu en utilisant une platine de translation sur laquelle est montée la source laser (figure (1.5)). L'ajustement fin de la phase peut se faire par le déplacement d'un des miroirs de renvoi à l'échelle de moins que $\lambda/2$. Cela doit se faire continument pour compenser les dérives thermiques du montage ainsi que les vibrations mécaniques. Un module de contrôle électronique utilise l'information de symétrie des modes contenue dans le signal transmis par la cavité pour contrôler en temps réel la position du miroir de renvoi [69] (monté pour cette raison sur une membrane piézoélectrique).

Pour plus de détails (quantitatifs) sur l'influence de la phase sur les signaux transmis, le lecteur peut se reporter à [63, 68].

Calibration par mesure ring-down des spectres de transmission OF-CEAS

Le pic d'une résonance d'un mode m d'une cavité en V , présentant deux longueurs de bras L_1 et L_2 (figure (1.5)) contenant une espèce absorbante avec un coefficient d'absorption au centre du mode m ($\alpha_m = \alpha(\omega_m)$), s'écrit [68] :

$$T_{cmax}(\alpha_m) = \frac{T^2 \exp(-\alpha_m L_1)}{[1 - R^2 \exp(-\alpha_m(L_1 + L_2))]^2} \quad (1.21)$$

où T et R représentent respectivement la transmission et la réflectivité effective : $T = (T_1 T_2)^{1/2}$ et $R = (R_1)^{1/2} (R_2 R_3)^{1/4}$. L'indice 1 est relatif au miroir d'entrée de la cavité et les indices 2 et 3 sont relatifs aux deux autres miroirs de la cavité.

Les coefficients en amplitude du champ de réflexion et de transmission des différents miroirs sont supposés indépendants de la pulsation optique sur la plage (petite) du balayage du laser. Donc T et R sont supposés constants dans ce qui suit.

Si nous considérons de faibles absorptions ($\alpha L \ll 1$) et des coefficients de réflexion et de transmission des miroirs égaux, l'expression du coefficient d'absorption (d'après l'équation (1.21)) s'écrit [50] :

$$\alpha_m = \frac{1}{L_1 + L_2} \left\{ 2 \ln(R) - \ln\left(1 - \frac{T}{\sqrt{T_{cmax}}}\right) \right\} \quad (1.22)$$

Le pic de transmission de chaque mode $T_{cmax}(\alpha_m)$ correspond au rapport des signaux des photodiodes associés à l'intensité transmise au pic et le signal proportionnel à la puissance incidente du laser. Cette normalisation est nécessaire puisque la puissance du laser change durant son balayage en fréquence. Le signal de transmission de la cavité et le signal de la puissance incidente du laser sont systématiquement enregistrés en temps réel par une carte de numérisation rapide et traités par un logiciel. L'équation (1.22) impliquerait qu'il faut connaître les deux paramètres R et T afin de pouvoir déduire la valeur de α_m pour une valeur mesurée de $T_{cmax}(m)$. Nous allons montrer maintenant que nous pouvons nous affranchir de la mesure de T .

Si nous considérons de faibles absorptions, T_{cmax} est supérieure à 1% donc $T/\sqrt{T_{cmax}} \ll 1$ ($T < 10^{-4}$ pour des miroirs très réfléchissants). L'équation (1.22) s'écrit pour un mode k :

$$\alpha_k \simeq \frac{2}{L_1 + L_2} \ln(R) + \frac{T}{(L_1 + L_2)\sqrt{T_{cmax}(k)}} \quad (1.23)$$

Le premier terme de l'équation (1.23) représente les pertes de la cavité vide ($-\gamma_0/c = 2\ln(R)/(L_1 + L_2)$). Le coefficient total des pertes γ_k , donné par l'équation (1.24), peut être déterminé en ajustant expérimentalement la courbe $\exp(-\gamma_k t)$ par une mesure du temps de déclin du mode k . Cette mesure se fait sur commande du logiciel par une carte électronique (timer). Ainsi le laser est éteint de temps en temps lorsqu'il est en résonance avec un mode de la cavité, bien défini k .

$$\frac{\gamma_k}{c} = \alpha_k - \frac{2}{L_1 + L_2} \ln(R) = \alpha_k + \frac{\gamma_0}{c} \simeq \frac{T}{(L_1 + L_2)\sqrt{T_{cmax}(k)}} \quad (1.24)$$

La mesure de γ_k et de la quantité T_{cmax} permet l'évaluation de $T/(L_1 + L_2)$. Donc pour chaque mode m , le coefficient d'absorption α_m peut être déterminé par :

$$\alpha_m + \gamma_0/c = \frac{(\gamma_k/c)\sqrt{T_{cmax}(k)}}{\sqrt{T_{cmax}(m)}} \quad (1.25)$$

Autrement dit, une mesure du temps de déclin sur un mode k suffit à normaliser tout le spectre OF-CEAS obtenu par balayage laser.

Pour plus de détails sur l'acquisition et le traitement des signaux en OF-CEAS, le lecteur peut se reporter à [92].

Effets de la cavité en V

La figure (1.8) montre qu'un signal de transmission d'un système OF-CEAS présente des intensités différentes des modes correspondant à des durées de vie différentes. Cet effet est directement lié à la géométrie de la cavité en V. Dans ce qui suit, nous considérons une cavité idéale présentant deux bras de même longueur.

Les ondes stationnaires correspondant aux modes de la cavité présentent des noeuds sur les miroirs M_1 et M_2 de la cavité (figure (1.5)). Les modes qui correspondent à un nombre pair d'oscillations du champ et qui possèdent un noeud sur le miroir de repli M_0 sont dits modes pairs. Alors que les modes qui correspondent à un nombre impair d'oscillations du champ et qui présentent un ventre sur le même miroir sont dits modes impairs.

En réalité, cette représentation est simpliste. L'extension (ou la dimension) transverse des modes de la cavité n'étant pas négligeable, nous ne pouvons pas définir une phase bien déterminée de l'onde stationnaire sur le miroir de repli M_0 , mais plutôt nous observons une figure d'interférence.

La figure (1.9) montre une simulation de l'amplitude du champ électrique résultant de l'interférence des deux champs électriques relatifs aux ondes stationnaires provenant de M_1 et M_2 (dont le profil est considéré gaussien). La figure donne une vue en coupe dans le plan de la cavité. En particulier, nous montrons des figures d'interférence qui sont obtenues à partir d'ondes avec un nombre pair (figure (1.9) (A)) et impair (figure (1.9) (B)) de modes. Nous observons que la répartition de l'amplitude du champ diffère pour les deux familles de modes et que les figures d'interférence correspondantes sont décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de période.

Du fait de l'inhomogénéité des pertes des miroirs, une différence des pertes peut être observée pour les deux familles de modes. Par exemple, un grain de poussière qui se trouve sur un ventre du champ pour les modes pairs et sur un noeud pour les modes impairs peut induire des pertes plus importantes dans le premier cas.

Notons que nous pouvons éliminer l'une des deux familles de modes : soit

par le logiciel qui gère la carte d'acquisition, soit en augmentant la distance laser-cavité par une longueur égale à L_2 [68]. Mais la perte d'un facteur 2 en résolution spectrale est particulièrement désavantageuse pour la description des profils de raies d'absorption à basse pression (profils Doppler).

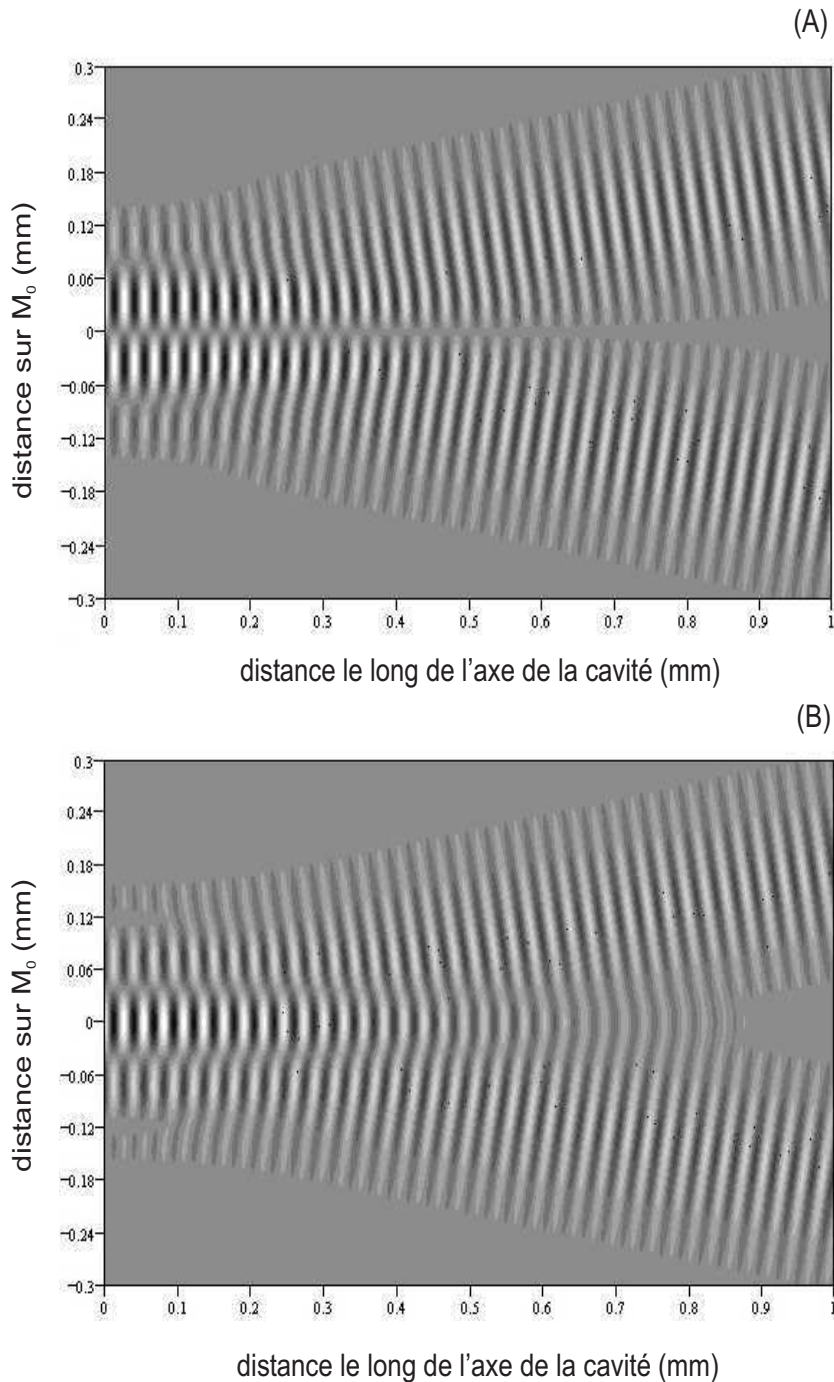


FIG. 1.9 – Simulation de l'amplitude du champ électrique observée sur un miroir de repli M_0 d'une cavité en V, résultant de l'interférence des deux champs électriques relatifs aux ondes stationnaires provenant de M_1 et M_2 . La figure donne une vue en coupe dans le plan de la cavité dont le waïst (équation (A.8)) est égal à $100\ \mu\text{m}$, dans le cas où les deux bras de la cavité sont rigoureusement égaux et entre lesquels il y a un angle égal à 10° . Les couleurs blanche et noire correspondent respectivement à un maximum et à un minimum du champ alors que la couleur grise correspond à un champ nul. Les figures (A) et (B) montrent des figures d'interférence qui sont obtenues respectivement à partir d'ondes avec un nombre pair (200 modes) et impair de modes (201 modes). Notons que la longueur d'onde qui a été utilisée pour réaliser cette simulation est égale à $27\ \mu\text{m}$.

Sur la figure (1.10), nous donnons un exemple d'un spectre d'absorption de méthane expérimental obtenu avec le système OF-CEAS mis en place dans le quatrième chapitre, résultant de la superposition de deux spectres décalés correspondant aux deux familles de modes (pairs et impairs).

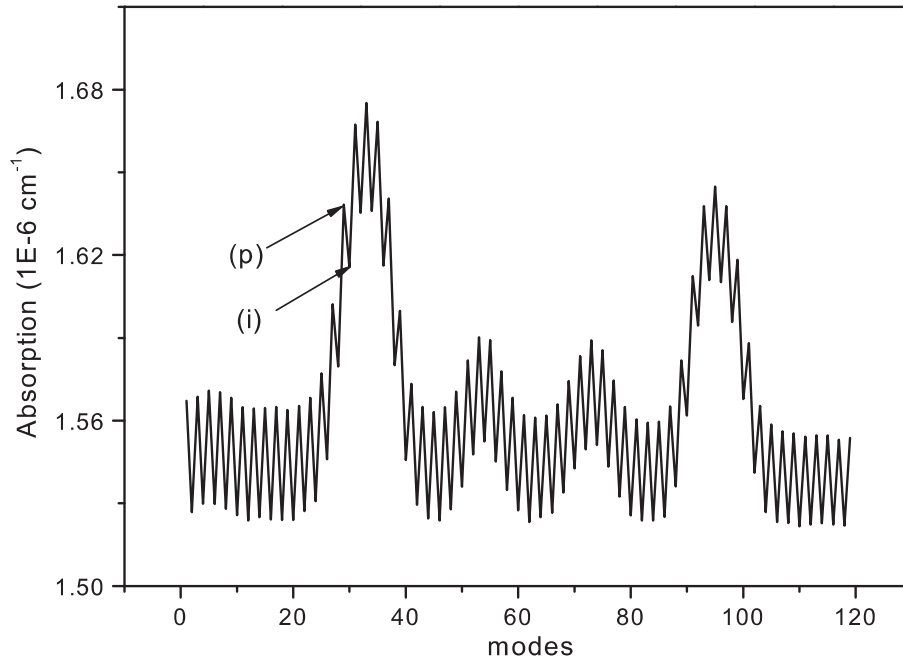


FIG. 1.10 – Exemple d'un spectre d'absorption expérimental de méthane obtenu avec un système OF-CEAS (mis en place dans le quatrième chapitre). Le spectre est formé d'une succession de modes pairs (p) et impairs (i).

En pratique, le logiciel de traitement des données (qui peut être exécuté en temps réel) utilisé permet un ajustement des raies d'absorption des différentes espèces présentes dans la cavité en même temps qu'il ajuste aussi la différence des modes pairs-impairs avec une constante et une pente. Nous donnons un exemple de cet ajustement sur la figure (1.11) [50].

Une autre particularité introduite par la cavité en V en comparaison avec une cavité linéaire consiste en une brisure de la symétrie cylindrique (voir Annexe A). Ce qui implique que la polarisation du champ électrique à l'entrée de la cavité doit être considérée. En effet, pour un même angle d'incidence, suivant que le champ est parallèle ou perpendiculaire au plan de la cavité, la réflectivité du miroir de repli M_0 est modifiée ainsi que la phase à la réflexion. En conséquence, les temps de ring down et les fréquences de résonance sont différentes pour les deux polarisations induisant une levée de dégénérescence des modes de polarisation.

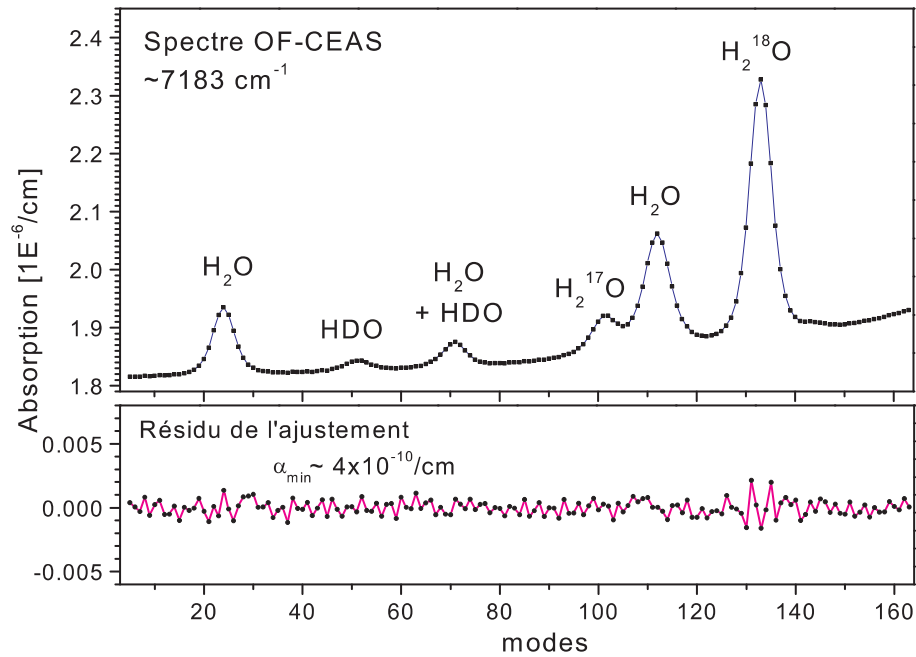


FIG. 1.11 – Exemple d’un ajustement en temps réel (par le logiciel de traitement de données) d’un spectre expérimental OF-CEAS obtenu au bord d’un avion avec un système OF-CEAS pour la mesure des concentrations en stratosphère des rapports isotopiques de la vapeur d’eau vers $1.39 \mu\text{m}$ (7183 cm^{-1}) [50]. Le niveau du bruit sur le résidu de l’ajustement montre un coefficient d’absorption minimale détectable de l’ordre de $4 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$.

Conclusion

La technique OF-CEAS présente un moyen simple et robuste pour asservir la fréquence d’une diode laser à celle des modes TEM_{00} d’une cavité de haute finesse permettant en même temps d’augmenter sa cohérence temporelle. L’OF-CEAS permet une excellente sélectivité de détection grâce à une haute résolution spectrale. La technique est caractérisée par une grande précision, un temps de réponse rapide (inférieur à la seconde) et une haute sensibilité. De plus, les composants optiques nécessaires pour un dispositif OF-CEAS sont réduits à l’essentiel. Toutes ces caractéristiques sont adéquates pour le développement de systèmes compacts et de faible consommation pour la détection de gaz à l’état de traces.

En effet, de tels appareils ont déjà été réalisés, validés et testés. Typiquement, la technique OF-CEAS permet une dynamique de détection couvrant 4 ordres de grandeur (variant de 10^{-5} cm^{-1} à 10^{-9} cm^{-1}). Des coefficients d’absorption minimales détectables de l’ordre de 10^{-10} cm^{-1} peuvent être également

atteints. Ces performances ont été obtenues en laboratoire [23, 68, 70], sur le terrain (détection sensible de gaz émis par un volcan [47]) et à bord d'avions (détection de traces de méthane atmosphériques [92], mesure des concentrations en stratosphère des rapports isotopiques de la vapeur d'eau [50]). En conséquence, la technique a déjà prouvé sa robustesse même dans des environnements hostiles.

En outre, du fait des niveaux élevés de puissance intracavité que nous pouvons atteindre grâce à l'asservissement par la rétroaction optique, il est possible que nous puissions saturer les transitions moléculaires surtout si nous travaillons à basse pression. Cependant, pour la détection de traces nous avons intérêt à travailler à une pression telle que l'élargissement collisionnel des raies est comparable à l'élargissement Doppler. Dans ces conditions, la saturation des transitions même assez intenses est difficile à atteindre même avec des puissances intracavité qui peuvent être de l'ordre de plusieurs watts. D'autre part, pour les applications de spectroscopie, les méthodes comme l'OF-CEAS sont dédiées à l'étude des transitions très faibles pour lesquelles la saturation des transitions n'a pas lieu même à basse pression. Dans le dernier chapitre, nous avons appliqué la méthode OF-CEAS à la mesure de spectres de méthane à basse pression mais nous n'avons pas constaté des effets de saturation, même s'il s'agit de transitions relativement intenses (première harmonique de vibration).

Cependant en comparaison avec la CW-CRDS, l'utilisation de la technique OF-CEAS avec différents lasers continus n'est pas possible tels qu'avec les lasers à colorant ou titane saphir, les diodes Fabry-Perot, *etc.*

Pour l'instant, la technique a montré sa faisabilité uniquement avec les diodes lasers type DFB (Distributed Feedback) [68] et avec les diodes lasers à cavité externe [23, 70]. Son extension à d'autres types de lasers n'est pas évidente. En particulier, pour l'instant, la technique ne marche pas avec les VECSELS (Vertical-External-Cavity Surface-Emitting Laser). Ce dernier point a été montré dans ce travail et il est décrit dans le paragraphe (3.6) du troisième chapitre.

La perspective future est l'extension de la méthode OF-CEAS aux lasers à cascades quantiques, surtout dans la version DFB, qui devraient être suffisamment sensibles à la rétroaction optique mais en même temps suffisamment stables en fréquence même sous l'effet de la rétroaction optique.

1.3.3 IBB-CEAS

La technique IBB-CEAS consiste à enregistrer l'intensité transmise d'une cavité optique injectée par une source incohérente (spatialement et temporellement) spectralement large bande. Par exemple pour les diodes électroluminescentes notées LEDs (Light Emitting Diode), la largeur spectrale est de quelques dizaines de nanomètres.

Pour ce type de sources, nous pouvons écrire l'intensité transmise sur un intervalle spectral libre de la cavité (noté ISL) comme une intégrale de la fonction de transfert T_c (équation (1.13)) sur cet intervalle multipliée par la densité de puissance de la source. Cette dernière est considérée comme constante sur cet intervalle, sur lequel, nous supposons également que les paramètres T , R et α sont pratiquement constants [104]. Ainsi, le calcul analytique de la transmission de la cavité à basse résolution est obtenu en intégrant la fonction d'Airy (équation (1.14)) sur un ISL , que nous pouvons écrire comme suit :

$$T_{c,BB} = \frac{T^2 \exp(-\alpha L)}{(1 - R \exp(-\alpha L))^2} \times \frac{1}{2\pi} \times \int_0^{2\pi} \frac{1}{1 + m \sin(x)^2} dx \quad (1.26)$$

où $T_{c,BB}$ est la transmission de la cavité, $m = 4R_{eff}(\lambda)/(1 - R_{eff}(\lambda))^2$ et $x = \phi(\omega)/2$. La résolution de l'équation (1.26) donne :

$$T_{c,BB} = \frac{T^2 \exp(-\alpha L)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha L)} \quad (1.27)$$

Dans le cas de faibles absorptions ($\alpha L \ll 1$) et d'un coefficient de réflectivité élevé ($R \sim 1$),

$$T_{c,BB} \simeq \frac{T^2}{1 - R^2} \left(1 - \frac{1 + R^2}{1 - R^2} \alpha L\right) \simeq \frac{T^2}{2(1 - R)} \left(1 - \frac{F}{\pi} \alpha L\right) \quad (1.28)$$

où F la finesse de la cavité (équation (A.24)).

Dans le cas où il est possible de négliger des pertes par diffraction ou par diffusion sur les miroirs ($T \sim 1 - R$), l'équation (1.28) devient :

$$T_{c,BB} = \frac{T}{2} \left(1 - \frac{F}{\pi} \alpha L\right) \quad (1.29)$$

La longueur effective parcourue est $L_{eff} = F L/\pi \simeq L/(1 - R)$. L'effet d'une absorption intracavité apparaît alors augmenté du facteur (F/π) . Notons que si l'absorption est nulle, le maximum de $T_{c,BB}$ vaut $T/2$ donc nettement plus faible que le maximum de la transmission calculée sur un pic de résonance

(équation (1.16)).

Sur la figure (1.12), nous comparons les transmissions d'une cavité CEAS normalisées à 1 pour $\alpha = 0$ et calculées respectivement sur un pic de transmission (notée T_c) et par intégration sur un intervalle spectral libre (notée $T_{c,BB}$) et deux transmissions calculées avec la loi de Beer-Lambert (équation (1.1)) pour deux longueurs effectives $L_{eff} = 2FL/\pi$ et $L_{eff} = FL/\pi$, correspondant aux deux cas de calcul possible pour une cavité CEAS (notées respectivement $BL1$ et $BL2$).

Un écart ($>1\%$) entre $BL1$ et T_c est observé à partir d'un coefficient d'absorption égal à $2.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ alors que le même écart est observé entre $BL2$ et $T_{c,BB}$ à partir d'un coefficient d'absorption égal à $3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. Plus l'absorption devient importante, plus l'écart augmente entre les courbes traduisant le fait que la loi de Beer-Lambert ne convient pas pour le calcul de transmission d'une cavité CEAS. Notons également que pour des absorptions fortes, le signal de transmission de la CEAS (pour les deux cas possibles) diminue beaucoup moins vite que celui relatif à la loi de Beer-Lambert. Ce qui représente une propriété intéressante pour la CEAS puisqu'elle indique que nous avons accès à une gamme dynamique plus large.

L'injection d'une cavité par une source spatialement incohérente implique nécessairement l'excitation de plusieurs modes transverses. Cependant, ce fait ne change pas significativement la fonction de la transmission de la cavité que nous avons définie dans l'équation (1.27). En effet, à chaque mode transverse est associé un peigne de résonance tout à fait similaire à celui associé aux modes TEM_{00} (tous ces peignes possèdent le même ISL).

Étant donné que la surface des miroirs n'est pas parfaitement homogène, les modes transverses ne présentent pas les mêmes pertes donc pas le même coefficient de réflexion $R(\lambda)$. Ainsi à chaque mode transverse, nous pouvons associer la même expression de transmission de cavité $T_{c,BB}$ mais avec une légère différence dans la valeur de $R(\lambda)$. La transmission de la cavité peut être écrite sous la forme d'une somme de différentes fonctions $T_{c,BB_{m,n}}$ (où (m,n) représente l'ordre des modes transverses excités) correspondant chacune à une valeur différente de la réflectivité (équation (1.30)). Nous ne pouvons pas écrire une seule fonction de transmission de cavité contenant une réflectivité effective et ceci même dans le cas de faibles absorptions (équation (1.28)). Le terme $(1-R)$ qui apparaît dans l'équation (1.28) ne peut pas également être factorisé.

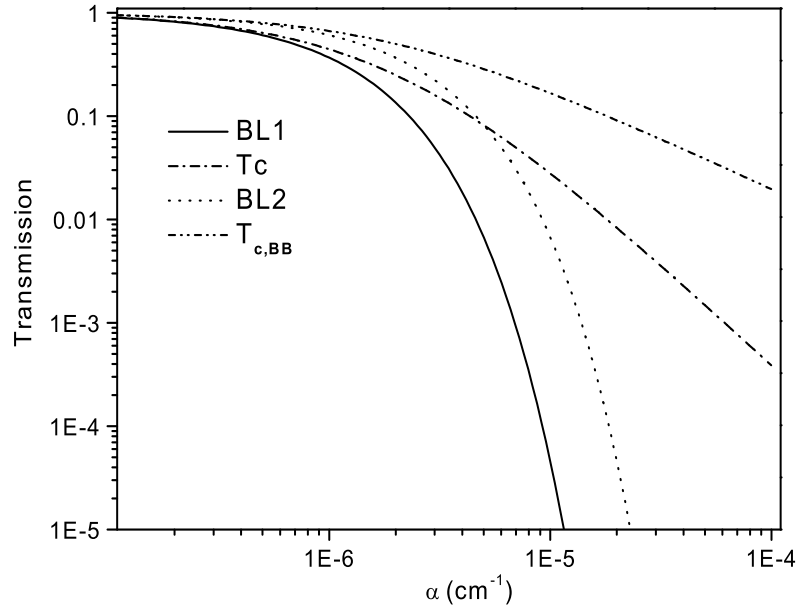


FIG. 1.12 – Exemple de simulation de transmissions d’une cavité CEAS en échelle logarithmique. $T_{c,BB}$ et T_c sont des transmissions calculées respectivement sur un intervalle spectral libre et sur un pic de transmission normalisées à 1 pour $\alpha = 0$, $BL1$ et $BL2$ sont les transmissions calculées avec la loi de Beer-Lambert pour deux longueurs effectives égales respectivement à $L_{eff} = 2FL/\pi$ et $L_{eff} = FL/\pi$. La loi de Beer-Lambert ne convient pas pour le calcul de transmission d’une cavité CEAS.

$$T_{c,BB}(\nu) = \sum_{m,n} a_{m,n} T_{c,BB_{m,n}}(\nu) = \sum_{m,n} \frac{T_{m,n}^2 \exp(-\alpha(\nu)L)}{1 - R_{m,n}^2 \exp(-2\alpha(\nu)L)} \quad (1.30)$$

où $a_{m,n}$ sont les projections du faisceau incident sur les différents modes transverses. Les modes avec un profil transverse suffisamment confiné au centre des miroirs subissent les mêmes pertes et possèdent les mêmes longueurs du chemin effectif parcouru L_{eff} . En revanche, les peignes de modes qui sont sur le bord des miroirs présentent des pertes plus importantes et donc des longueurs d’interaction L_{eff} plus courtes. L’estimation de la contribution globale de ces modes est difficile, mais leur intensité transmise reste relativement faible.

Pour calculer le coefficient d’absorption dans le cas de la technique IBB-CEAS, nous enregistrons dans les mêmes conditions expérimentales deux si-

gnaux de transmission de la cavité correspondant respectivement à une cavité remplie de l'espèce absorbante et une cavité vide. En définissant s comme le rapport de ces deux signaux, nous pouvons écrire s sous la forme suivante :

$$s = \frac{T_{c,BB}(\alpha)}{T_{c,BB}(0)} = \frac{(1 - R^2) \exp(-\alpha L)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha L)} \quad (1.31)$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{R^2 - 1 + \sqrt{(R^2 - 1)^2 + 4s^2 R^2}}{2s R^2} \right) \quad (1.32)$$

Cette expression que nous venons de démontrer dans le domaine fréquentiel [104] a été précédemment démontrée par [24] dans le domaine temporel. Un développement de Taylor (en $(1 - R)$) au premier ordre de l'équation (1.32) nous donne :

$$\alpha(\lambda) = \frac{(1 - s)(1 - R)}{s L} \quad (1.33)$$

Sur la figure (1.13), nous montrons l'erreur relative que nous commettons sur le coefficient d'absorption en utilisant cette équation pour des absorptions possibles dans la cellule variant entre 10^{-7} - 10^{-2} cm^{-1} . Nous définissons l'erreur relative comme $|(\alpha - \alpha_{cellule})|/\alpha_{cellule}$; α est calculé à partir de l'équation (1.33) avec $s = T_{c,BB}(\alpha_{cellule})/T_{c,BB}(0)$ (équation (1.31)).

Nous voyons que notre approximation est bonne à 0.1% jusqu'à des absorptions assez grandes.

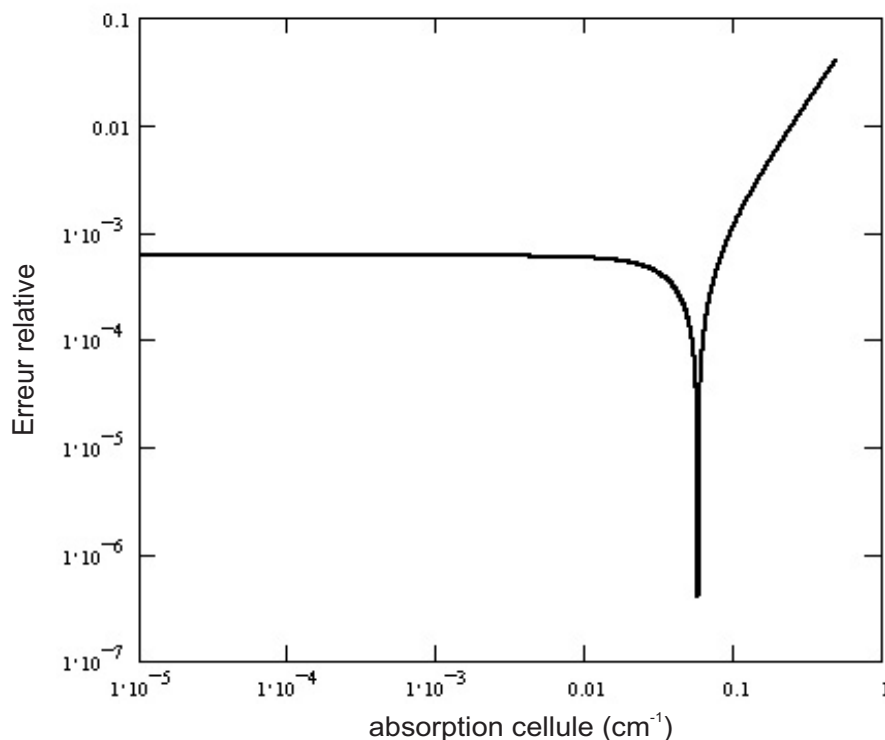


FIG. 1.13 – Simulation de l’erreur relative de l’équation (1.33). Une bonne absorption obtenue avec une erreur relative de l’ordre de 10^{-3} .

Une majeure limitation de la technique IBB-CEAS (comme par ailleurs pour tout système CEAS) consiste en la connaissance précise de la réflectivité des miroirs qui détermine la précision des mesures d’absorption de l’espèce cible (équation (1.33)). Cette précision pourrait être limitée également à cause de la contribution des différents modes transverses qui présentent des coefficients en intensité de réflexion différents.

La technique IBB-CEAS offre une sensibilité 10 à 100 fois moindre que celle atteinte avec les systèmes employant la CRDS et la CEAS avec des sources laser monofréquence [10, 24, 30, 104]. Cette sensibilité est atteinte en faisant la moyenne de plusieurs spectres. De plus, afin d’atteindre les meilleures performances, la technique IBB-CEAS demande des temps d’acquisition des données de quelques minutes bien supérieurs à ceux offerts par les techniques CRDS et CEAS (de l’ordre de quelques secondes).

Cependant, les systèmes employant cette technique présentent une grande simplicité, compacité, robustesse et également un coût relativement faible. Ainsi la méthode IBB-CEAS peut concurrencer d’autres techniques dans certaines applications où ne sont requises ni une grande sensibilité ni des temps

d'acquisition très rapides. Toutes ces caractéristiques citées sont par ailleurs adéquates pour le développement d'appareils portables pour l'analyse *in situ* de gaz à l'état de traces.

Chapitre 2

IBB-CEAS avec une diode électroluminescente pour la détection des oxydes d'azote NO_x

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'intérêt est porté au développement d'un montage optique basé sur l'application de la technique IBB-CEAS (Incoherent Broadband-Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) en vue de la mesure des concentrations du dioxyde d'azote (NO_2) et du trioxyde d'azote (NO_3) à l'état de traces.

La chimiluminescence est la technique la plus commune pour la mesure de concentrations du dioxyde d'azote. Il s'agit de réaliser sa réduction catalytique en NO puis sa détection est possible à travers la réaction photochimique de NO en présence d'ozone. Les limites de détection sont, en général, de l'ordre du ppbv à quelques ppmv pour les oxydes d'azote urbains [1]. Mais également des limites de détection de l'ordre du pptv ont pu être atteintes [93]. Cependant la chimiluminescence peut manquer de précision à cause de la conversion d'autres espèces contenant de l'azote en NO [33]. Ce désavantage n'est pas présent avec la spectroscopie d'absorption optique différentielle. En effet, cette technique peut détecter simultanément et d'une manière très sélective plusieurs espèces qui absorbent dans la même région spectrale. Des limites de détection de l'ordre du pptv sont possibles [41] uniquement grâce à l'emploi d'une distance très grande entre le détecteur et la source, de l'ordre de quelques kilomètres. Cette limitation n'est plus présente avec les techniques Cavity Ring Down Spectroscopy et l'Optical-Feedback-CEAS, techniques décrites dans le

premier chapitre. En effet, des travaux antérieurs impliquant ces techniques [23, 60, 108] ont porté sur la détection du dioxyde d'azote. Ces méthodes basées sur des diodes lasers émettant vers 410 nm ont démontré une sensibilité meilleure que le ppbv et un temps de mesure de 0.1 s. Néanmoins les systèmes optiques employés sont coûteux et assez complexes. Cette complexité est due à la présence de la diode laser et son couplage avec une cavité optique de haute finesse. Une simple alternative a été démontrée par l'extension de la CEAS aux sources de lumière large bande incohérentes (spatialement et temporellement). En effet, la cohérence de la source n'est pas nécessaire pour un accroissement du chemin effectif parcouru dans la cavité [55].

Plusieurs travaux employant les lampes à arc [24, 106] ou les diodes électroluminescentes [10, 30, 104] couplées avec CEAS ont porté sur la détection des oxydes d'azote à l'état de traces. La technique IBB-CEAS convient à des applications où ne sont requises ni une sensibilité extrême ni des temps d'acquisition très rapides. En effet, la méthode permet des temps d'acquisition et des sensibilités inférieures à celles obtenues avec les systèmes employant la CRDS et la CEAS avec des sources laser monofréquence. La méthode IBB-CEAS présente de nombreux avantages tels que la simplicité, la compacité, la robustesse et également relativement un faible coût. Toutes ces caractéristiques sont favorables pour le développement d'appareils portables pour l'analyse *in situ* de gaz à l'état de traces.

En particulier, nous verrons qu'un dispositif IBB-CEAS pourrait être développé pour la mesure de concentrations des (NO_x) urbains qui varient typiquement entre 0.5 et 80 ppbv [2].

Les oxydes d'azote (NO_x) émanent principalement du trafic routier. Ainsi, les populations résidant près de routes à grande circulation sont particulièrement concernées. Par ailleurs, les NO_x résultent d'autres processus de combustion tels que les centrales thermiques de production électrique ainsi que d'autres sources industrielles, commerciales et résidentielles brûlant des combustibles. Les oxydes d'azote contribuent également au réchauffement de la planète. Dans la troposphère, le rapport de mélange de NO_2 varie d'une dizaine de pptv à quelques ppmv au niveau des régions polluées. Le radical NO_3 représente un oxydant dominant dans la chimie de la troposphère durant la nuit [71, 84]. Le dioxyde d'azote est précurseur de la formation de l'ozone troposphérique (pollution urbaine) et précurseur de plusieurs autres polluants affectant les plantes et les animaux. Le radical NO_2 peut être oxydé par l'ozone et donner le radical NO_3 [106].

Dans ce chapitre, je décris un système IBB-CEAS que j'ai mis en place impliquant comme source une diode électroluminescente (qui sera notée LED en rappel de sa dénomination en anglais Light-Emitting Diode) émettant à 643 nm (rouge) et comme détecteur un spectromètre fibré. L'application visée est encore une fois la mesure des NO_x (NO_2 et NO_3). Un travail que j'ai effectué en collaboration avec Guillaume Méjean (Maître de conférences) et Peter Cermak (doctorant) tous les deux membres de l'équipe LAME.

Pour tester le système, NO_2 a été choisi comme radical stable disponible dans des échantillons dilués et calibrés. Les résultats obtenus avec la détection du dioxyde d'azote ainsi que des résultats préliminaires portant sur la détection du trioxyde d'azote seront développés. Notons que tous ces résultats s'appuient sur les équations développées dans le paragraphe (1.3.3) du premier chapitre pour la technique IBB-CEAS. Une discussion de la sensibilité atteinte ainsi que les éventuelles sources d'erreurs sur les mesures effectuées seront abordées.

2.2 Partie expérimentale

2.2.1 Banc optique

Le système optique mis en place est représenté par la figure (2.1). Il inclut une LED (LXHL-MD1D, Lumileds Luxeon [49]) opérant à 643 nm (largeur à mi-hauteur 18 nm) et montée sur un radiateur à ventilateur pour dissiper la chaleur qu'elle peut dégager. L'émission de la lumière par la LED dépend fortement de la température. En effet, lorsque la température augmente, le flux décroît et une dérive du spectre d'émission de la LED peut être observée. Pour la LED utilisée dans cette étude, cette dérive est de l'ordre de 0.05 nm/°C. A la LED sont appliqués un courant et un voltage respectivement égaux à 0.27 A et 4.5 V. La LED consomme donc une puissance électrique de l'ordre de 1 W et la lumière émise est de l'ordre de 190 mW.

Du fait de la grande divergence de cette source, seulement environ 10 mW de la lumière de la LED qui est collimatée par une lentille de focale $f=15$ mm (placée à f) et de diamètre 1 pouce. Le faisceau lumineux est ensuite injecté dans une cavité formée par deux miroirs de diamètre 1 pouce à haute réflectivité ($R = 99.92\%$) autour de 630 nm. La distance entre la lentille et la cavité n'est pas critique, elle peut être minimisée afin de diminuer la taille du dispositif. Les miroirs sont placés dans des montures collées sur la cellule qui consiste en un tube en acier de longueur presque égale à 50 cm. Chaque miroir est placé sur un joint élastique dans une monture dotée de vis permettant son alignement

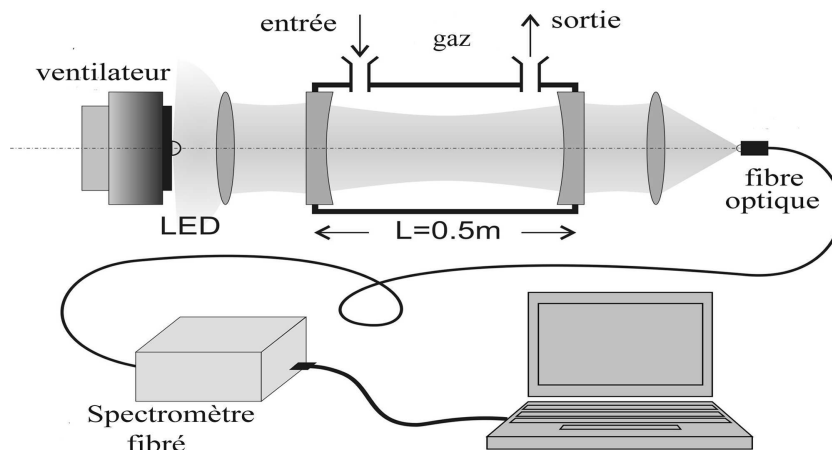


FIG. 2.1 – Montage CEAS basé sur une diode électroluminescente (LED) émettant à 643 nm et un spectromètre fibré (Stellar Net, modèle EPP2000).

le long de l'axe de la cavité en jouant sur la déformation du joint. Une entrée et une sortie sont placées sur la cellule près de chaque miroir permettant un renouvellement rapide et complet du gaz dans la cellule. La lumière transmise par le miroir de sortie de la cavité est focalisée par une lentille (de focale 35 mm) dans une fibre multi-mode (dont le diamètre du coeur est égal à $400\ \mu\text{m}$, ouverture numérique égale à 0.3) connectée à un spectromètre à port USB (Stellar Net, EPP2000) de résolution spectrale égale à 1.85 nm nettement plus large qu'un intervalle spectral libre de la cavité ($= 300\ \text{MHz}$), dont les modes restent non résolus.

Un tube en téflon de diamètre interne 4 mm et de longueur inférieure à 1 m est utilisé pour connecter la bouteille de gaz à la cellule. Afin de minimiser les effets de mémoire (adsorption et désorption sur les surfaces), un débit de quelques litres/minute est utilisé pendant quelques minutes avant l'enregistrement des spectres.

Le système optique est monté sur un rail en aluminium. Le dispositif, dont le poids est inférieur à 10 Kg, est insensible aux chocs, aux vibrations, aux petites erreurs d'alignement et nécessite une faible puissance pour son bon fonctionnement. Toutes ces caractéristiques en font une technique robuste adaptée à l'analyse *in situ* de la qualité de l'air.

2.2.2 Acquisition des spectres IBB-CEAS

La lumière à analyser en sortie de cavité est transmise par la fibre multi-mode au spectromètre (Stellar Net). Cette lumière est dispersée grâce à un ré-

seau concave sur le détecteur type CCD (détecteur multicanal à accumulation de charges, Charge-Coupled Device en anglais) sur lequel se forme le spectre. Le CCD est composé de 2048 pixels. Le nombre de photons maximal par pixel est 130000. Le CCD fournit un signal électrique proportionnel à l'intensité lumineuse perçue pendant une période d'intégration (durée d'exposition) avec une efficacité quantique égale à 0.6. Le signal analogique est converti en un signal numérique (12 bits) et transmis à l'ordinateur via le port USB. L'échelle verticale est définie en nombre de coups ou de counts. Le nombre total de coups est égal à 4096 ($=2^{12}$). Les données sont alors traitées par un logiciel qui, connaissant la courbe d'étalonnage du spectromètre (correspondance entre pixel et longueur d'onde), affiche la courbe d'intensité spectrale $I(\lambda)$.

Initialement, nous réglons la période d'intégration de manière à avoir une intensité maximale du pic de l'émission de la LED sans saturer le CCD. Ce temps est égal à 140 ms. Puis nous choisissons le nombre de spectres sur lequel le logiciel calcule une valeur moyenne afin de diminuer au mieux le bruit.

Pour un temps d'intégration égal à 140 ms et une moyenne de 100 spectres, nous enregistrons le signal correspondant au niveau de fond (noté $G(\lambda)$) en occultant la lumière émise par la LED. Ce niveau de fond contient la lumière parasite et le bruit d'obscurité du photodétecteur (décrit par la suite dans le paragraphe (2.3.2)).

Pour différentes valeurs de moyennes (1, 10, 100 et 1000), nous mesurons les intensités transmises par la cavité avec un flux d'azote sec (notées $I_0(\lambda)$). Nous considérons ces spectres comme des spectres de référence. Puis, dans les mêmes conditions, nous enregistrons les intensités transmises (notées $I_\alpha(\lambda)$) en présence de NO_2 (mélange Air-Liquide de (8.24 ± 0.16) ppmv de NO_2 dans de l'air synthétique). Ensuite nous soustrayons de chaque intensité transmise mesurée le signal correspondant au niveau de fond et nous calculons le rapport s (équation (1.31)), rapport nécessaire pour la détermination du coefficient d'absorption (équation (1.33)).

$$s = \frac{I_\alpha(\lambda) - G(\lambda)}{I_0(\lambda) - G(\lambda)} = \frac{T_{c,BB}(\alpha)}{T_{c,BB}(0)} \quad (2.1)$$

Sur la figure (2.2), les deux rebonds observés à 543 et 752 nm correspondent aux limites de la zone de réflectivité maximale des miroirs de la cavité. Ces pics correspondent à la transmission directe par la cavité sur les ailes du spectre d'émission de la LED. Par conséquent, la plage utile où nous bénéficions d'un effet d'accroissement de la longueur effective (effet de "cavity enhanced") cor-

respond au pic central de la LED, qui est assez bien centré sur la zone de réflectivité maximale des miroirs.

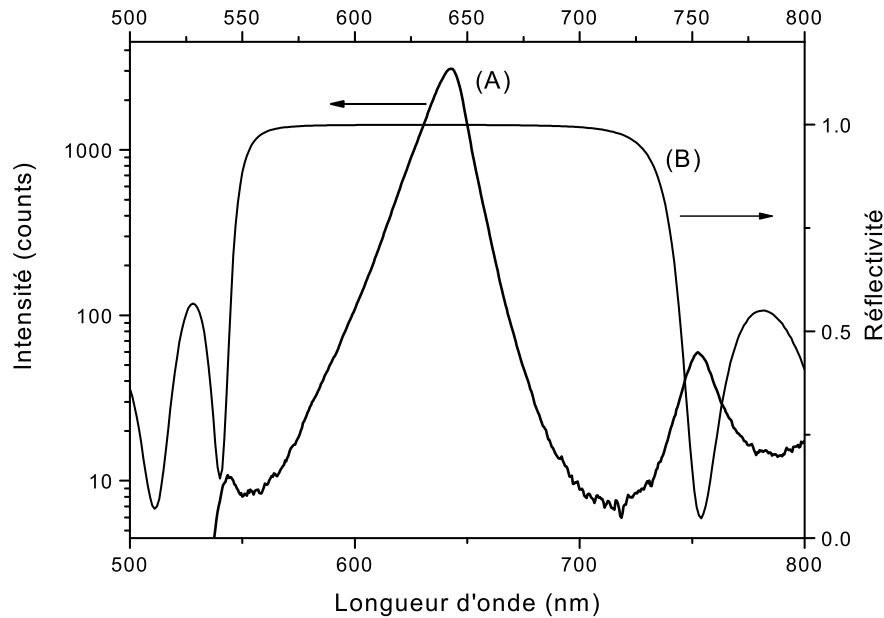


FIG. 2.2 – Effet de la transmission des miroirs de la cavité sur le profil de l'émission de la LED. (A) spectre de transmission IBB-CEAS en échelle logarithmique. (B) réflectivité des miroirs de la cavité déterminée par un spectrophotomètre Perkin Elmer (voir texte).

2.2.3 Résultats sur la détection de NO_2

Le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ est calculé à partir de l'équation (1.33) que nous rappelons sous la forme de l'équation (2.2) :

$$\alpha(\lambda) = \frac{(1 - s)(1 - R(\lambda))}{sL} \quad (2.2)$$

Généralement, pour un miroir, nous pouvons écrire $T + R + P = 1$ où T et R sont respectivement les coefficients en intensité de transmission et de réflectivité et P représente les pertes du miroir.

Pour déterminer le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ (équation (2.2)) pour une concentration donnée de l'espèce étudiée, il nous faudrait connaître la réflectivité des miroirs $R(\lambda)$.

Dans cette étude, une mesure directe de $R(\lambda)$ par la technique CRDS est difficile puisque la source n'est pas monochromatique. Par contre, vu la haute qualité des miroirs utilisés et étant donné qu'ils ne possèdent pas une réflectivité extrême, nous pouvons supposer que les pertes par absorption et par diffusion sur les surfaces sont en un premier temps faibles ($= P$) par rapport à la valeur de la transmission $T(\lambda)$ d'où l'approximation $R(\lambda) \simeq 1 - T(\lambda)$.

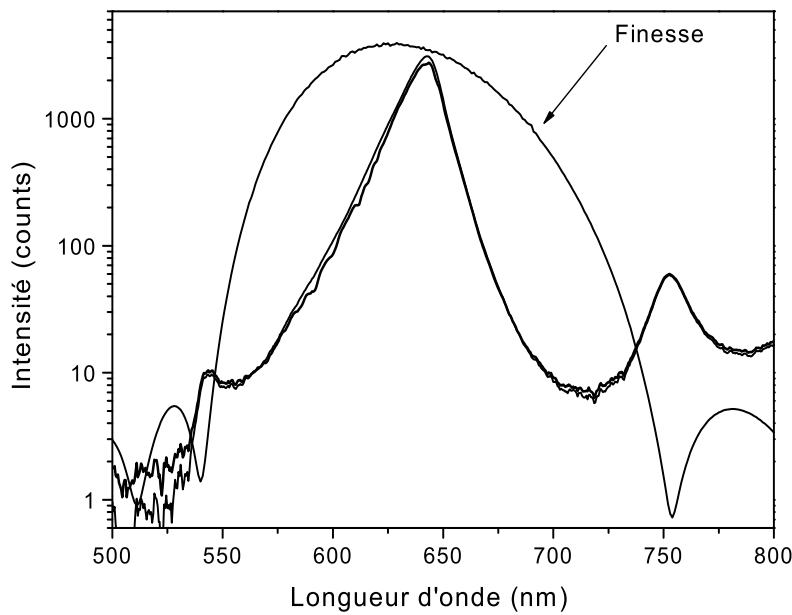


FIG. 2.3 – Spectres de transmission IBB-CEAS en absence et en présence de NO_2 , une absorption de l'ordre de 14% est observée. $F(\lambda)$ est la finesse de la cavité, $F(\lambda) = \pi\sqrt{R(\lambda)}/(1 - R(\lambda))$ où $R(\lambda)$ est la courbe de réflectivité des miroirs de la cavité (montrée sur la figure (2.4)). La figure est donnée en échelle logarithmique.

Nous avons déterminé la transmission $T(\lambda)$ en utilisant un spectrophotomètre Perkin Elmer (disponible au laboratoire). Ensuite nous avons déduit $R(\lambda)$, la finesse $F(\lambda) = \pi\sqrt{R(\lambda)}/(1 - R(\lambda))$ (montrée sur la figure (2.3)) et la longueur effective $L_{eff}(\lambda) = LF(\lambda)/\pi$ (figure (2.4)), L étant la longueur de la cavité (50 cm).

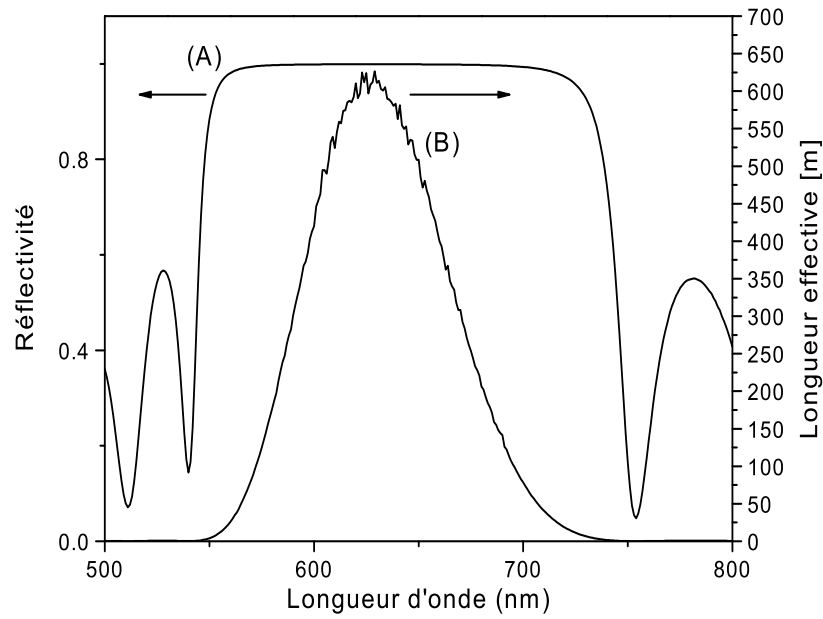


FIG. 2.4 – (A) représente la courbe de la réflectivité $R(\lambda)$ des miroirs de la cavité, déduite de l'approximation $R(\lambda) \simeq 1 - T(\lambda)$ où $T(\lambda)$ est mesurée par un spectrophotomètre Perkin Elmer. (B) est la longueur effective d'absorption, notée $L_{eff}(\lambda)$, $L_{eff}(\lambda) = LF(\lambda)/\pi$, où L (50 cm). La valeur maximale de L_{eff} est égale à 600 mètres.

La valeur maximale de $L_{eff}(\lambda)$ est égale à 600 mètres (figure (2.4)) pour une valeur maximale de la finesse égale à 4000 (valeur modérée). Notons que pour une réflectivité élevée (proche de 1), $F(\lambda) = 1/(1 - R(\lambda))$, donc même si $R(\lambda)$ varie peu la finesse et donc la longueur effective varient beaucoup.

Pour obtenir un spectre d'absorption à partir de l'équation (2.2), nous ajustons le profil de la réflectivité $R(\lambda)$ par un polynôme d'ordre 9 pour réduire le niveau de bruit (figure (2.5)).

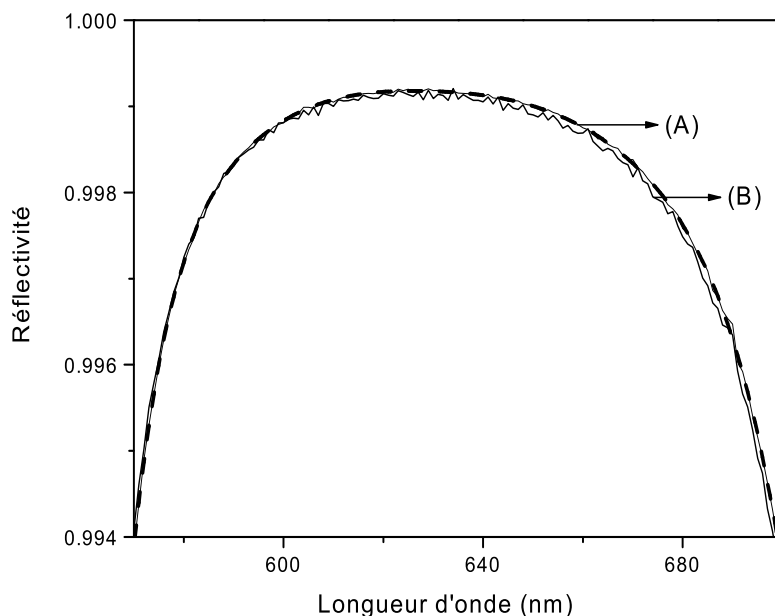


FIG. 2.5 – Ajustement de la courbe de la réflectivité des miroirs (courbe (A)) mesurée avec le spectrophotomètre Perkin Elmer par un polynôme d'ordre 9 pour réduire le niveau de bruit. La courbe en pointillés correspond à la courbe ajustée. La courbe (B) est la courbe de réflectivité des miroirs mesurée par le même spectrophotomètre à des mois d'intervalle. Nous observons entre les deux courbes (A) et (B) un écart par rapport à $(1 - R)$ de 6%.

Sur la figure (2.7), nous comparons un spectre expérimental et un spectre de référence. Le premier a été obtenu en deux minutes de temps d'acquisition (140 ms de temps d'intégration, 1000 spectres moyennés) et pour une concentration de l'échantillon (NO_2) égale à 8.24 ppmv.

Le spectre de référence a été obtenu à partir de la section efficace d'absorption de Voigt *et al* [107] (figure (2.6)) (déterminée à haute résolution) pour une concentration de 5.4 ppmv de NO_2 et convolué avec la fonction d'appareil de notre spectromètre, une gaussienne de largeur à mi-hauteur égale à 1.85 nm.

De plus, pour avoir la meilleure coïncidence entre les deux spectres, le spectre expérimental est déplacé de 0.66 nm pour compenser les erreurs de calibration du spectromètre fibré.

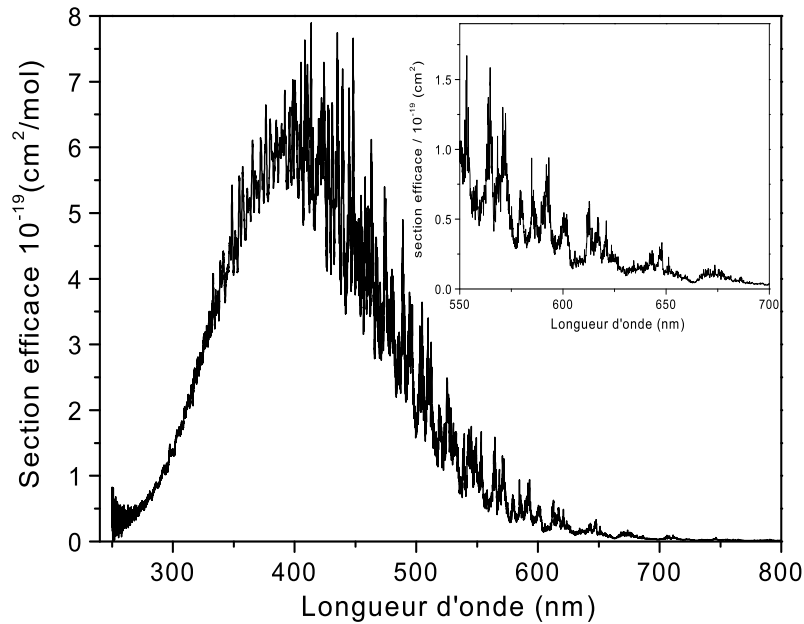


FIG. 2.6 – Section efficace d’absorption de NO_2 (exprimée en $\text{cm}^2/\text{molécules}$) mesurée par Voigt *et al* [107] par spectroscopie à transformée de Fourier avec des résolutions spectrales de 0.5 et de 1.0 cm^{-1} correspondant respectivement au-dessus et en-dessous de 435 nm . Dans l’insert, nous donnons un agrandissement de la région comprise entre $550\text{-}700 \text{ nm}$ correspondant à la région spectrale de cette étude.

Ainsi, nous observons une excellente coïncidence sur une plage de 80 nm allant de 590 à 670 nm , résultat que nous avons publié dans la revue " Applied Physics B " [104]. Cependant, nous observons une sous-estimation de 35% sur la concentration de NO_2 par rapport à la valeur certifiée de la bouteille utilisée. Cet écart est reproductible pour plusieurs essais. Il peut être dû d’une part à une dégradation et une adsorption du gaz à l’intérieur de la bouteille et d’autre part à une erreur dans la détermination de la réflectivité $R(\lambda)$ des miroirs. Une discussion plus détaillée de ce dernier point sera développée par la suite dans le paragraphe (2.3.1).

Le coefficient d’absorption minimale (équation (1.3)) correspond au niveau du bruit sur la ligne de base du spectre d’absorption $\alpha(\lambda)$ (équation (2.2)), il peut être obtenu comme l’écart type d’un ajustement linéaire de cette ligne de base sur une région spectrale bien définie.

Nous considérons donc l’équation (2.2) où s est le rapport de deux spectres

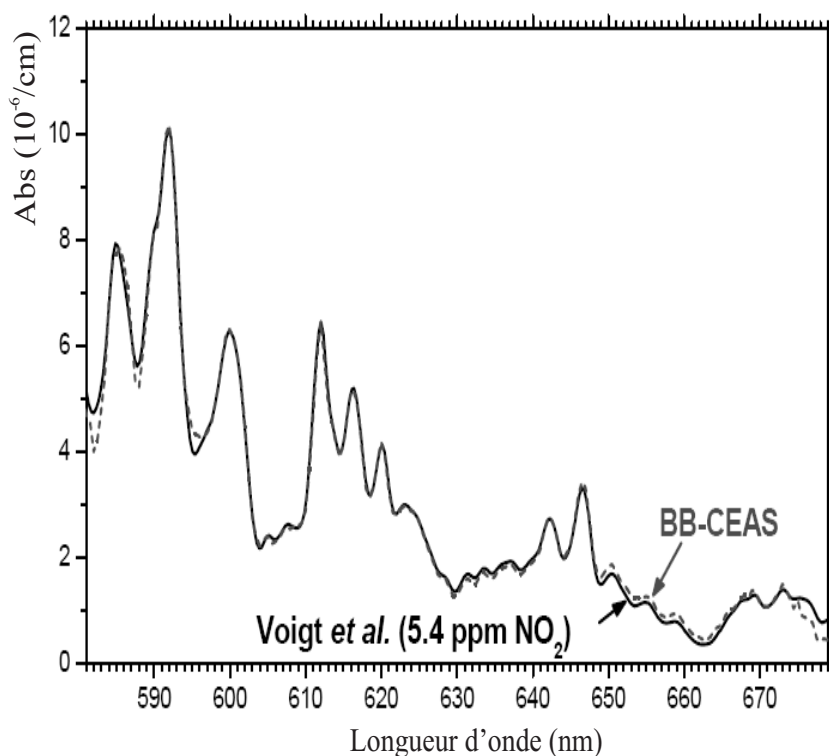


FIG. 2.7 – Comparaison entre un spectre d’absorption BB-CEAS (en pointillés) obtenu avec un temps d’intégration de 140 ms et résultant de 1000 spectres moyennés et un spectre de référence (en trait plein) obtenu à partir de la section efficace d’absorption de Voigt *et al* [107] (déterminée à haute résolution) et pour une concentration de 5.4 ppmv de NO_2 . Ce dernier est également convolué avec une gaussienne de largeur à mi-hauteur 1.85 nm simulant la fonction d’appareil de notre spectromètre. De plus, le spectre expérimental est déplacé de 0.66 nm.

de référence (c’est à dire deux spectres de transmission enregistrés successivement en présence d’azote sec dans la cellule). Pour 1000 spectres moyennés et un temps d’intégration de 140 ms, le niveau du bruit dans la région allant de 615 à 655 nm est égal à $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$. En considérant sur cette région spectrale une concentration et un coefficient d’absorption [107] de NO_2 respectivement égales à 1 ppmv et 10^{-6} cm^{-1} , il vient que $n_{\min} = 5 \text{ ppbv}$ ($= 5 \times 10^{-9} \times 1/10^{-6}$).

D’une manière générale, un ajustement linéaire d’un spectre expérimental (équivalent à un ensemble de points (x_i, y_i)) par un modèle théorique n’est pas seulement une combinaison des fonctions 1 et x (équivalent à $a + bx$) mais plutôt une combinaison linéaire de M fonctions de x (voir chapitre 15 de [85]). Les fonctions peuvent être par exemple 1, x , x^2, \dots, x^{M-1} . En général, nous

pouvons écrire :

$$y(x) = a_1 + a_2x + a_3x^2 + \dots a_Mx^{M-1} \quad (2.3)$$

où a est un polynôme de degré $M-1$. Étant donné que les fonctions peuvent être également des sinus ou des cosinus, une généralisation de leur combinaison linéaire s'écrit :

$$y(x) = \sum_{k=1}^M a_k X_k(x) \quad (2.4)$$

où $X_1(x), \dots, X_M(x)$ sont des fonctions arbitraires de x . Le modèle linéaire étant défini (équation (2.4)), il faut chercher les coefficients a_k . Pour un modèle linéaire, nous définissons une fonction dite fonction de mérite.

$$\chi^2 = \left[\sum_{i=1}^N \frac{y_i - \sum_{k=1}^M a_k X_k(x_i)}{\sigma_i} \right]^2 \quad (2.5)$$

Nous retiendrons que les meilleurs coefficients, autrement dit qui donnent la meilleure correspondance entre le modèle et les données expérimentales, sont ceux qui minimisent au mieux la fonction de mérite.

Pour tenir compte du nombre de points indépendants disponibles pour récupérer la contribution de NO_2 au spectre expérimental (comme pour celui montré sur la figure (2.7)), ce dernier peut être ajusté par un spectre de référence et par un polynôme afin de tenir compte des effets du biais ou de pente de la ligne de base observés (ces effets seront décrits par la suite dans le paragraphe (2.3.2)). Avec une résolution de $\simeq 1.85$ nm, 20 points spectralement indépendants ($= (655-615)/1.85$) sont disponibles pour cet ajustement donnant lieu à une amélioration de la sensibilité de $\simeq \sqrt{20}$. Autrement dit, la limite de détection est de l'ordre de 1 ppbv correspondant à 3×10^{10} molécules/cm³.

Ainsi le dispositif développé devrait permettre des mesures de concentrations urbaines des oxydes d'azote qui se situent dans la gamme 1 ppbv à plusieurs ppmv.

2.2.4 Résultats préliminaires sur la détection de NO_3

Comme énoncé dans l'introduction de ce chapitre, l'intérêt est porté également à la détection du radical NO_3 . La figure (2.8) montre que le radical NO_3 présente deux fortes bandes d'absorption vers 623 nm et 662 nm. Autour de 623 nm par exemple, la section efficace d'absorption monte à $1.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molécules}$ [114]. A cette longueur d'onde, la section efficace d'absorption de NO_2 oscille autour de $2.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{molécules}$ [107], la limite de détection prévue pour NO_3 serait alors six cent fois supérieure à celle de NO_2 et donc de l'ordre de 2 pptv.

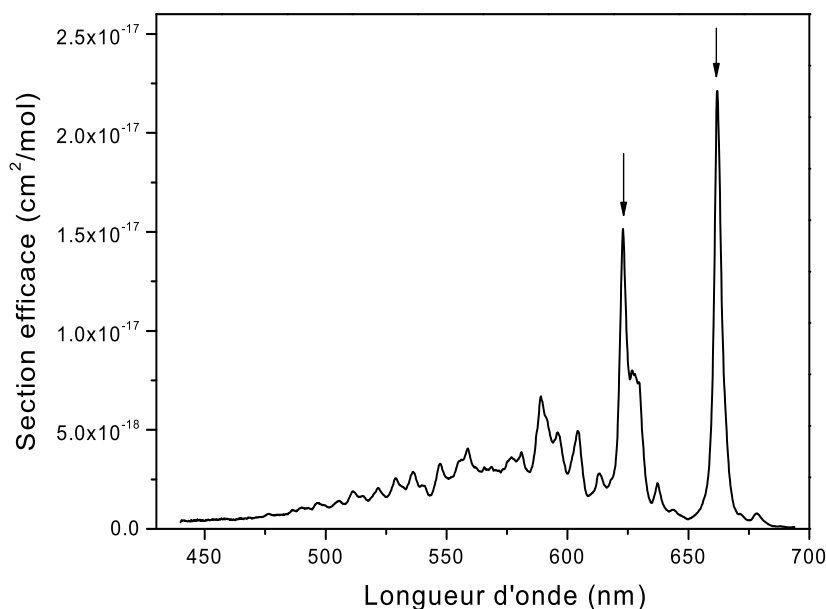


FIG. 2.8 – Section efficace d'absorption de NO_3 mesurée à 298 K [114].

Étant donné que le dispositif décrit précédemment (figure (2.1)) a été transporté en Tunisie, il y a eu peu de temps pour réaliser des expériences pour la détection de NO_3 .

Des tests préliminaires ont été rapidement réalisés par Samir Kassi, membre de l'équipe LAME. Les expériences ont été réalisées avec le spectromètre sans sa fibre impliquant la considération d'une nouvelle fonction d'appareil (par rapport à celle utilisée auparavant), une gaussienne de largeur à mi-hauteur égale à 2.3 nm. Cette valeur a été estimée en utilisant un laser Hélium Néon émettant

vers 650 nm. A mon retour à Grenoble, j'ai traité les données enregistrées lors de ces tests, avec les résultats décrits par la suite.

Les essais préliminaires ont consisté à faire circuler dans la cavité l'échantillon ((8.24 ± 0.16) ppmv) de NO_2 précédemment utilisé, avec un débit 5×10^{-2} litres par minute. De l'ozone (figure (2.9)) à 5×10^{-3} litres par minute, produit par un ozoniseur, a été ajouté au flux principal donnant la conversion de NO_2 en NO_3 .

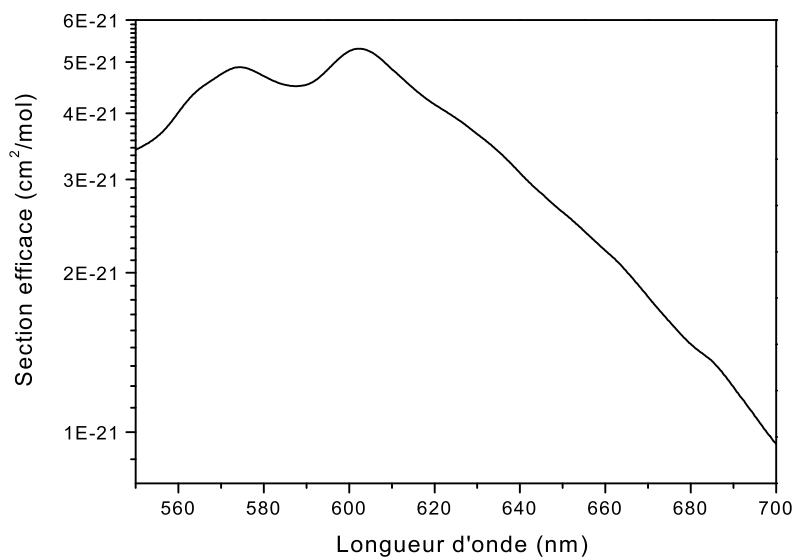


FIG. 2.9 – Section efficace d'absorption de l'ozone mesurée par [16] à 293 K. La courbe est donnée en échelle logarithmique.

Sur la figure (2.10), nous montrons deux spectres de transmission pour le NO_2 et l'ozone, normalisés par rapport à de l'oxygène pris comme référence. Cet oxygène circule à travers l'ozoniseur, qu'il traverse sans subir de changements, quand ce dernier est éteint. Tous les spectres ont été obtenus avec un temps d'intégration de 50 ms et une moyenne de 100 spectres.

Nous reconnaissons nettement les deux pics d'absorption du radical NO_3 (vers 623 nm et 662 nm). De plus, nous observons une forte présence de l'ozone et une disparition presque complète du NO_2 lors de la conversion en NO_3 .

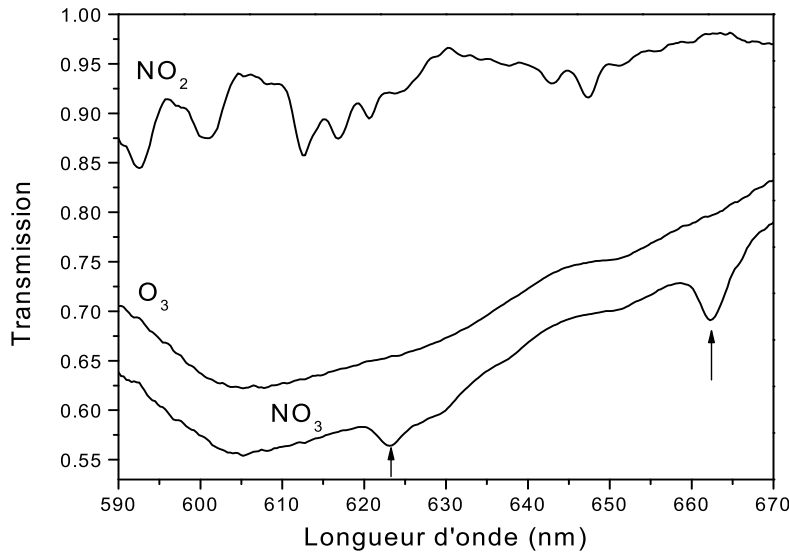


FIG. 2.10 – Observation des deux fortes raies d’absorption (montrées par des flèches) du radical NO_3 vers 623 nm et 662 nm. Une forte présence de l’ozone et une disparition presque complète de NO_2 sont observées.

Un ajustement multilinéaire (figure (2.11)) du spectre d’absorption du radical NO_3 est considéré sans tenir compte de la contribution de NO_2 . Cet ajustement est réalisé en considérant le spectre observé comme suit :

$$\alpha(\lambda) = n_{O_3}\sigma_{O_3} + n_{NO_3}\sigma_{NO_3} + a \quad (2.6)$$

où les paramètres de l’ajustement sont les nombres densité n_{O_3} et n_{NO_3} (cm^{-3}) et la constante a (cm^{-1}); σ_{O_3} et σ_{NO_3} sont respectivement les sections efficaces de O_3 [16] et de NO_3 [106] convoluées avec la nouvelle fonction d’appareil du spectromètre (gaussienne de largeur à mi-hauteur 2.3 nm). Les concentrations déduites du radical NO_3 et de l’ozone sont respectivement égales à 5.78 ppbv et 21.18 ppmv. La constante a est ajustée à $7.39 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

Le coefficient d’absorption minimale α_{min} correspond au bruit sur le résidu de l’ajustement multilinéaire du spectre expérimental (figure (2.11)) réalisé ici sur la région spectrale allant de 620.085 à 674.935 nm. Il est égal à $1.72 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$.

En considérant l’équation (1.4) et une section efficace de NO_3 en un point égale à $1.62 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molécules}$, la limite de détection n_{min} est égale à

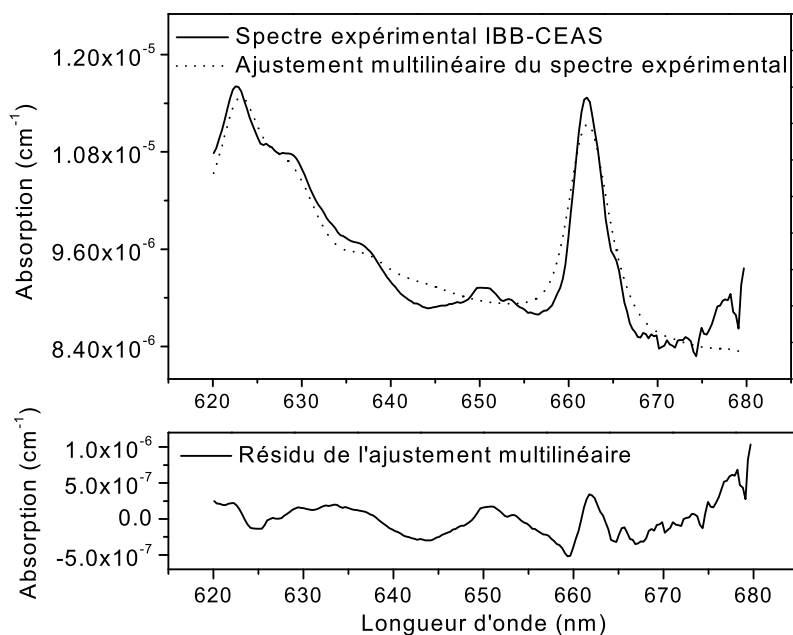


FIG. 2.11 – Ajustement multilinéaire du spectre d’absorption du radical NO_3 montré sur la figure (2.10). Détection de 5.78 ppbv de NO_3 et de 21.18 ppmv d’ozone. La limite de détection est de l’ordre de 72 pptv en 5 secondes.

354 pptv. Or étant donné qu’il faut tenir compte du nombre de points indépendants $\simeq 24$ points disponibles pour récupérer la contribution de NO_3 au spectre expérimental, la limite de détection est de l’ordre de 72 pptv correspondant à 2×10^9 molécules/cm³. Cette valeur a été obtenue en 5 secondes.

Étant donné que le résidu de l’ajustement multilinéaire (figure (2.11)) ne présente pas un bruit uniforme (bruit blanc) donc ne suit pas la loi $1/\sqrt{N}$, avec N le nombre de mesures moyennées (pour mieux comprendre ce dernier point, voir le paragraphe suivant), nous ne pouvons pas extrapoler une limite de détection pour deux minutes de mesure.

Ce travail comme nous l’avons mentionné plutôt, est un travail préliminaire. Notamment nous signalons que les signaux correspondant respectivement au niveau de fond et à la référence (ici l’oxygène) ont été enregistrés bien avant l’enregistrement du spectre de NO_3 (figure (2.10)). Cependant, des concentrations de l’ordre du ppbv sont déterminées. Une investigation expérimentale plus approfondie devrait avoir lieu pour une meilleure sensibilité pour le radical NO_3 et une détection simultanée des deux radicaux NO_2 et NO_3 .

Enfin, nous notons que l'effet de la photodissociation du radical NO_3 n'a pas été pris en compte puisqu'il est faible aux longueurs d'onde de ce travail (600-680 nm) et à la pression atmosphérique [32].

2.3 Performances et limitations de la IBB-CEAS

Dans ce paragraphe, nous résumons les performances de la technique IBB-CEAS et nous argumentons ses limitations en nous basant sur nos mesures et nos observations expérimentales.

2.3.1 Réflectivité des miroirs

Dans nos résultats présentés auparavant, nous avons observé 35% de sous-estimation sur la mesure de l'absorption de NO_2 . Nous allons dans ce paragraphe discuter des raisons éventuelles de cette sous-estimation.

Considérons d'abord l'erreur relative sur le coefficient d'absorption (notée $\Delta\alpha/\alpha$). Étant donné que dans nos calculs nous avons supposé que $(1 - R) = T$, nous pouvons écrire (d'après l'équation (2.2)) que $\Delta\alpha/\alpha = \Delta T/T$ où $\Delta T/T$ est l'erreur relative sur la transmission. Notons que pour une simplification des équations, nous ne montrons pas la dépendance de R , T et α en fonction de la longueur d'onde. Donc par exemple une erreur absolue notée ΔT de 0.01% sur T évaluée à 0.08% au niveau de la zone de haute réflectivité induit une erreur relative de 12.5% sur le coefficient d'absorption, erreur relativement importante.

Sur la figure (2.5), nous avons montré deux courbes de réflectivité des miroirs mesurées avec le même spectrophotomètre (Perkin Elmer) à des mois d'intervalle. L'écart observé entre les deux courbes par rapport à $(1 - R)$ correspond à 6%. Par ailleurs, dans cette étude, le profil de la courbe de la réflectivité a été ajusté par un polynôme d'ordre 9 afin de diminuer le bruit. L'erreur induite sur R est de 0.01%.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, nous avons négligé dans nos calculs les pertes des miroirs et celles de la cavité large bande (c'est à dire les aérosols). Cependant, la détermination de ces pertes est assez complexe. Par calcul, pour avoir une coïncidence entre le spectre expérimental et le spectre de référence calculé pour 8.24 ppmv, une constante de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ notée P devrait être ajoutée à T pour calculer R tel que $R = 1 - T - P$. En comparant cette valeur de P à la valeur de T mesurée (égale à $8 \cdot 10^{-4}$), P n'est pas du tout négligeable puisqu'elle représente 62% de T . Donc notre hypothèse

faite initialement serait mise en doute impliquant une valeur de réflectivité inférieure à celle que nous avons considérée. Par ailleurs, cela irait dans le bon sens puisqu'une réflectivité inférieure impliquerait l'augmentation du terme $(1 - R)$ et donc du coefficient d'absorption (équation (2.2)).

Une tentative de mesure de temps de rings down a été réalisée à une longueur d'onde bien définie en utilisant une diode laser multi-mode émettant à 660 nm. Une interruption directe du courant laser a été utilisée pour générer ces temps de déclin. Les signaux ont été acquis par une photodiode à avalanche dont la bande passante est 900 MHz. Les résultats obtenus n'ont pas été concluants puisque les temps de déclin observés varient, dépendant de l'ordre du mode transverse excité. La sélection des modes est simplement obtenue par l'ajustement de la direction du faisceau incident. Des temps de l'ordre de $1.2 \mu\text{s}$ ($R=99.86\%$) sont observés pour les modes transverses d'ordre élevé et de $1.8 \mu\text{s}$ ($R=99.91\%$) pour les modes proches de TEM_{00} . Ce qui implique qu'il n'y a pas de pertes uniformes sur la surface des miroirs. Notons que dans les deux cas la réflectivité est inférieure à celle considérée ($R=99.92\%$).

Enfin, nous avons évoqué dans le paragraphe (1.3.3) du premier chapitre qu'une imprécision sur la mesure de l'absorption de l'espèce cible pourrait être induite à cause de la contribution des différents modes transverses qui présentent des pertes différentes et donc des coefficients en intensité de réflexion différents. Nous pensons que l'effet de la variation de la réflectivité est relativement négligeable puisque l'intensité transmise par les modes transverses qui présentent de grandes pertes de diffraction sur les bords des miroirs d'ordre le plus élevé est faible. De plus, l'estimation de la contribution globale de ces modes est difficile. Nous ne pouvons pas argumenter plus ce point puisque nous n'avons pas réalisé une étude là-dessus. En tout cas, s'il y a un effet des modes transverses d'ordre élevés, cela irait encore une fois dans le bon sens puisque plus de pertes donc réflectivité inférieure et plus d'absorption (équation (2.2)).

En conclusion, nous pensons que nous ne pouvons pas négliger les pertes au niveau des miroirs et que nous devons calibrer le système avec un échantillon dont la concentration est connue précisément. La réflectivité pourrait être ainsi déduite d'une manière précise (en utilisant l'équation (2.2)). Notons que le radical NO_2 reste un bon choix pour calibrer le système puisque son spectre d'absorption bien structuré couvre tout le visible (figure (2.6)).

2.3.2 Caractérisation du bruit

Afin de donner une idée au lecteur des sources de bruit impliqués dans le système optique utilisé, nous décrivons dans ce paragraphe ceux associés au spectromètre utilisé et au traitement du signal. D'une manière simplifiée, un bruit est tout signal aléatoire et non désiré qui peut affecter un signal donné. Il est caractérisé par une loi de probabilité permettant de quantifier sa valeur moyenne.

Le courant d'obscurité du détecteur CCD du spectromètre est une de ses propriétés intrinsèques dont il faut tenir compte. Il consiste en un signal généré par le CCD en l'absence d'une lumière incidente. Puisque ce signal est induit par une génération thermique de charges, il est directement lié à la température. Il est proportionnel au temps d'exposition et le coefficient de proportionnalité dépend de la température et du pixel choisi (figure (2.13)). Ce signal additif est donc reproductible, à la dispersion statistique près (bruit thermique). Ainsi, le bruit associé au courant d'obscurité est directement lié à la statistique (loi de Poisson) que suivent les charges thermiques créées. Leur nombre effectif mesuré pendant un intervalle de temps étant tout à fait aléatoire, il vient que le bruit d'obscurité suit la loi de Poisson. Autrement dit, son écart type vaut la racine carrée du nombre de charges électriques élémentaires accumulées (électrons dans chaque photosite). Le courant d'obscurité doit être limité au maximum d'une part pour éviter la saturation des photosites, d'autre part pour réduire le bruit associé. C'est pourquoi pour des spectromètres de bonne qualité, le refroidissement du détecteur CCD est possible.

La figure (2.12) montre des spectres enregistrés avec le spectromètre en totale obscurité (sans aucune moyenne) pour différents temps d'intégration exprimés en ms (1, 10, 100, 1000). Nous observons clairement un décalage constant de la ligne de base (due à l'électronique).

Pour des temps d'exposition courts (1 ms, 10 ms, 100 ms), nous observons un signal correspondant à 50 counts. Le niveau du bruit associé est constant correspondant au bruit de lecture. Sa valeur r.m.s est égale à 1 count, équivalent à 30 photons ou à 18 électrons ou encore à 0.19 mv. En revanche, pour des temps d'exposition longs (à partir de 1000 ms), nous voyons apparaître une structure traduisant un bruit en excès correspondant au courant d'obscurité. Ce dernier vaut 72 électrons/seconde (= 4 counts/seconde) en valeur r.m.s. Le bruit d'obscurité associé est alors égal à 8.5 électrons/seconde (équivalent à 0.5 counts/seconde). En résumé, nous avons 1.5 counts de bruit (somme du bruit de lecture et du bruit d'obscurité) en une seconde.

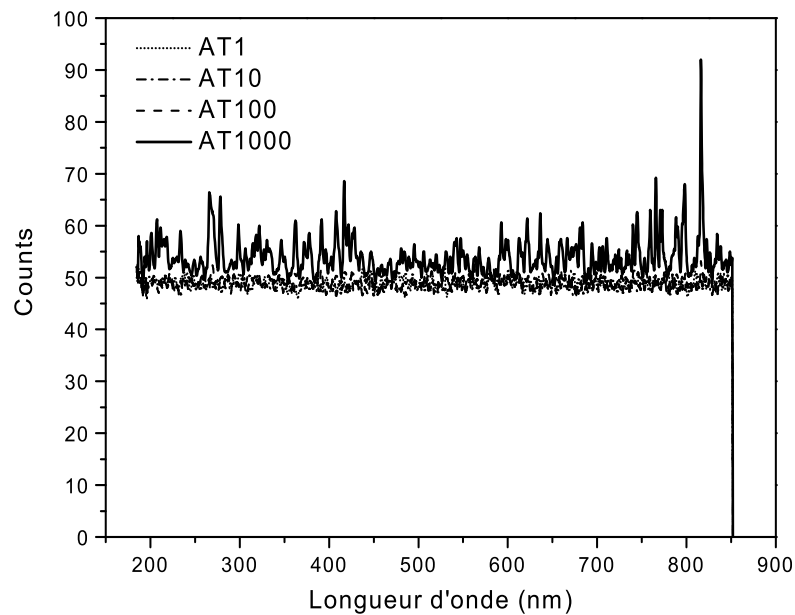


FIG. 2.12 – Spectres enregistrés du spectromètre en totale obscurité en 1 ms, 10 ms, 100 ms et 1000 ms de temps d’intégration. Le courant d’obscurité apparaît à partir d’une seconde de temps d’intégration.

La figure (2.13) montre (comme nous avons mentionné auparavant) que la répartition du courant d’obscurité pour les pixels est loin d’être uniforme.

Par ailleurs, en présence d’un signal lumineux, nous devons considérer le bruit de photons. En effet les photons émis par la LED arrivent d’une façon aléatoire sur les éléments du spectromètre. Ainsi les photons reçus par les pixels du CCD suivent une loi de Poisson. Le bruit de photons est égal à \sqrt{N} , où N est le nombre de photons détectés (donc le nombre d’électrons accumulés).

Pour tous les spectres expérimentaux présentés dans cette étude, nous avons soustrait le niveau de fond qui était moyenné 100 fois. Donc la contribution du bruit d’obscurité considéré est alors négligeable (0.05 counts/140 ms). Le maximum du pic d’un spectre de transmission correspond à 3100 counts (figure (2.16)) équivalent à 93000 photons, donc le bruit de photons correspondant est égal à $\sqrt{93000} = 305$ photons équivalent à 10 counts ($=305/30$). Donc par rapport aux bruits de lecture et d’obscurité, le bruit de photons domine dans nos mesures.

Nous confirmons ce dernier point dans ce qui suit. Pour notre spectromètre,

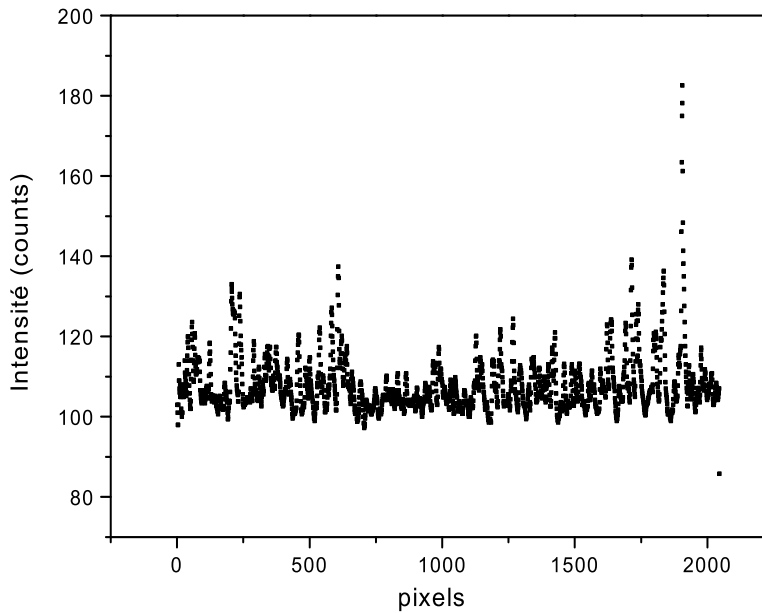


FIG. 2.13 – Répartition du courant d’obscurité pour les pixels du CCD du spectromètre Stellar Net.

le nombre de photons maximal par pixel correspondant à 3100 counts est 122900, donc le rapport du bruit sur le signal ($= \sqrt{130000}/130000$) est égal à $3 \cdot 10^{-3}$. En faisant le rapport de deux spectres expérimentaux enregistrés consécutivement avec de l’azote sec et sans moyenne, nous avons estimé le niveau du bruit (équation (2.1)) à $4 \cdot 10^{-3}$, donc nous pouvons conclure que dans nos mesures, nous étions limités uniquement par le bruit de photons. Ce qui implique par ailleurs que nous avons bien fait à utiliser le Stellar Net qui est de qualité moyenne et relativement de faible coût par rapport à d’autres spectromètres.

Par rapport aux bruits associés au traitement du signal, nous citons d’abord le bruit blanc qui est une réalisation d’un processus aléatoire dans lequel la densité spectrale de puissance est constante dans une gamme de fréquences large (virtuellement de zéro à l’infini). Ce bruit a un rôle important dans la modélisation des perturbations apportées aux mesures des signaux. Un tel bruit décroît en inverse de la racine carrée du nombre de mesures moyennées N . Donc le rapport signal sur bruit s’améliore en fonction de la racine carrée de N .

La figure (2.14) montre que le bruit α_{min} impliqué dans le système optique utilisé dans ce travail suit bien le comportement d'un bruit blanc jusqu'à une moyenne de 100 spectres. Mais pour une moyenne égale à 1000 spectres, nous observons un écart par rapport à ce comportement. En effet, le bruit décroît de 15 fois au lieu de ~ 32 ($\sim \sqrt{1000}$).

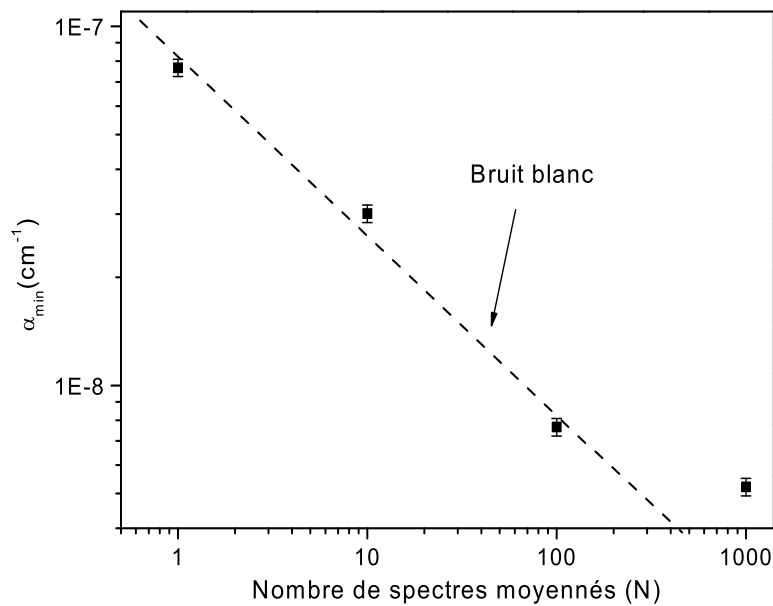


FIG. 2.14 – Variation du niveau de bruit estimé comme l'écart type d'un ajustement linéaire de α_{min} dans la région spectrale allant de 637.1 à 645.6 nm. Comportement du bruit blanc jusqu'à 100 spectres moyennés. Sont également montrées les erreurs commises sur la détermination de α_{min} . A partir de 1000 spectres moyennés, nous observons du bruit $1/f$.

Par ailleurs, il y a le bruit $1/f$ (souvent dénommé bruit rose ou encore bruit de scintillement ou bruit de papillotement) qui est un signal aléatoire dont la densité spectrale de puissance possède une dépendance en $1/f$ (f étant la fréquence) donc il tend vers l'infini pour les basses fréquences (longues périodes d'intégration) et vers zéro pour les hautes fréquences. Ce type de bruit indique, en général, la présence de dérives dans le système qui peuvent être électroniques ou mécaniques. L'écart observé par rapport au comportement du bruit blanc pour un spectre moyenné 1000 fois (montré sur la figure (2.14)) traduit bien la présence de dérives du système IBB-CEAS.

En calculant s (équation (2.1)) pour des acquisitions successives avec un flux d'azote sec pour différentes valeurs de moyennes de spectres (1, 10, 100, 1000), nous observons fréquemment une déformation (effet de pente) de la ligne de base (figure (2.15) (B)) pour 1000 spectres moyennés. Par contre, cette déformation n'est pas observée pour les autres valeurs de moyennes (figure (2.15) (A)). De plus, nous notons un effet de biais de la ligne de base.

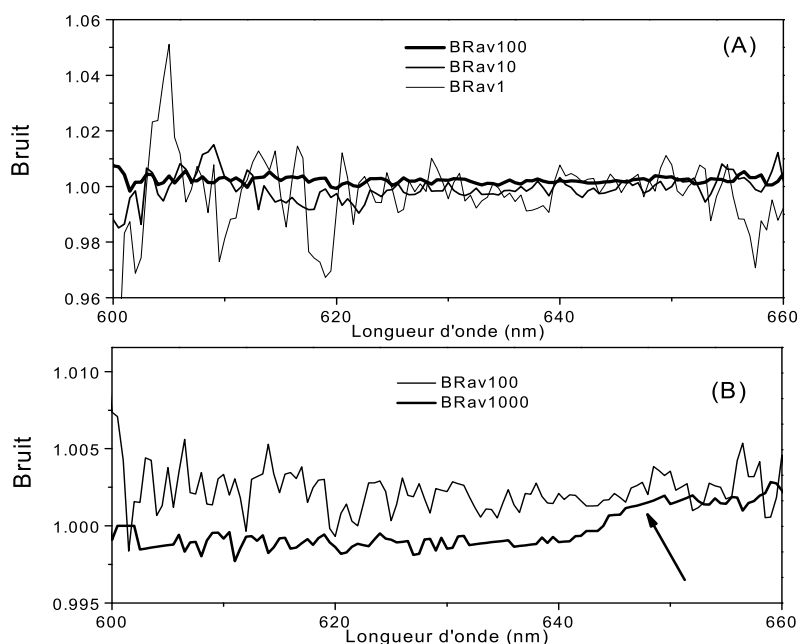


FIG. 2.15 – Traces de bruit observés pour différentes valeurs de moyennes (1, 10, 100, 1000) de spectres acquis successivement avec de l'azote sec. Effet de pente observé sur la ligne de base (figure (2.15) (B)) typique pour 1000 spectres moyennés.

Des dérives dans la stabilisation de la température de la LED peuvent engendrer un déplacement du spectre d'émission de la LED. Dans ce cas, en calculant s , nous observons un effet de pente. Une dérive dans le courant de la LED crée un décalage en intensité entre les différents spectres acquis et donc implique l'effet de biais observé. Cet effet peut être également généré par une dérive de la température du spectromètre. La résistance impliquée dans le circuit de la conversion courant-voltage est sensible à la température. A chaque changement de la valeur de la résistance, pour une même charge accumulée sur les pixels du CCD, est générée une valeur différente de voltage induisant une intensité observée différente. Par ailleurs, d'une acquisition à une autre, nous

observons toujours un léger décalage en intensité comme il est visible sur la figure (2.16), où nous montrons des spectres acquis avec de l'azote sec pour différentes valeurs de moyennes (1, 10, 100, 1000). La conjugaison de tous ces effets de dérives donne du bruit $1/f$.

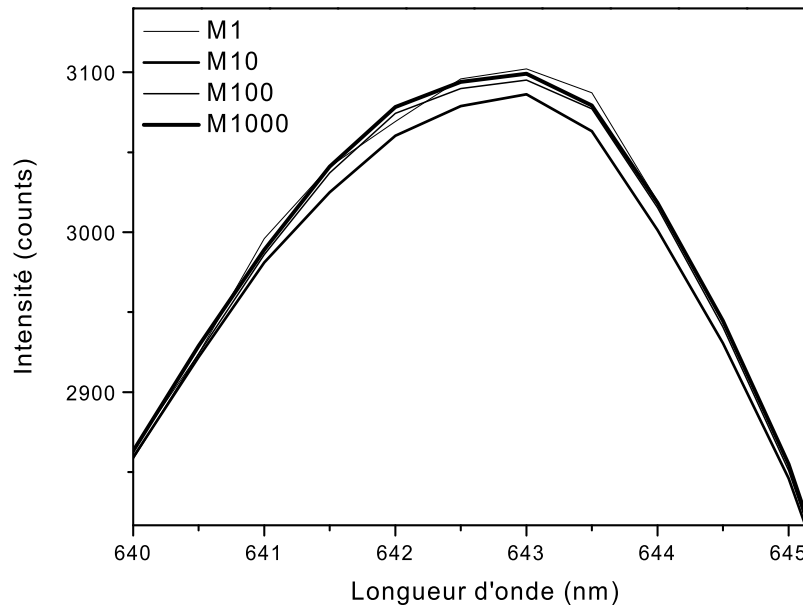


FIG. 2.16 – Spectres de transmission IBB-CEAS enregistrés pour différentes valeurs de moyennes de spectres (notées M). Un léger décalage en intensité est observé d'un spectre à un autre.

2.4 Conclusion et perspectives

Un système IBB-CEAS a été développé avec une LED émettant à 643 nm. Ce système a montré les avantages de la technique en terme de simplicité, robustesse, compacité et sensibilité. Avec une finesse modérée ($F \simeq 4000$), un temps d'intégration court est possible (140 ms) avec un niveau de bruit (exprimé en terme d'absorption) égale à 10^{-7} cm^{-1} (ou 5×10^{-6} par passage). Au bout de deux minutes de mesure (1000 spectres moyennés), ce bruit baisse à $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$. Le système mis en place a permis l'obtention à basse résolution des spectres d'absorption de NO_2 (issu d'un mélange certifié de NO_2 dans de l'air synthétique) avec un bon rapport signal sur bruit. Nous avons obtenu

une excellente coïncidence sur une plage de 80 nm avec un spectre de référence obtenu à partir de la section efficace d'absorption de Voigt *et al* déterminée à haute résolution et convolué avec la fonction d'appareil de notre spectromètre. La limite de détection pour le radical NO₂ est estimée à 1 ppbv pour deux minutes de temps d'acquisition ou encore 8 ppbv pour une seconde.

Des essais préliminaires ont été réalisés pour l'obtention du spectre d'absorption du radical NO₃. Une concentration de 5.78 ppbv a été mesurée avec une limite de détection de l'ordre de 72 pptv en 5 secondes. Une investigation expérimentale plus approfondie est à réaliser pour atteindre la limite de détection prévue (2 pptv en deux minutes de temps d'acquisition) et pour détecter les deux oxydes d'azote (NO₂ et NO₃) simultanément.

Une limitation de la IBCEAS, est la détermination expérimentale de la réflectivité des miroirs de la cavité. En effet, dans ce travail, nous avons observé une sous-estimation de 35% sur la mesure de l'absorption de NO₂ impliquant la même erreur sur sa concentration. Notre principale source d'erreur est la non prise en compte des pertes des miroirs (qui sont difficiles à déterminer). Cela implique la nécessité de calibrer le système avec un échantillon dont la concentration est connue précisément. La réflectivité peut être ainsi déduite grâce à l'équation (2.2). Le radical NO₂ reste un bon choix pour calibrer le système puisque son spectre d'absorption bien structuré couvre tout le visible.

Une étude de la variance d'Allan [109] devrait être réalisée afin de déterminer précisément pour quelle valeur de durée de moyenne la limite de détection cesserait de croître. Par ailleurs, la stabilisation de la LED en température (réalisée avec un module à effet peltier) est prévue afin d'éviter les déformations de la ligne de base observées. La sensibilité pourrait être améliorée en augmentant la finesse de la cavité, autrement dit en employant des miroirs à plus haute réflectivité. En effet augmenter la finesse par un facteur 10 impliquerait un gain par le même facteur en sensibilité.

Toutes ces perspectives que nous venons de citer sont actuellement considérées avec un nouveau montage qui a été développé par d'autres membres de l'équipe LAME. En effet, les résultats encourageants obtenus avec le système développé dans cette étude, ont suscité le développement d'un nouveau système impliquant des miroirs de réflectivité 10 fois plus importante et une LED (émettant à 625 nm) stabilisée en température. La limite de détection, actuellement atteinte avec ce système est estimée (à partir du bruit sur la ligne de base) à $4 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ en 100 secondes. Ce qui représente un gain de 10 en sensibilité pour des temps d'intégration toujours de l'ordre de la minute. Une

étude est en cours pour comprendre et maîtriser les dérives du système sur les temps longs (>100 s).

Enfin, le système décrit dans ce travail a été transporté et remonté dans les locaux de LSAMA en Tunisie. Au cours de cette période, il y a eu un transfert de savoir faire à un membre de l'équipe. Malheureusement faute de la disponibilité d'un mélange de gaz contenant le radical NO_2 en Tunisie, je n'ai pas pu reproduire ce qui a été fait à Grenoble. J'ai réalisé néanmoins des expériences pour analyser les gaz émis par des voitures. Des structures d'absorption reproductibles ont été observées mais leur attribution à des molécules connues a échoué. De plus, au cours de ces expériences, j'ai pu réellement vérifier la robustesse du système et me convaincre de la possibilité réelle d'en faire un système portable pour la détection des oxydes d'azote urbains (1 ppbv à quelques ppmv).

Chapitre 3

Réalisation de l'accordabilité d'un laser VECSEL à $2.3 \mu\text{m}$

3.1 Introduction

Les semiconducteurs sont des matériaux intermédiaires entre les isolants et les conducteurs. Lorsqu'ils se trouvent dans un état d'équilibre, ils sont isolants. En les dopant avec des impuretés (autres matériaux), ils peuvent conduire l'électricité. C'est cette propriété qui est à l'origine de l'intérêt des semiconducteurs et qui alliée à la miniaturisation jusqu'aux limites imposées par la mécanique quantique permet la réalisation de composants électroniques et opto-électroniques.

Les premiers lasers à base de matériaux semiconducteurs sont apparus en 1962 [34, 86]. Le développement des techniques d'épitaxie par jets moléculaires et par dépôt chimique de composés organométalliques en phase vapeur ont permis de synthétiser des empilements de différents matériaux semiconducteurs en contrôlant l'épaisseur des couches déposées avec une précision voisine de la monocouche atomique. En jouant sur la composition d'alliages semiconducteurs lors de l'épitaxie, il y a eu l'apparition des lasers à base de puits quantiques de haute qualité [105] avec lesquels l'inversion de population (et donc l'effet laser) peut être obtenue par pompage électrique ou optique. Ces derniers ont permis de réaliser des sources lasers de fort rendement, de faible dimension et de faible consommation fonctionnant en continu et à température ambiante [22]. Par rapport aux diodes lasers à base de semiconducteurs apparues auparavant (les homojonctions, jonctions PN à base de GaAs et les lasers à base d'hétérostructures AlGaAs/GaAs), les lasers à puits quantiques ont permis un meilleur confinement des porteurs dans la structure, un abaissement du courant

seuil laser, un fonctionnement laser à plus haute température et un accès à une large gamme de longueurs d'onde. En effet, en ajustant la largeur ou la composition du puits, il est possible de faire varier l'énergie de transition entre les niveaux confinés et donc la longueur d'onde sur des centaines de nanomètres. Actuellement, les lasers à puits quantiques couvrent une gamme spectrale de fonctionnement qui s'étend de l'ultra-violet [7] à l'infra-rouge lointain [111].

Les lasers à semiconducteurs sont caractérisés par leur compacité, leur faible coût de production mais surtout la large plage spectrale qu'ils permettent de couvrir tout en fonctionnant autour de la température ambiante. Initialement sont apparus les diodes lasers à émission par la tranche [34, 86], puis les VCSELs (Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers) à émission verticale en micro-cavité [42] et les VECSELs (Vertical-External-Cavity Surface-Emitting Lasers) à émission verticale en cavité externe [52]. Ces deux derniers types de lasers et les diodes lasers type DFB (Distributed FeedBack) [3, 22, 96], qui représentent une technologie particulière d'une diode laser à émission par la tranche, peuvent être réglés et balayés convenablement en monofréquence sur une large région spectrale (pouvant aller jusqu'à 30 cm^{-1}) avec une raie laser assez fine (MHz ou $< \text{MHz}$) et sans sauts de modes. Ainsi ces trois sources se sont avérées bien adaptées à la spectroscopie d'absorption des gaz dans la gamme $2\text{-}2.7 \mu\text{m}$ [27, 47, 75]. De plus leur compacité est favorable pour le développement d'instruments portables pour l'analyse de gaz [47].

Dans ce chapitre, je décris d'abord brièvement les trois sources lasers citées précédemment (DFB, VCSEL, VECSEL) afin de mettre en avant les avantages des sources VECSELs. En effet, en collaboration avec l'Institut d'Electronique du Sud (IES) à Montpellier, j'ai développé un laser VECSEL fonctionnant à $2.3 \mu\text{m}$ en continu à température ambiante. La plage spectrale moyen-infrarouge choisie est une fenêtre atmosphérique sur plusieurs molécules (CO , CH_4 , NH_3 , HF , *etc*). L'application visée est la spectroscopie d'absorption à haute sensibilité pour l'analyse de gaz à l'état de traces.

Ensuite je décris le dispositif expérimental mis en place pour la réalisation d'un balayage monofréquence et monomode transverse du VECSEL et son contrôle par ordinateur. Suit une description des étapes ayant permis l'obtention d'un tel balayage sur une grande plage spectrale, ce travail a été effectué particulièrement avec Peter Cermak dont le sujet de thèse est plus spécifiquement centré sur l'étude des lasers VECSELs. Enfin je présente des résultats préliminaires que j'ai obtenus avec l'injection du VECSEL $2.3 \mu\text{m}$ dans une cavité optique (forme en V, finesse modérée) employant la technique OF-

CEAS (Optical-Feedback-Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy), technique dont le principe est décrit dans le paragraphe (1.3.2) du premier chapitre.

3.2 Description des lasers DFB, VCSEL, VECSEL

Nous notons que dans toute la suite, nous considérons que la distribution d'intensité du faisceau laser émis par la zone active est définie par un faisceau gaussien suivant un front d'onde plan. Nous utiliserons souvent le terme "waist" (même si nous l'avons auparavant utilisé dans le premier chapitre), qui a été défini dans l'annexe A (équation (A.8)). Nous rappelons que ce terme désigne la taille du faisceau laser à $1/e^2$ du maximum de l'intensité lumineuse du faisceau (équation (A.8)). De plus nous utiliserons le terme "diamètre du waist" pour indiquer une valeur égale à $2 \times \text{waist}$.

3.2.1 Diodes lasers à émission par la tranche

Dans une diode laser à émission par la tranche (figure (3.1)), le faisceau laser se propage dans le plan des couches semiconductrices à travers un guide optique et sort par la tranche de l'échantillon. Une diode laser est constituée d'une zone active à puits quantiques (épaisseur de quelques microns) et de deux couches de confinement de part et d'autre de la couche de gain. Cette disposition en couches agit comme guide optique puisque les couches de confinement ont des indices de réfraction inférieurs à celui de la couche de gain.

Le confinement du champ optique dans la couche de gain empêche l'étalement du faisceau dans les couches de confinement et réduit les pertes par absorption à l'intérieur de la diode. Les facettes de la diode jouent le rôle de miroirs et permettent ainsi de créer une cavité laser de longueur d'une centaine de micromètres.

En général, les diodes laser à guidage par l'indice présentent un gain très fort (gain par passage 100%) pour compenser des pertes de cavité importantes, dues principalement au dopage de la structure nécessaire pour le pompage électrique des puits quantiques. Le miroir de sortie possède une faible réflectivité (de l'ordre de 30%) donc les photons font peu d'allers retours dans la cavité mais subissent une grande amplification (le facteur gain-moins-pertes est élevé).

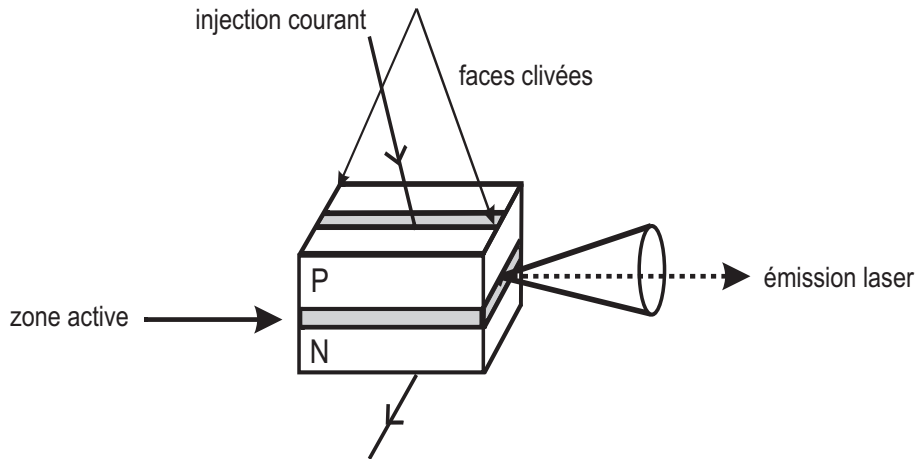


FIG. 3.1 – Représentation schématique d'une diode laser à semiconducteur à émission par la tranche.

Étant donné la faible section du guide, uniquement le mode transverse fondamental électrique peut se propager avec une polarisation linéaire bien définie. Par ailleurs, puisque la taille de la zone émettrice est faible ($\simeq 1 \mu\text{m} \times$ quelques μm), le faisceau laser est fortement elliptique et divergent. Des perturbations telles que l'émission spontanée et un couplage non linéaire entre les modes peuvent induire un caractère multimode du laser. En général, il y a aussi une mauvaise suppression des modes latéraux. Enfin, ces diodes présentent une forte sensibilité au retour inverse de la lumière qui dégrade davantage leur stabilité spectrale. Toutes ces caractéristiques ne sont pas favorables pour l'utilisation d'une diode laser à émission par la tranche pour la détection de gaz.

Une technologie pour obliger l'émission d'un laser semiconducteur à rester monofréquence sur une plage spectrale suffisante est la réalisation d'un réseau sur le guide laser produisant une rétroaction distribuée sur sa longueur (Distributed Feedback) [22]. Un réseau de Bragg occupe toute la longueur de la cavité. Donc le gain est couplé au réseau. La faible section du guide force la propagation du mode transverse fondamental TEM_{00} uniquement [96] avec une polarisation linéaire bien définie. Mais le faisceau laser reste très divergent, son facteur de qualité M^2 (défini dans l'annexe A) est supérieur à 1, et il est fortement elliptique. La suppression des modes latéraux est limitée par l'émission spontanée [22]. La largeur de l'émission laser est de l'ordre du MHz [27]. Vers $2.3 \mu\text{m}$, une diode DFB permet une puissance d'émission élevée de l'ordre de 5 mW à température ambiante [27].

Dans cette configuration, le pompage électrique induit une variation de la température dans la zone active (dont la valeur dépend de la dissipation de la chaleur dans la structure) générant à son tour une variation d'indice optique et donc une variation de la longueur d'onde du mode longitudinal. Une variation de la position spectrale du maximum de gain peut être également induite. Mais étant donné que que l'accordabilité du gain ($\simeq -75$ GHz/K) est six fois plus rapide que celle du mode ($\simeq -12$ GHz/K) [27], des sauts de modes peuvent apparaître. Ce qui peut être considéré comme une limitation pour l'obtention d'une accordabilité continue, avec une diode laser DFB, sur une large plage spectrale.

3.2.2 VCSELS à micro-cavité

Dans le cas d'un VCSEL (figure (3.2)), le faisceau laser se propage perpendiculairement au plan des couches et sort par la surface de l'échantillon [42] avec un diamètre de mode de quelques microns à quelques dizaines de microns. L'épaisseur du milieu à gain formé par des puits quantiques et des barrières est de quelques μm , donc nettement inférieure à celle des diodes à émission par la tranche. Le gain par passage est alors faible ($< 5\%$). Pour permettre l'effet laser, les pertes doivent donc être suffisamment faibles. Il est alors nécessaire que les deux miroirs de Bragg, qui forment la micro-cavité laser et qui sont disposés de part et d'autre de la zone active, soient de bonne qualité et de réflectivité proche de 1 (99.99%). Les miroirs de Bragg sont composés d'une répétition de deux couches (paires) alternant haut et bas indices de réfraction. L'épaisseur optique de chaque couche est égale au quart de la longueur d'onde du laser dans le matériau. Le nombre de couches nécessaires pour atteindre un haut pouvoir réflecteur dépend de l'écart en indice entre les deux matériaux utilisés.

Dans le cas d'un VCSEL, deux schémas de pompage sont envisageables pour produire une inversion de population dans le milieu de gain et donc l'effet laser. Le premier consiste en un pompage électrique par transport d'électrons directement dans les niveaux excités des puits quantiques par des électrodes et des canaux semiconducteurs dopés. Les miroirs de Bragg supérieurs et inférieurs sont des matériaux dopés respectivement de type P et N formant une jonction P-N. Le dopage des matériaux induit des pertes optiques (les semiconducteurs étant absorbants) et un échauffement local du au transport des porteurs. Le deuxième schéma est un pompage photonique [20] qui évite cet échauffement puisque les porteurs sont générés directement dans la zone de

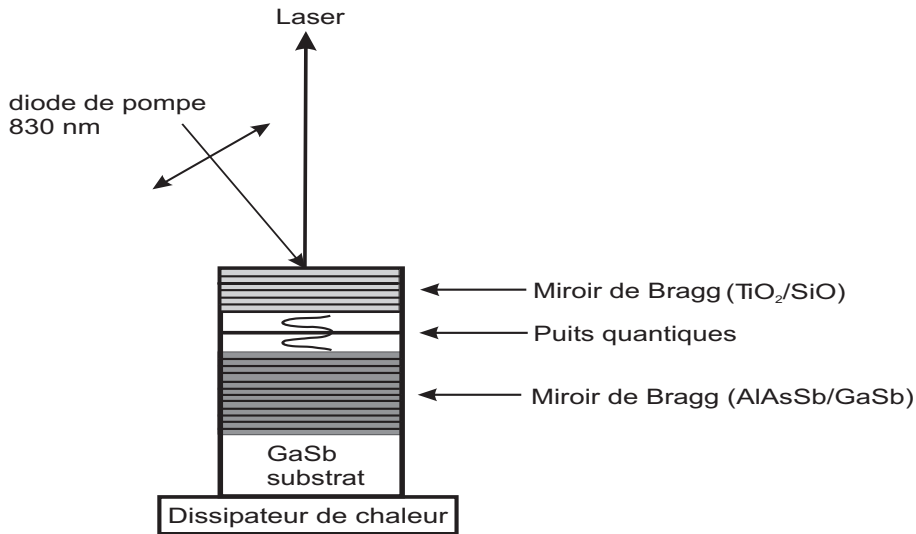


FIG. 3.2 – Structure d'un laser à émission verticale par la surface en micro-cavité pompé optiquement par une diode laser à 830 nm. Le faisceau laser se propage perpendiculairement au plan des couches semiconductrices et sort par la surface de l'échantillon [20].

gain qui entre autre n'est pas dopée. De plus, le pompage optique évite des étapes techniques complexes et souvent coûteuses lors de la préparation des échantillons (gravures, passivations, pose de contacts électriques). L'échantillon est prêt pour le pompage optique juste après l'épitaxie.

Le faisceau laser d'un VCSEL est monofréquence proche de la limite de diffraction (TEM_{00}) avec une divergence de l'ordre de 5° [27] donc nettement moins divergent par rapport à une diode laser à émission par la tranche.

La faible longueur de la cavité induit (malgré la haute finesse de la cavité) une largeur d'émission de l'ordre du MHz [100] et une grande sensibilité au retour inverse de la lumière [101], comparables aux diodes lasers.

Dans la structure VCSEL, la polarisation n'est pas stable. En conséquence, il y a une levée de dégénérescence de la fréquence du laser pour les deux états de polarisation linéaire. Cette instabilité est liée à la biréfringence de la cavité. Vers $2.3 \mu\text{m}$, les VCSELs délivrent une puissance de l'ordre du milliwatt [20].

Tout comme pour une diode laser à émission par la tranche, l'émission spontanée et le couplage non linéaire entre les modes peuvent induire un caractère multimode du faisceau laser [27]. Également, l'accordabilité du gain ($\simeq -75 \text{ GHz/K}$) est six fois plus rapide que celle du mode ($\simeq -12 \text{ GHz/K}$) [27], ce qui peut engendrer des sauts du mode du laser. Cela représente une limita-

tion pour l'obtention d'une accordabilité continue sur une large plage spectrale avec un VCSEL.

Afin d'améliorer ce comportement, le VCSEL peut être modifié en remplaçant un des deux miroirs de Bragg par un miroir concave externe formant ainsi une cavité laser externe stable s'étendant dans l'air (structure VECSEL, figure (3.3)).

3.2.3 VECSELS

Dans le cas d'un VECSEL (figure (3.3)), le résonateur est plan-concave. Cette configuration permet alors d'avoir un mode laser stable [5, 75] dont la taille est définie par les conditions de stabilité de la cavité. En ajustant la dimension de la zone pompée, il est possible de favoriser une émission monomode transverse TEM_{00} . La dimension de cette zone, déterminée par la focalisation du faisceau du laser de pompe, est choisie de manière à satisfaire un compromis entre la nécessité d'une densité de pompage suffisante pour dépasser le seuil de transparence (état d'absorption nulle) des puits quantiques (formant la zone active) et produire une inversion de population suffisante et la nécessité de dissiper la chaleur produite sur une surface suffisante. L'efficacité de cette dissipation dépend aussi beaucoup des matériaux composant le miroir de Bragg épitaxié.

En accordant le diamètre du waist de la diode de pompe à celui du mode TEM_{00} de la cavité externe, uniquement de tels modes lasent et sont caractérisés par une divergence de quelques degrés seulement [27, 75]. La cavité externe et le gain permettent d'éliminer tous les modes transverses d'ordre élevé qui ont généralement plus de pertes (diffusion, diffraction) et moins de gain. En effet leur profil spatial déborde de la zone pompée sur une zone non pompée qui est en fait absorbante puisque les puits quantiques absorbent en-dessous d'un certain niveau de pompage (comme mentionné plus haut).

Les VECSELS sont capables de générer une forte puissance à température ambiante. Des exemples de puissances qui ont été obtenues : de l'ordre d'une dizaine de milliwatts vers $2.3 \mu\text{m}$ [19] et vers $2.1 \mu\text{m}$ [18] et de 8 watts à $1 \mu\text{m}$ [94]. En général, les VECSELS présentent une polarisation linéaire bien définie (qui n'est pas systématique, point discuté lors de la description de la structure d'un VCSEL).

Pour obtenir un grand nombre d'allers retours des photons dans le milieu amplificateur (à cause du faible facteur gain par passage), les miroirs de la cavité doivent être de bons réflecteurs (pour réduire les pertes). Il en résulte

que la longueur de cohérence de la radiation émise est grande et donc la largeur spectrale est fine, pouvant descendre en-dessous de 20 kHz [27]. Cela est particulièrement intéressant pour une éventuelle injection efficace des modes d'une cavité optique de haute finesse.

Le profil de gain des puits quantiques est très large spectralement (100 cm^{-1} à 200 cm^{-1}) comprenant un grand nombre de modes longitudinaux de la cavité laser. Par construction, tous ces modes possèdent un maximum du champ en correspondance des puits quantiques.

Par ailleurs, il a été démontré que dans le cas du VECSEL pour une cavité de longueur variant entre 1 et 20 mm, les effets parasites tels que le couplage non-linéaire entre les modes sont relativement faibles [28]. Aussi, étant donné que la cavité est non guidée et de haute finesse, il n'y a pas d'effet d'émission spontanée. Il est donc relativement facile d'obtenir (après quelques milliers d'allers-retours dans la cavité laser) un système où un seul mode longitudinal lase grâce à son facteur de gain-moins-perdes gagnant.

De plus, dans un VECSEL, étant donné que la cavité est étendue dans l'air donc d'indice optique constant, la longueur d'onde des modes longitudinaux est principalement déterminée par la longueur de la cavité. Ainsi la cavité est découplée du gain induisant la possibilité de contrôler chaque paramètre (mode et courbe de gain) seul. Ce qui présente un avantage considérable, par rapport aux VCSELs et les DFB, pour un balayage monofréquence en continu très large bande et contrôlé de la longueur d'onde [27, 75]. Mais réaliser un balayage sans sauts de modes n'est pas une opération facile et évidente. Notamment, il faut accorder la position des modes et le maximum de la courbe de gain en synchronie, comme nous le démontrerons plus loin dans le chapitre.

Notons que différentes stratégies peuvent être employées pour rendre le VECSEL sélectif spectralement, un exemple consiste à placer dans la cavité un filtre spectral plus fin que le gain [40] dont nous pouvons contrôler plus facilement la longueur d'onde pour le balayage du VECSEL. Nous remarquons également qu'aujourd'hui, les VECSELs s'étendent de 0.8 à $2.7 \mu\text{m}$ [18, 75, 94].

En conclusion, nous avons essayé de présenter brièvement une description des sources lasers à base de semiconducteurs les plus utilisées dans l'infrarouge proche (DFB, VCSELs, VECSELs). Nous pouvons en déduire que les VECSELs sont les meilleurs candidats pour notre objectif : balayage large bande en continu à température ambiante et excitation des modes d'une cavité optique de finesse modérée avec la technique OF-CEAS, notamment pour la détection de gaz.

Pour plus de détails sur les diodes lasers à base de semiconducteurs, le lecteur peut se reporter à [95] et à [27] pour une comparaison des trois sources citées (pour la région 2-2.7 μm). Également nous pouvons recommander le manuscrit de thèse d'Aimeric Ouvrard qui porte sur l'étude et la réalisation de ces sources [76].

3.3 Dispositif expérimental

3.3.1 Structure VECSEL

Le système VECSEL utilisé dans ce travail est illustré par la figure (3.3). Le VECSEL est formé par un 1/2 VCSEL et un miroir concave externe (99.2 \pm 0.25% de réflectivité, 2 mm de rayon de courbure) qui joue le rôle de coupleur de sortie.

Le 1/2 VCSEL est une structure épitaxiée sur un substrat de GaSb sur lequel sont déposés successivement un miroir de Bragg à haute réflectivité réalisé par dépôt de plusieurs couches d'indice alterné (AlAsSb/GaSb) et une zone active formée par des puits quantiques (GaInAsSb) séparés par des barrières (GaAlAsSb) non dopées et capables d'absorber efficacement la lumière du laser de pompe pour générer une recombinaison radiative entre les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence du puit quantique (la structure électronique des semiconducteurs se présente en forme de bandes de valence et de conduction [21]).

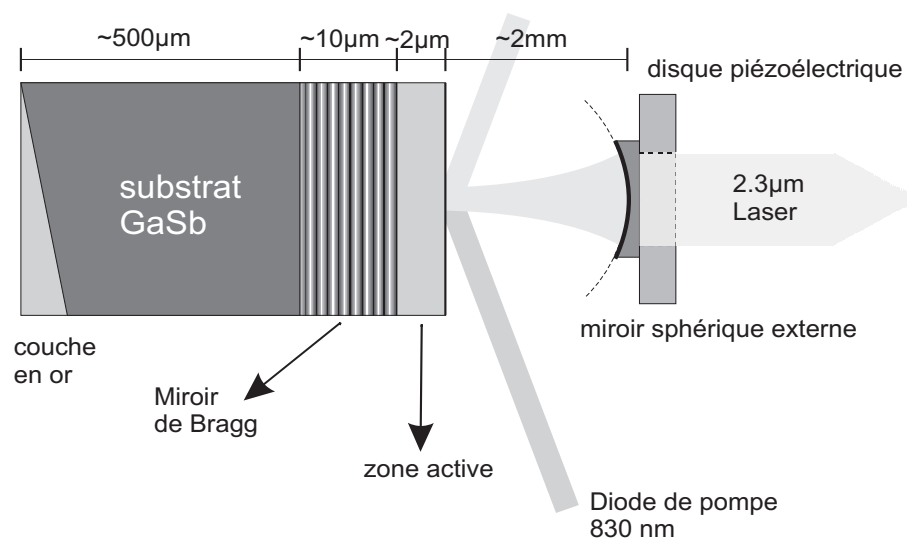


FIG. 3.3 – Structure du VECSEL à 2.3 μm .

Le miroir externe est monté dans un trou au centre d'un piézoélectrique en forme de disque de diamètre 20 mm, permettant son déplacement axiale. Ce déplacement a été mesuré et correspond à $8 \mu\text{m}$ sous une tension de 20 Volts. Le bord du disque piézoélectrique est collé sur un anneau en aluminium placé dans une monture d'alignement angulaire. Cette monture est fixée sur un platine de translation qui permet de faire varier la longueur de la cavité. La cavité laser, formée par le miroir de Bragg et le miroir concave externe, est stable pour des longueurs entre 0 et 2 mm.

La surface arrière du substrat ($500 \mu\text{m}$ d'épaisseur), présentant une couche en or (d'épaisseur 300 nm), forme un angle de (2°) par rapport à celle du miroir de Bragg afin d'éviter un retour en arrière de la lumière dans la cavité laser et donc la formation d'une cavité parasite avec le miroir de Bragg épitaxié. Cette cavité induirait une modulation des pertes effectives de la cavité entraînant des sauts de modes [26].

Pour plus de détails sur la structure d'un VECSEL, le lecteur peut se reporter à [19].

Le VECSEL est monté sur un support en cuivre refroidi par un peltier monté sur un support dissipateur en aluminium. Le peltier est contrôlé par un circuit PID (Proportionnel Intégral Dérivé). La température est commandée par une tension imposée en entrée du PID. Au niveau du peltier, il y a une thermistance. Une tension est alors envoyée au PID qui tend à l'ajuster à la tension qui lui est imposée en envoyant la valeur adéquate du courant au peltier. Deux modèles de contrôleurs sont utilisés : le ILX (modèle LDT-5948) et un autre réalisé au laboratoire.

Un faible flux d'air sec est envoyé sur la surface du VECSEL continûment afin d'éviter toute condensation sur sa surface.

3.3.2 Banc optique

Le système optique monté dans ce travail est présenté sur la figure (3.4). Le VECSEL est pompé optiquement par une diode laser fonctionnant à 830 nm. Le faisceau de pompage est d'abord collimaté puis focalisé sur le VECSEL par deux lentilles de focales respectivement égales à 4.5 mm et 50 mm. Pour une incidence égale à 70° , angle proche de celui de Brewster [75], la projection du faisceau elliptique de pompe est presque exactement circulaire sur le VECSEL. Une lame demi-onde permet d'orienter la polarisation du faisceau de pompe dans le plan d'incidence afin d'optimiser la transmission de la pompe dans la zone active et un meilleur accord spatial au mode TEM_{00} de la cavité

laser. Aussi ceci permet d'avoir des cavités laser de longueur millimétrique. L'efficacité d'absorption du faisceau de pompe dans la zone active est $\simeq 90\%$. L'émission laser est proche de $2.3 \mu\text{m}$.

Notons qu'un pompage proche de l'incidence normale demanderait d'une part l'élimination de l'ellipticité naturelle des diode lasers que nous avons à disposition pour le pompage, et d'autre part permettrait une injection de seulement 70% de la puissance de pompe car l'indice des semiconducteurs utilisés est proche de 3.5. Ce qui donne une réflexion typique de 30% à l'incidence normale.

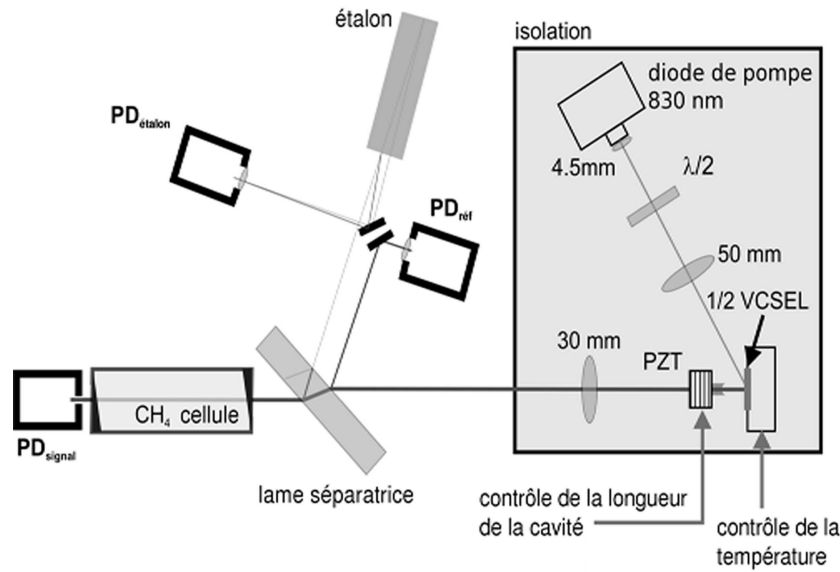


FIG. 3.4 – Montage expérimental-Balayage monofréquence du Laser VECSEL à $2.3 \mu\text{m}$ montré sur la figure (3.3).

Une mesure expérimentale du diamètre du waist du faisceau de pompe puis un calcul des matrices ABCD caractérisant sa propagation à travers les deux lentilles de collimation et de focalisation, nous permettent d'estimer à $18 \mu\text{m}$ le waist du faisceau de pompe sur le $1/2$ VCSEL. La figure (3.5) montre la variation du diamètre du waist du mode sur la surface du VECSEL en fonction de la longueur de la cavité, calculé en considérant que la cavité laser est la moitié d'une cavité symétrique [113].

Par ailleurs, le diamètre du waist est maximal pour une longueur de cavité valant la moitié du rayon de courbure du miroir sphérique externe. La partie extrême de la courbe est appelée bord de stabilité et le laser ne peut pas fonctionner au-delà. Une valeur typique, pour permettre un bon compromis entre la dissipation et la densité de pompage, se situe entre 20 et $30 \mu\text{m}$. A

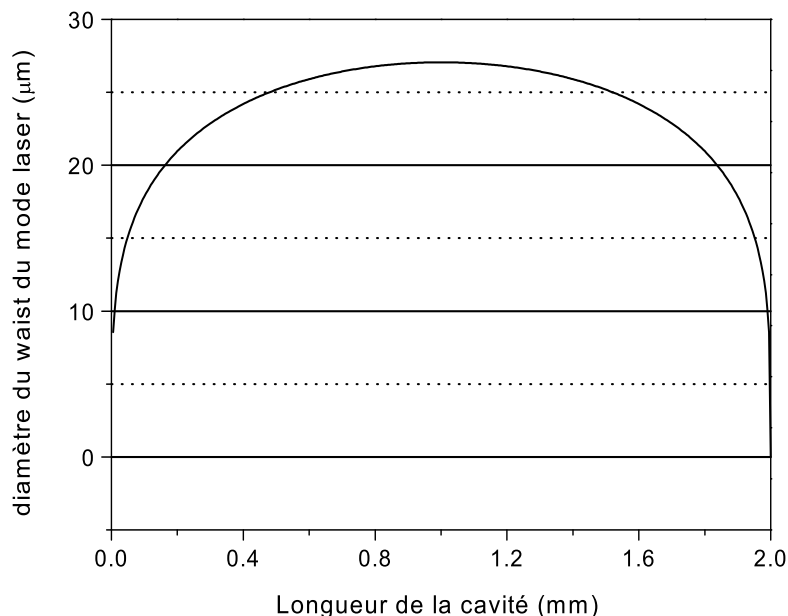


FIG. 3.5 – Diamètre du waist du mode gaussien TEM_{00} , calculé en considérant que la cavité laser est la moitié d’une cavité symétrique, en fonction de sa longueur.

partir de l’expérience, le VECSEL est monomode transverse longitudinal pour des longueurs de la cavité allant de 1.8 à 1.4 mm, correspondant à des diamètres de waists égaux à 22 et 26 μm . Le fait que nous ayons constaté que ce laser fonctionne avec une bonne efficacité (2-3 mW pour 100 mW de pompe), nous pensons que le diamètre du waist du faisceau de pompe est plus large que celui qui a été déterminé expérimentalement.

Dans toute la suite, nous considérons une longueur de cavité laser de l’ordre de 1.4 mm (voir le paragraphe (3.5.2)). Étant donné que nous observons un bruit en fréquence sur le signal de l’étalon du à une sensibilité aux bruits acoustiques entourant notre dispositif expérimental, nous plaçons notre échantillon VECSEL sous une boîte en polystyrène.

Le faisceau laser est envoyé sur une lame séparatrice (figure (3.4)). La fraction du faisceau réfléchi par la première face de la lame est récupérée par une photodiode notée $\text{PD}_{\text{réf}}$. Ce signal sert comme référence pour pouvoir contrôler l’évolution de la puissance du VECSEL durant son balayage en fréquence. Par contre, la fraction réfléchi par la deuxième face de la lame est envoyée sur

un étalon solide de faible finesse à faces planes sans revêtement, placé à une incidence proche de la normale. L'étalon est de longueur 5 cm donc d'intervalle spectral spectral libre (ISL) égal à 2.1 GHz (compte tenu de l'indice de CaF_2 égal à 1.4). Le signal résultant de l'interférence des deux faisceaux réfléchis par les deux faces de l'étalon est acquis par une photodiode notée $PD_{\text{étalon}}$.

En présence d'un balayage du laser, le signal de l'étalon en transmission ou en réflexion est une sinusoïde en fonction de la fréquence du laser. Si le laser saute de mode, une discontinuité apparaît sur cette sinusoïde. Ainsi le signal de l'étalon permet le contrôle du balayage monofréquence du laser. L'utilisation de l'étalon en réflexion, proche de la normale (afin d'éviter la rétroaction optique vers la source laser) permet d'obtenir une sinusoïde avec un contraste proche de 100%. Une réduction du contraste peut alors renseigner facilement sur l'éventuelle opération multi-modes du laser (figure (3.7)).

Par ailleurs, la plage spectrale balayée par le laser peut être estimée en comptant le nombre des franges observées. Enfin, la partie transmise du faisceau laser est envoyée sur une cellule en verre remplie de méthane à une pression de 1 bar et de longueur 5 cm. Le signal de transmission de la cellule est acquis par une photodiode notée PD_{signal} .

Tout le système est contrôlé par ordinateur. En effet, une carte USB de conversion analogique-numérique et numérique-analogique (National Instrument USB 6251, 16 bits de résolution) est utilisée pour numériser les signaux acquis par les différentes photodiodes citées ($PD_{\text{réf}}$, $PD_{\text{étalon}}$ et PD_{signal}) et pour contrôler la température du VECSEL et la longueur de la cavité laser. Tous ces signaux et ces paramètres sont traités simultanément par des programmes Labview.

3.4 Balayage de la longueur d'onde

3.4.1 Effet de la variation de la longueur de la cavité

Dans le cas d'un VECSEL, étant donné que la cavité laser est remplie d'air donc supposée d'indice optique constant, la longueur de la cavité fixe la position en fréquence des modes longitudinaux (point déjà mentionné dans le paragraphe (3.2)) et donc la fréquence d'émission laser.

En appliquant une tension aux bornes du disque piézoélectrique, nous pouvons balayer la fréquence du laser ($\Delta \nu_{\text{laser}} = \nu_{\text{laser}} \times \Delta L_{\text{cavité}} / L_{\text{cavité}}$). Si la courbe de gain ne se déplace pas, il en résulte que le mode longitudinal qui verra le maximum de la courbe gain moins pertes le plus fort n'est pas tou-

jours le même au cours du balayage du disque piézoélectrique (figure (3.6)). Des sauts de mode peuvent alors être observés à chaque fois que le gain devient plus important pour un nouveau mode.

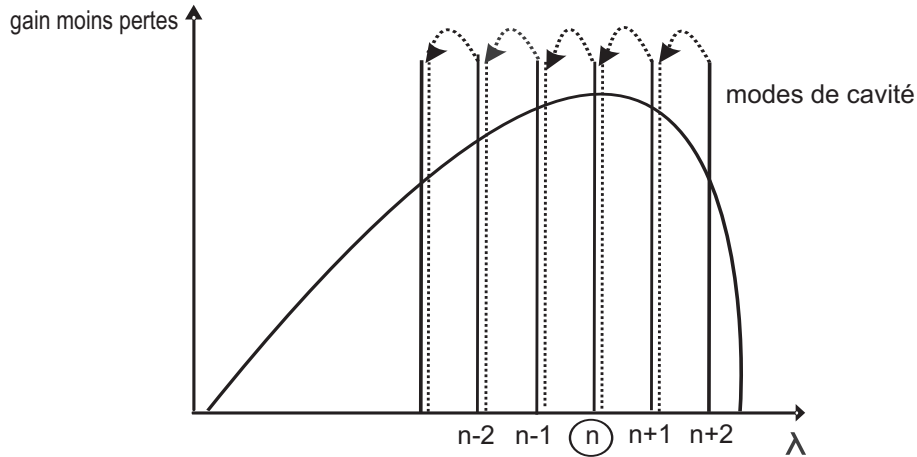


FIG. 3.6 – Effet du changement de la longueur de la cavité sur les modes longitudinaux. Précisément est montré le cas d'une cavité dont la longueur diminue, ce qui induit l'augmentation de la valeur de l'intervalle spectral libre. La position initiale du mode est en trait plein, après déplacement la position du mode est en pointillés. La courbe de gain ne se déplace pas donc le maximum de la courbe gain moins pertes ne voit pas le même mode longitudinal (initialement n puis $n + 1$).

Sur la figure (3.7), nous montrons une simulation de sauts de modes qui peuvent être observés dans deux cas (A) et (B) correspondant respectivement au cas de notre échantillon VECSEL (le substrat présente un angle par rapport à la surface du miroir de Bragg) et au cas où il y a une cavité parasite entre le substrat et le Bragg épitaxié, pour la longueur de cavité ($=1.6$ mm).

Nous notons, sur la figure (3.7) (A), que les sauts de modes sont uniformément espacés par un intervalle spectral libre noté ISL . Dans le cas de la figure (3.7) (B), nous observons que pour la même plage de longueur de cavité, la modulation des pertes induit une figure plus complexe des sauts de modes, nettement plus nombreux que dans le premier cas et présentent des séparations non uniformes et plus faibles qu'un ISL .

3.4.2 Action de la température et de la puissance de pompe

La température a une influence directe sur le comportement du VECSEL, puisque le gap (qui représente l'écart en énergie entre la bande de valence et

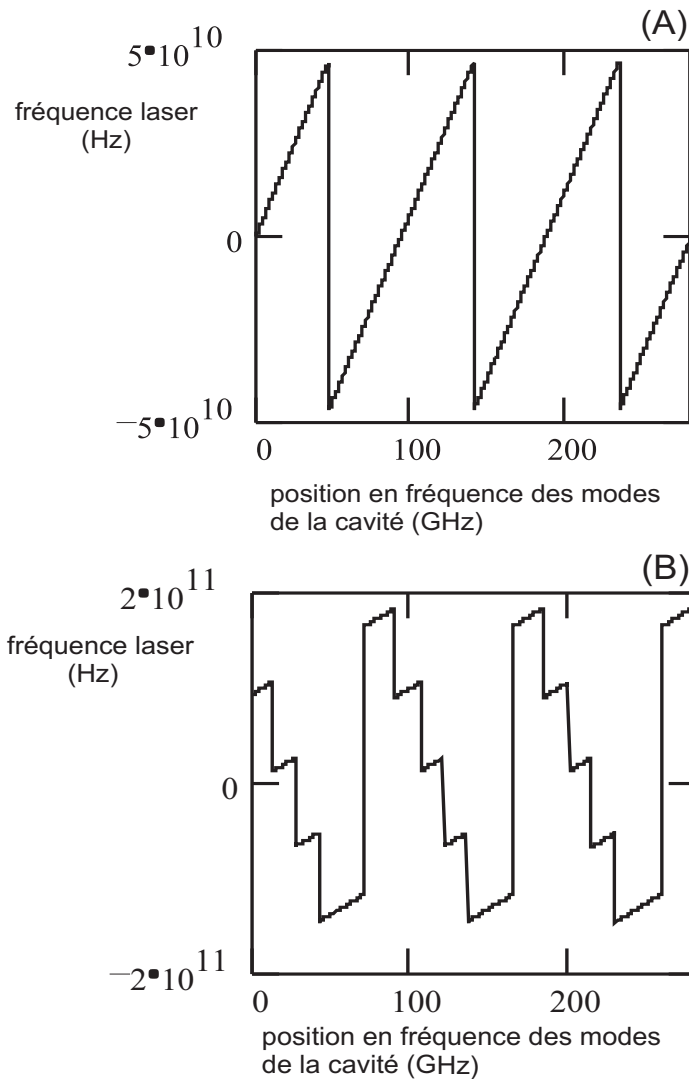


FIG. 3.7 – Simulation de sauts de modes pour longueur de cavité ($=1.6$ mm) dans deux cas : (A) correspond au cas de notre échantillon VECSEL et (B) correspond au cas où il y a une cavité parasite entre le substrat et le Bragg épitaxié. Nous observons sur la figure (A) des sauts de modes uniformément espacés (par un intervalle spectrale libre noté *ISL*) et sur la figure (B) des sauts de modes plus nombreux avec des séparations non uniformes et plus faibles qu'un *ISL*.

la bande de conduction du puit quantique) diminue avec la température. En conséquence, le maximum du gain se déplace vers les grandes longueurs d'onde.

La diode de pompe a globalement le même effet puisqu'elle permet un échauffement très localisé du VECSEL. Ses effets sont très rapides (quelques μ s) puisque la température ne change que dans une zone très petite. Le peltier, par contre, fait varier la température de tout l'échantillon et du support de

cuire et il faut attendre que le tout se stabilise en température (attente de l'ordre d'une minute). Donc ces deux paramètres permettent de jouer sur le positionnement de la courbe de gain, mais avec des temps caractéristiques très différents.

Typiquement le déplacement de la courbe de gain est de l'ordre de 3 cm^{-1} par kelvin. En changeant la température, les modes ne bougent pas. Alors également dans ce cas, le mode longitudinal qui verra le maximum de la courbe gain moins pertes le plus fort ne sera pas le même au cours du balayage de la température du laser (figure (3.8)) et donc des sauts de modes seront observés.

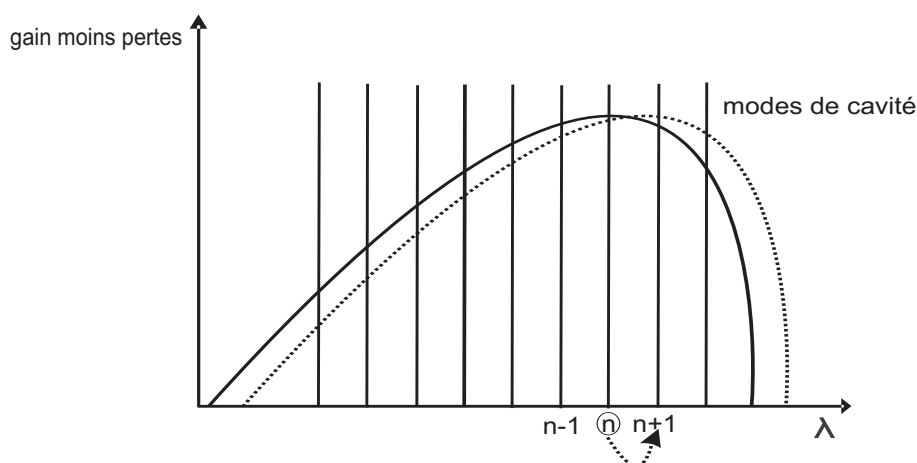


FIG. 3.8 – Effet de la variation de la température sur la courbe de gain. Les modes ne se déplacent pas alors que la courbe de gain se déplace d'une position initiale (en trait plein) à une deuxième position (en pointillés). Donc le maximum de la courbe gain moins pertes ne voit pas le même mode longitudinal (initialement n puis $n + 1$).

En conclusion, pour pouvoir réaliser un balayage continu en fréquence le plus large possible du VECSEL, il faut réussir à balayer simultanément la puissance de pompe ou la température et la longueur de la cavité de manière à ce que le même mode possède le maximum de gain moins pertes tout au long du balayage.

En un premier temps, nous choisissons de réaliser un balayage lent large bande du VECSEL en balayant simultanément la température et la longueur de la cavité (paragraphe (3.5.3)).

3.5 Mode opératoire

3.5.1 Caractérisation VECSEL

Il est primordial de caractériser le VECSEL, autrement dit repérer quelles sont les valeurs de la température et de la puissance de pompe pour lesquelles il lase le mieux. Ce qui implique, que pour différentes températures (figure (3.9)), nous mesurons la puissance émise par la cavité laser (en utilisant un puissance mètre, Modèle Melles Griot) pour différentes valeurs de la puissance de pompe. Le VECSEL utilisé présente un maximum de puissance de l'ordre de 2.7 mW pour 5°C et 138 mW de puissance de pompage.

Notons que si nous avons une plus haute puissance de pompage, nous aurions pu avoir une plus haute puissance de sortie car les courbes illustrées sur la (figure (3.9)) ne montrent pas d'effet de saturation pour des températures en dessous de 15°C [75].

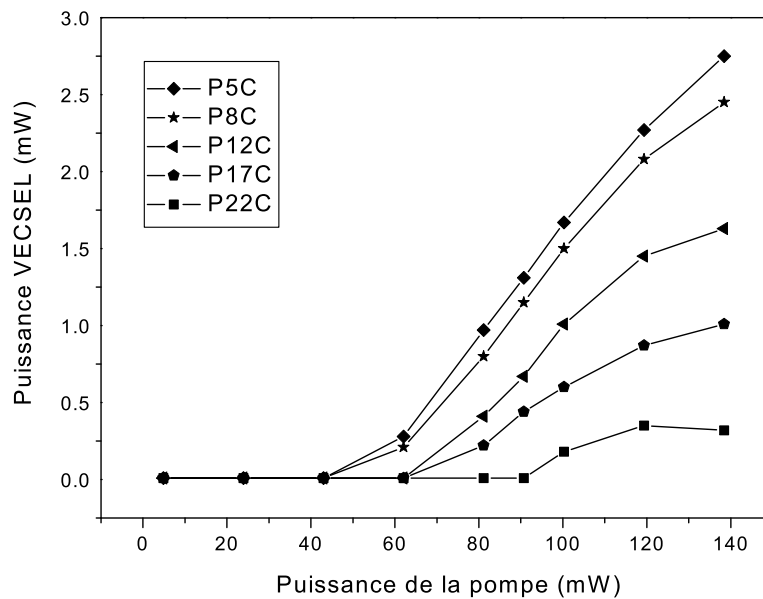


FIG. 3.9 – Caractérisation du VECSEL 2.3 μm .

3.5.2 Détection des sauts de modes

Comme nous l'avons mentionné auparavant, nous choisissons de réaliser un balayage simultané de la température et de la longueur de la cavité (grâce à

une rampe appliquée sur le piézoélectrique) pour obtenir un balayage continu le plus large possible du VECSEL. Pour éviter les sauts de modes du laser, il est donc utile de déterminer leur apparition en fonction des deux paramètres : la température du VECSEL et la longueur de la cavité laser.

Par ailleurs, comme nous l'avons déjà décrit dans le paragraphe (3.3.2), le signal de l'étalon permet de vérifier le comportement monofréquence du laser. Lors du balayage du laser, le signal de l'étalon est une sinusoïde en fonction de la fréquence du laser. Des sauts de modes peuvent alors être détectés par des discontinuités sur le signal de l'étalon. La détection automatique de ces discontinuités se fait par ordinateur en utilisant un algorithme, implémenté dans un programme Labview, et basé sur l'analyse de la dérivée du signal d'étalon.

La procédure de calibration des spectres de la cellule de méthane en échelle de fréquence absolue, implémentée dans un autre programme Labview, est basée sur l'utilisation conjointe des franges de l'étalon (l'intervalle spectrale libre de l'étalon en fréquence étant connu) et de la comparaison de chacun de ces spectres avec un spectre d'absorption du méthane calculé à partir d'une simulation HITRAN.

Pour déterminer la longueur de la cavité laser, nous étudions la position des sauts de modes (en nombre d'onde) qui se produisent lors d'un balayage de la longueur de la cavité à température constante. Il est clair que dans cette configuration (d'après notre discussion dans le paragraphe (3.4.1)), la courbe de gain ne se déplace pas. Un saut de mode est alors observé quand deux modes longitudinaux de la cavité laser, placés symétriquement par rapport au maximum de la courbe de gain-moins-pertes, entrent en compétition. En conséquence, l'écart en fréquence entre deux sauts de modes est uniforme correspondant à un intervalle spectral libre de la cavité noté ISL . Nous mesurons plusieurs valeurs d'intervalles spectrales libres puis nous les moyennons et nous obtenons $ISL = (3.60 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1}$. Nous en déduisons ainsi une longueur de cavité laser $L = (1.39 \pm 0.004) \text{ mm}$.

Notons que si la surface du substrat ne présentait pas un angle par rapport à la surface du miroir de Bragg, nous n'aurions pas pu appliquer le traitement qui vient d'être décrit puisque les séparations entre les sauts de modes sont non uniformes et plus faibles qu'un ISL (figure (3.7)).

3.5.3 Balayage monofréquence du VECSEL $2.3 \mu\text{m}$

Pour déterminer l'apparition des sauts de modes en fonction des deux paramètres : la température du VECSEL et la longueur de la cavité laser, nous enregistrons les signaux d'étalon et de la cellule du méthane pour différentes séries de balayage de la longueur de la cavité (en appliquant une rampe sur le disque piézoélectrique allant de -10 à 10 volts avec une fréquence de balayage de 1 Hz) tout en gardant pour chaque série la température fixée du VECSEL (incrémentée avec un pas de 0.25°C et variant de 6 à 20°C).

Pour chaque balayage, les signaux sont analysés de manière à en extraire les positions des sauts de modes. En portant toutes ces positions sur une carte à deux dimensions (figure (3.10)), nous observons un comportement presque linéaire des sauts de modes en fonction des deux paramètres considérés. Les sauts de modes présentent la même allure (montrée par une flèche sur la figure (3.10)) entre 12 - 20°C et pour une rampe du disque piézoélectrique allant de -8 à 8 volts.

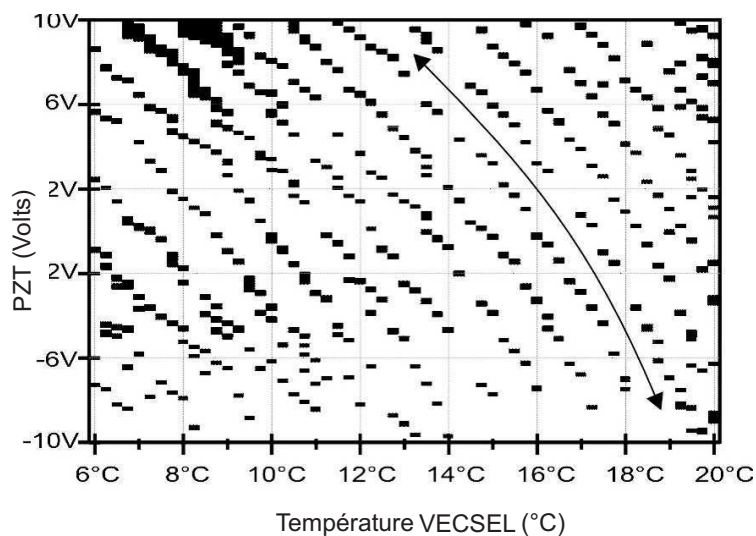


FIG. 3.10 – Carte des sauts de modes.

La carte présente également quelques défauts dus à la reconnaissance imparfaite des sauts de modes. Par ailleurs, le réglage optique d'alignement a été ici optimisé autour de 15°C , ce qui induit en conséquence qu'à plus basse température ($\simeq 8^\circ\text{C}$) le comportement du laser est moins régulier comme nous pouvons le voir sur la carte.

Ainsi, en fonction des paramètres déterminés, un balayage simultané du piézoélectrique et de la température est réalisé. Le résultat obtenu en quelques

minutes (4 à 5 minutes) est illustré sur la figure (3.11). Le spectre expérimental présente une excellente coïncidence avec le spectre d'absorption du méthane simulé à partir de la base de données d'HITRAN sur une plage de l'ordre de 8.65 nm soit 500 GHz ou encore 16.5 cm^{-1} . Donc nous obtenons un balayage très étendu et vu le nombre de raies que nous parvenons à explorer, cela suscite l'intérêt d'employer le VECSEL pour la spectroscopie d'absorption à haute sensibilité. Ce résultat que nous avons publié dans la revue " IEEE Photonics Technology Letters " se place à l'état de l'art actuellement [103].

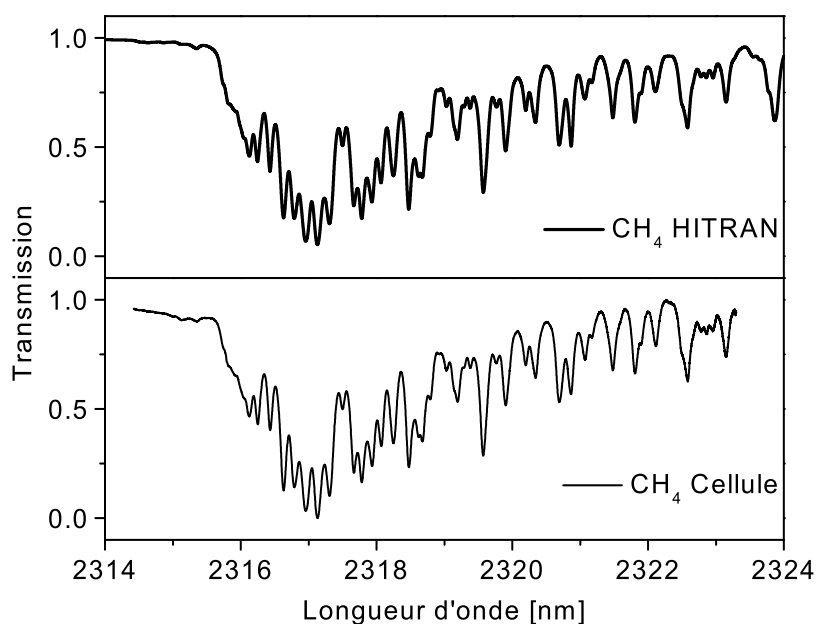


FIG. 3.11 – Comparaison entre un spectre expérimental de méthane et un spectre simulé à partir de la base de données d'HITRAN 2004.

3.6 Injection du VECSEL dans une cavité optique de finesse modérée selon le schéma OF-CEAS

Dans ce paragraphe, nous montrons les premiers résultats obtenus par injection du VECSEL $2.3 \mu\text{m}$ dans une cavité optique de finesse modérée, employant la technique OF-CEAS (Optical Feedback-CEAS) dont le principe est

décrit dans le paragraphe (1.3.2) du premier chapitre.

Brièvement, le dispositif expérimental est le même que celui montré sur la figure (1.5). La rétroaction optique est possible grâce à l'emploi d'une cavité ayant une géométrie particulière en V. Le taux de la rétroaction optique est ajusté par le biais d'un polariseur et d'une lame demi-onde. La distance entre le VECSEL et le miroir d'entrée de la cavité en V est un multiple (4 fois) de la longueur du bras de la cavité afin que les modes de la cavité aient la même phase de la rétroaction optique. L'ajustement de la distance est obtenu par une platine de translation sur lequel un miroir de renvoi est installé sur une membrane piézoélectrique permettant ainsi un ajustement fin de cette distance.

La cavité optique est formée par trois miroirs (Layertec) de réflectivité modérée (99.1%) et de rayon de courbure égal à 500 mm. La longueur du bras de la cavité est égale à 38 cm. Ce qui donne un intervalle spectral libre *ISL* égal à 197.36 MHz. La cavité est laissée à l'air libre.

Une lentille de focale 500 mm est utilisée pour focaliser le spot du VECSEL au milieu de la cavité dont le waist est estimé à 306 μm .

Comme précédemment, un étalon en CaF_2 est utilisé pour contrôler le comportement spectral du VECSEL. Une photodiode InGaAs permet l'enregistrement du signal transmis par la cavité.

La figure (3.12) (A) montre les signaux de l'étalon et de la cavité obtenus en balayant la longueur de la cavité laser. La puissance de pompe et la température du VECSEL sont maintenues constantes, correspondant respectivement à 140 mW et 10°C. Il paraît clairement que l'effet de la rétroaction optique sur les deux signaux n'est pas le même que celui discuté dans le paragraphe (1.3.2) du premier chapitre concernant une diode laser à cavité externe ou une diode laser type DFB (figure (1.7)) [23, 68].

La figure (3.12) (B) qui est un agrandissement de la figure (3.12) (A) montre que laser VECSEL parvient à s'asservir temporairement sur les modes de la cavité, puis il saute de mode. Ce qui se traduit par l'apparition d'une nouvelle courbe d'étalon (figure (3.12) (A)). Par ailleurs quand il saute de mode, il n'y a plus de lumière injectée dans la cavité (signal de transmission nul de la cavité) et donc pas de retour en arrière du champ résonant.

La rétroaction optique modifie la réflectivité du miroir externe donc les pertes de la cavité, induisant un changement du seuil laser. La courbe de gain est alors déplacée et le laser saute de mode.

Nous pouvons dire qu'à ce stade, le VECSEL ne marche pas avec la tech-

nique OF-CEAS. Pour que ça marche, nous pensons qu'il faudrait utiliser soit un VECSEL contenant un filtre spectral qui empêcherait de façon forte les sauts de modes, soit une cavité externe plus courte où la sélection d'un mode serait plus stable vis à vis des déplacements de la courbe de gain.

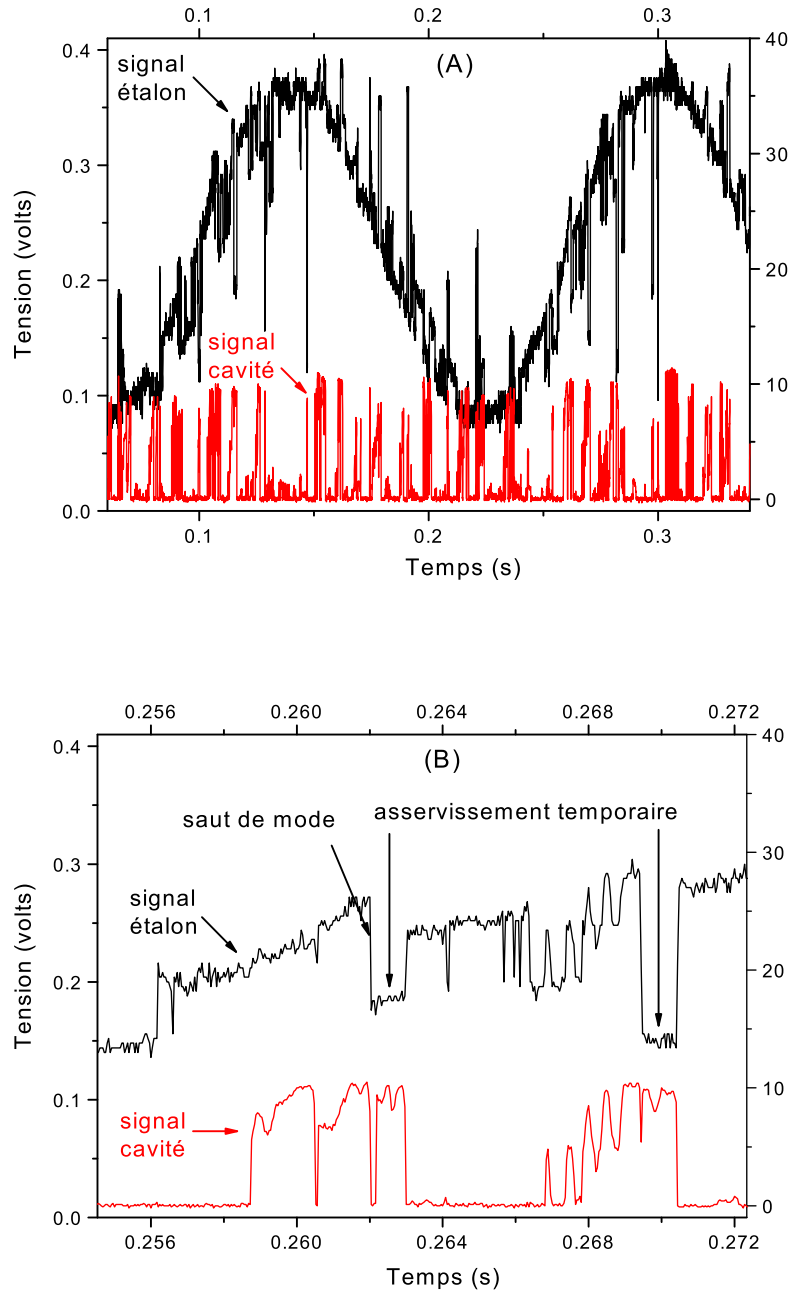


FIG. 3.12 – Signaux correspondant à la transmission d’une cavité optique de finesse modérée (forme en V) et de l’étalon obtenus par balayage de la longueur d’onde du VECSEL $2.3\ \mu\text{m}$. La figure (B) est un agrandissement de la figure (A). Le VECSEL s’asservit temporairement sur les modes de la cavité, puis saute de mode.

3.7 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons décrit la mise en place d'un système VECSEL émettant à $2.3\ \mu\text{m}$ pompé optiquement par une diode laser à 830 nm. Nous avons démontré le bon fonctionnement monomode transverse et longitudinal du VECSEL accordable en fréquence à température ambiante. Ce fonctionnement monofréquence a été obtenu sur une grande plage spectrale de l'ordre de $16.5\ \text{cm}^{-1}$ par un balayage simultané de la température et de la longueur de la cavité laser. La faible longueur de la cavité laser (1.4 mm) a permis la stabilisation du comportement monomode longitudinal et a réduit la possibilité d'apparition des sauts de modes. Notons qu'un désavantage de la réduction de la longueur de la cavité est une sensibilité accrue aux vibrations acoustiques auxquelles il faut faire attention particulièrement lors de l'acquisition des données expérimentales. Le balayage obtenu montre l'intérêt d'employer le VECSEL pour la spectroscopie d'absorption moléculaire puisqu'un spectre expérimental de méthane a montré sur 500 GHz une bonne coïncidence avec un spectre simulé à partir de la base de données d'HITRAN (2004).

Nous avons également étudié le comportement de notre système VECSEL en présence de la rétroaction optique en provenance d'une cavité en V afin d'établir si des mesures par spectroscopie OF-CEAS pourraient être réalisées. Pour l'instant, les résultats sont plutôt décevants. En effet le laser après un asservissement temporaire à un mode de la cavité, effectue un saut en fréquence qui le porte hors de la résonance. Dans le futur, sont prévues d'autres solutions (décrites précédemment) en vue de la sélection d'un mode qui serait plus stable vis à vis des déplacements de la courbe de gain. Par ailleurs, il est prévu de coupler le VECSEL à une cavité optique haute finesse en utilisant la technique CW-CRDS (dont le principe est décrit dans le paragraphe (1.2.3) du premier chapitre) où la rétroaction optique n'est pas exploitée.

Un développement est en cours au laboratoire pour la mise en place d'un système VECSEL avec une cavité plus courte ($200\ \mu\text{m}$) dans le but d'augmenter la stabilité de l'opération monofréquence et l'accordabilité. Une cavité de $200\ \mu\text{m}$ permettrait, avec la configuration décrite dans ce chapitre, un balayage en continu à température ambiante de 750 GHz par balayage uniquement de la longueur de la cavité sur un intervalle spectral libre sur un temps aussi court que 10 ms. Ainsi nous obtiendrions un temps nettement plus rapide que celui réalisé au cours d'un balayage en température d'un VECSEL ou même d'une diode laser type DFB. Par ailleurs, la sensibilité aux vibrations externes est diminuée grâce à la compacité du système.

Chapitre 4

OF-CEAS avec une diode laser en cavité externe à $1.6 \mu\text{m}$

4.1 Introduction

Le travail que nous présentons dans ce chapitre présente deux objectifs principaux. Le premier consiste en l'extension de la technique OF-CEAS, initialement développée avec les diodes DFB (Distributed FeedBack) [68], aux lasers à diodes à cavité externe (notés ECDLs, External Cavity Diode Laser) dans le domaine de l'infra-rouge. Ces sources sont accordables sur une plage spectrale de quelques dizaines de nanomètres, donc permettent un balayage nettement plus grand que celui accessible par les DFB. En effet, typiquement, un balayage en température des DFB permet un balayage de seulement 4 à 5 nm. Simultanément à ce travail, le Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM) et Irène Ventrillard de l'équipe LAME ont montré la faisabilité de la technique OF-CEAS avec des ECDLs opérant respectivement dans le rouge (690 nm) [70] (pour la caractérisation de transitions faibles de la bande B de l'oxygène) et dans le bleu (410 nm) [23] (pour la détection du radical NO_2 à l'état de traces). Le deuxième objectif consiste à tester la faisabilité de la technique OF-CEAS en présence d'une décharge à basse pression.

Dans ce chapitre, je décris d'abord un système OF-CEAS que j'ai mis en place, impliquant comme source une ECDL fonctionnant autour de 1600 nm. Cette gamme spectrale se prête particulièrement à l'étude de la plupart des petites molécules possédant des liaisons CH (CH_4 , éthylène, acétylène, *etc*). C'est pourquoi nous avons choisi le méthane comme molécule pour tester notre système. Puis je présente les spectres OF-CEAS obtenus sans et avec la décharge. Enfin, je développe une discussion des résultats observés ainsi que de

la limite de détection atteinte. Ce travail a été effectué principalement sous la supervision de Monsieur Marc Chenevier de l'équipe LAME.

4.2 Dispositif expérimental

4.2.1 Diode laser en cavité externe (ECDL)

La source laser utilisée dans notre montage expérimental (figure (4.2)) est une ECDL, de type Littman (figure (4.1)) [56], émettant à $1.6 \mu\text{m}$ (1 mW de puissance). La puce laser se trouve sur un montage comprenant un réseau de diffraction fixé et un miroir ajustable. Le faisceau laser collimaté par une lentille arrive sur le réseau de diffraction. Ce dernier étant blazé, permet de concentrer plus de 70% de la lumière sur l'ordre 1. La sortie du laser correspond à l'ordre zéro du réseau. L'ordre 1 est rétro-réfléchi grâce au miroir pour atteindre à nouveau la diode laser. La rotation du miroir permet la variation de l'angle entre la normale au réseau et le faisceau diffracté (noté ϕ sur la figure (4.1)), ce qui permet la sélection de la longueur d'onde du laser. Par ailleurs, il y a une vis qui permet l'optimisation du balayage monomode à chaque changement de l'angle ϕ . Afin d'éviter la création d'une cavité parasite, la face de sortie de la puce laser est traitée antireflet. Le balayage spectral grossier est effectué simplement avec une vis micrométrique qui contrôle l'orientation du miroir. Un balayage fin et continu est également possible sur une petite plage spectrale (0.22 nm ou $\simeq 1 \text{ cm}^{-1}$) grâce à une cale piézoélectrique qui contrôle très finement l'angle du miroir (une rampe haute tension, de 0 à 110 Volts, lui est appliquée par le biais d'un générateur basse fréquence). Tout ce système se trouve dans un boîtier compact de protection ($14 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$).

La source laser est stabilisée en courant et en température. La plage spectrale accessible par la source a été mesurée à l'aide d'un λ damètre. Elle s'étend de 1574.100 nm à 1682.344 nm (5944.087 cm^{-1} - 6352.836 cm^{-1}). Cependant dans cette étude, la région spectrale étudiée s'étend de 1620 nm à 1668 nm (5995.203 cm^{-1} - 6172.839 cm^{-1}) puisqu'en-dessous de 1620 nm , la plage de balayage continu était réduite et pratiquement inutilisable.

4.2.2 Banc optique

Le système optique réalisé dans ce travail est représenté sur la figure (4.2). La technique employée est l'OF-CEAS dont le principe de fonctionnement est décrit en détails dans le paragraphe (1.3.2) du premier chapitre. Brièvement,

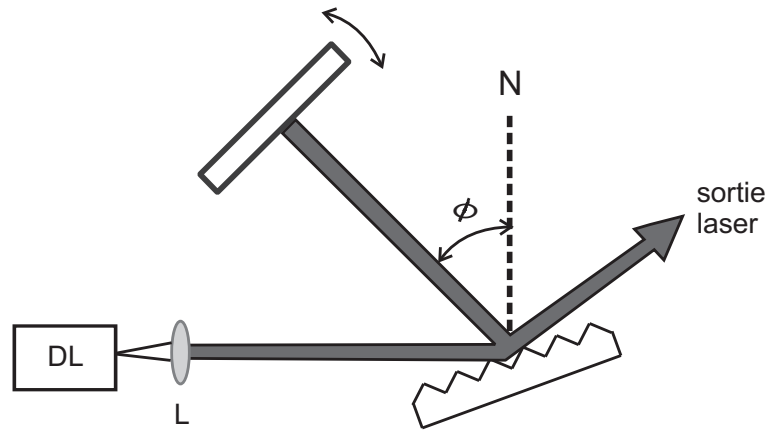


FIG. 4.1 – Principe de fonctionnement d’une source ECDL. *DL* diode laser, *L* lentille de collimation, ϕ l’angle entre la normale *N* au réseau et l’ordre 1 du réseau. La sortie du laser correspond à l’ordre zéro du réseau. Alors que l’ordre 1 est envoyé sur un miroir, réfléchi en arrière pour atteindre la diode laser à nouveau.

cette méthode exploite la rétroaction optique à chaque coïncidence de la fréquence du laser avec la fréquence d’un mode de résonance de la cavité optique. Cette rétroaction est possible par exemple ici grâce à l’emploi d’une cavité ayant une géométrie particulière en V. Le niveau de la rétroaction est ajusté par le biais de deux polariseurs traités antireflet. L’efficacité de la technique OF-CEAS repose sur le fait que tous les modes de la cavité doivent avoir la même phase de la rétroaction optique. Ceci est réalisé en égalisant la distance entre la source laser (ECDL) et le miroir d’entrée de la cavité en V à la longueur du bras de la cavité. La position du laser est tout d’abord ajustée grossièrement puisque l’ECDL est fixée grâce à une platine de translation sur la table optique. Ensuite, l’ajustement fin de la distance est obtenu en contrôlant en temps réel la phase de la rétroaction optique par l’intermédiaire d’une carte électronique qui commande une membrane piézoélectrique (notée *PZT*) sur laquelle est monté un miroir de renvoi.

La cavité optique est formée par trois miroirs (Layertec, GMBH, Allemagne) à haute réflectivité et de rayon de courbure égal à un mètre. La réflectivité vaut $R = 0.999913$ à 1600 nm, valeur déduite à partir de la mesure du temps de ring down de la cavité vide (sans gaz) $\tau = 33 \mu\text{s}$ (équation (1.8)). La longueur du bras de la cavité est égal à 860 mm, ce qui donne un intervalle spectral libre *ISL* égal à 87.20 MHz.

Les deux spots du faisceau laser réfléchis par une lame séparatrice sont

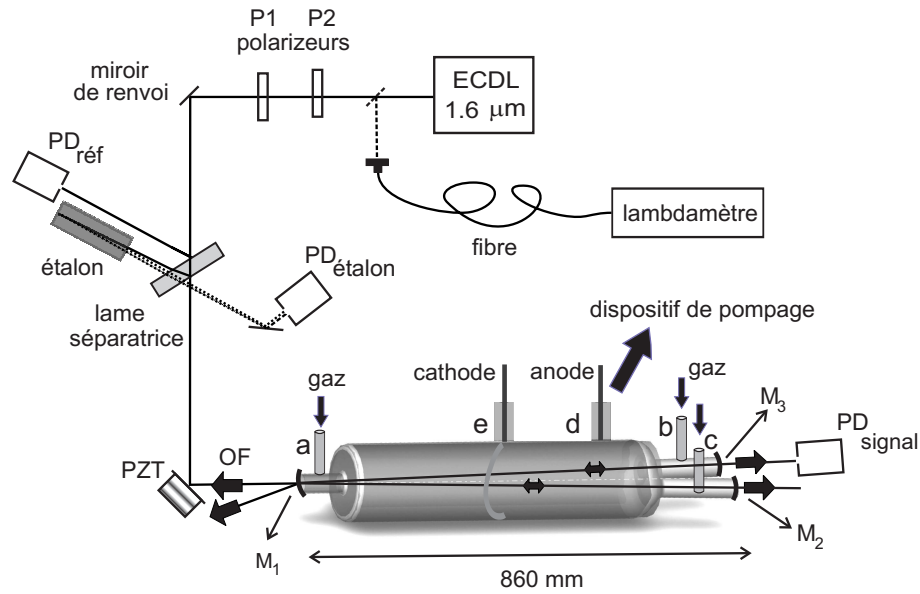


FIG. 4.2 – Montage OF-CEAS avec une ECDL émettant à $1.6 \mu\text{m}$. OF est la rétroaction optique (en rappel à la dénomination anglaise Optical-Feedback), PZT est le piézoélectrique, PD la photodiode, M_1 , M_2 et M_3 représentent les miroirs de la cavité en V de haute finesse. Les raccords au niveau de la cellule sont notés a, b, c, d, e .

envoyés respectivement sur un étalon cylindrique en verre (épaisseur 3.0 cm, $ISL = 3.3 \text{ GHz}$, placé à l'incidence proche de la normale) et sur une photodiode de référence notée $PD_{réf}$. Cette photodiode détecte un signal proportionnel à la puissance incidente qui sert à la normalisation des spectres de transmission de la cavité en V. Le signal résultant de l'interférence des deux faisceaux réfléchis par les faces de l'étalon est détecté par une photodiode notée $PD_{étalon}$. Une photodiode notée PD_{signal} est employée pour acquérir le signal de transmission de la cavité. L'acquisition et le traitement des signaux sont également décrits en détails dans le premier chapitre.

La mesure absolue de la longueur d'onde est obtenue avec un lambda-mètre fibré (Modèle WA-1650 Burleigh, résolution 60 MHz). Un miroir monté dans une monture amovible en face de la source (ECDL) permet l'injection du faisceau laser dans une fibre monomode connectée au lambda-mètre. La puissance injectée est de l'ordre 0.01 mW soit 1% de la puissance du laser.

4.2.3 Alignement optique

L'alignement optique du système est finalisé à l'excitation sélective des modes transverses longitudinaux (TEM_{00}) de la cavité [68]. Ce qui implique une

injection efficace de la cavité par le laser infrarouge. L'alignement est tout d'abord réalisé pour une cavité placée dans l'air puis avec la cellule mise en place. Un autre laser est employé pour l'alignement. Ce laser possède une fréquence d'émission en dehors de la courbe de haute réflectivité des miroirs de la cavité. Le laser choisi est un laser rouge émettant à 670 nm. Il est placé plus loin du miroir M_2 de manière à ce que son faisceau passe par le centre de M_2 et M_1 . Autrement dit, il rentre sur le même bras d'injection du laser infrarouge par l'autre côté de la cavité. Ensuite, en ajustant les vis micrométriques des différentes montures d'alignement angulaire des miroirs, le laser rouge passe par le centre de chaque miroir de la cavité. La cavité est ainsi alignée à l'aide de la diode laser rouge.

Ensuite grâce à un carton de visualisation infrarouge, la superposition des deux lasers (rouge et infrarouge) est réalisée. Au niveau de l'entrée de la cavité, cette superposition est obtenue en jouant sur la monture du miroir de renvoi placé à côté de l'ECDL. Alors qu'au niveau de la source laser, cette superposition est réalisée en jouant sur la monture du miroir monté sur la membrane piézoélectrique, proche de l'entrée de la cavité. L'opération est renouvelée plusieurs fois jusqu'à ce que la photodiode PD_{signal} affiche un faible signal de transmission de la cavité et que la photodiode $PD_{étalon}$ montre un signal où l'effet d'accrochage de la fréquence du laser sur la fréquence des modes de la cavité commence à apparaître.

Puis lors de la mise en place de la cellule en verre, il faut retoucher à nouveau aux montures des miroirs de la cavité pour retrouver le signal de transmission.

4.2.4 Système de circulation de gaz

Chaque miroir de la cavité est placé entre deux pièces en acier (notées (1) et (2) sur la figure (4.3)) avec un joint torique placé autour de la face arrière des miroirs, qui sert à réaliser l'étanchéité. Au bout de la pièce (2), il y a une gorge où est placé un joint torique. La cellule vient se glisser sur cette pièce placée dans une monture d'alignement angulaire.

Au niveau des miroirs (figure (4.2)), il y a des raccords notés a, b, c qui permettent l'entrée du gaz. Le raccord d est relié au dispositif de pompage. Le flux de gaz circule de l'extérieur vers l'intérieur. Nous évitons ainsi la propagation des aérosols et la diffusion des particules vers les miroirs. Au niveau du miroir d'entrée de la cavité M_1 , est placée une jauge de pression (gamme 0-10 torrs). A ce niveau est également placée l'anode. La cathode, en forme

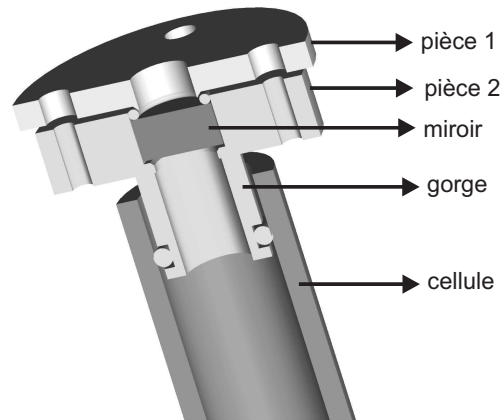


FIG. 4.3 – schéma des pièces fabriquées au laboratoire pour les miroirs de la cavité en V du montage OF-CEAS illustré par la figure (4.2).

d'anneau, est placée au milieu de la cellule.

4.2.5 Réalisation du vide

Après l'alignement optique du système expérimental, le vide est réalisé avec une pompe primaire puis avec une pompe secondaire. Le bâti à vide est directement lié à la cellule (au niveau du raccord d) par l'intermédiaire d'un tuyau de grand diamètre afin de diminuer les pertes de charges (pertes de pression que peut subir un gaz en s'écoulant dans un conduit). Le vide est réalisé doucement afin d'éviter de salir les miroirs de la cavité et pour compenser des déformations mécaniques de la cellule. En effet, il faut pouvoir rattraper le réglage de la cavité pour ne pas perdre complètement le signal de transmission. Le changement d'indice à l'intérieur de la cellule implique également un changement de la distance entre les miroirs. Nous pouvons estimer que la longueur de la cavité se raccourcit de $235\ \mu\text{m}$ en passant d'une pression d'un bar au vide. Le réajustement de cette longueur se fait en regardant la symétrie des modes de la cavité. Après deux jours de pompage continu, un vide de l'ordre de 0.01 mbar est obtenu.

4.2.6 Réalisation de la décharge plasma

Une fois le vide réalisé, avoir un plasma stable sans fluctuations spatiales et temporelles est possible pour une pression comprise entre 0.1 et 1 mbar. Le

schéma de la décharge est illustré par la figure (4.4). Les électrodes sont placées dans un circuit électrique en série avec une alimentation (fournissant jusqu'à 2500 Volts), une résistance de 22 kilo ohms (placée dans un boîtier) et un ampèremètre qui permet la lecture de l'intensité du courant de la décharge et la déduction du voltage de la décharge. La cathode est formée par l'ensemble d'un anneau en tantale (largeur 8 mm, longueur 8.5 cm) reliée à une tige en tungstène (longueur 7 cm). L'anode est formée par une tige en tungstène (longueur 8 cm). La distance entre les deux électrodes est égale à 340 mm. La décharge plasma est maintenue stable avec un mélange d'Argon et des traces de Méthane pour une tension de décharge égale à 533 volts et une pression égale à 1.57 mbar. La décharge est lumineuse [79].

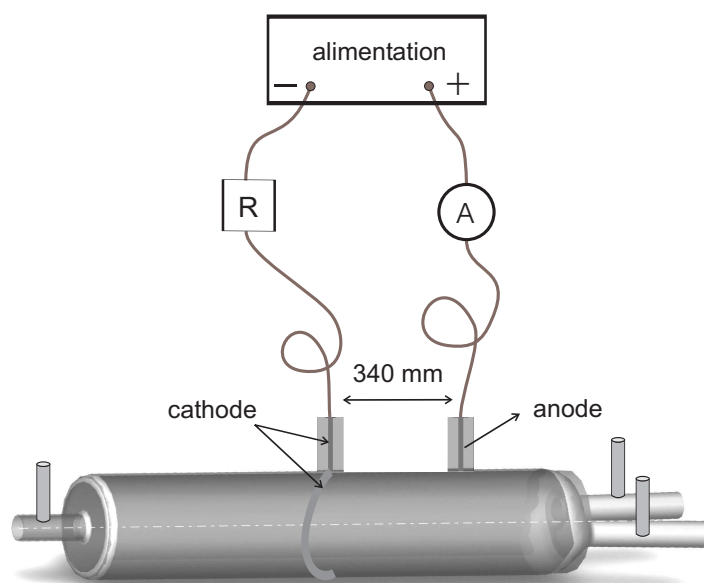


FIG. 4.4 – schéma de la décharge utilisée dans le montage OF-CEAS illustré par la figure (4.2). A ampèremètre, R résistance.

4.2.7 Dilution de gaz

Au cours des tests effectués avec une décharge en présence de méthane, nous avons observé la formation de dépôts carbonés sur la surface de la cellule. Donc afin d'éviter de salir les miroirs, nous avons décidé de considérer des concentrations faibles et contrôlables du méthane dans un gaz qui ne réagit pas. Notre choix a porté sur l'argon. Pour réaliser cette dilution, nous avons

choisi de faire passer le CH_4 (pris d'une bouteille dont la pression est égale à 1.5 bar) dans un capillaire en silice passivée de diamètre $25 \mu\text{m}$ et de longueur 40 cm. Le capillaire permet d'avoir un débit de l'ordre de 7×10^{-3} sccm (standard cubic centimeters per minute, unité de débit d'un gaz correspondant aux conditions standards de température et de pression : 0°C et 100 kPa). Le gradient de pression aux bouts du capillaire est maintenu constant. A sa sortie, le CH_4 rencontre l'argon qui provient d'un contrôleur de débit noté D_1 sur la figure (4.5). Le flux d'argon est fixé à 50 sccm. Le flux du mélange de gaz entrant dans la cellule est de 4.5 sccm, valeur imposée par le contrôleur de débit D_2 . Une bille métallique de diamètre 5 mm est placée sur un raccord union "swagelok" entre la sortie du capillaire et D_2 pour faire échapper le débit en excès puisque $D_2 < D_1$. Ce système est équivalent à un clapet anti-retour.

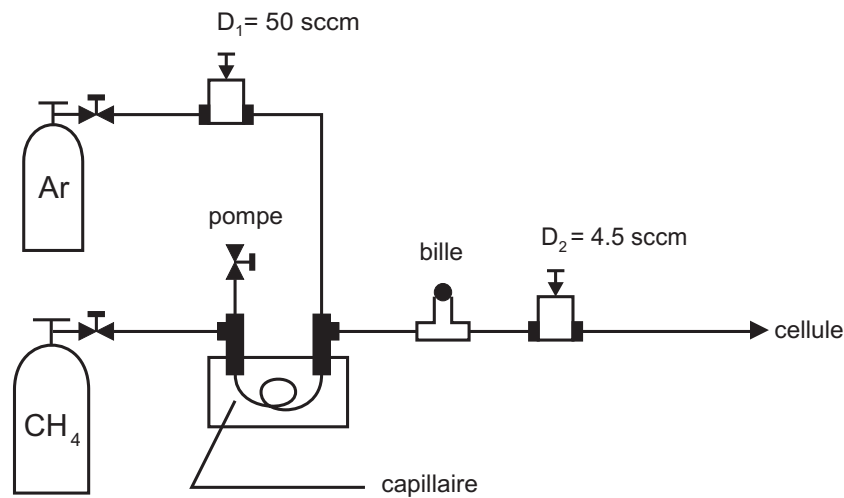


FIG. 4.5 – Système de mélange de gaz pour la décharge. Ar bouteille d'argon, CH_4 bouteille de méthane. Pompe pour évacuer les conduits avant de faire passer les gaz. Capillaire en silice de diamètre $25 \mu\text{m}$, il permet un débit de 7×10^{-3} sccm de CH_4 . D_1 et D_2 sont deux contrôleurs de débits. La bille sert à faire échapper le débit en plus.

4.3 Spectres OF-CEAS

4.3.1 Spectres en absence de décharge

Sur la figure (4.6), nous comparons des spectres de méthane OF-CEAS obtenus expérimentalement pour une pression dans la cellule égale à 1.57 mbar et

des spectres calculés à partir de simulations HITRAN. Les figures (A), (B) et (C) correspondent respectivement aux bandes rovibrationnelles R_9 , R_7 et R_4 . Notons que dans la région spectrale considérée dans cette étude, toutes les transitions observées correspondent au mode de vibration $2\nu_3$ de CH_4 .

Les spectres expérimentaux sont ajustés afin d'éliminer au mieux la différence des pertes entre les deux familles de modes présents dans une cavité en V (modes pairs et impairs). La méthode d'ajustement ainsi que celle de la calibration des spectres de transmission OF-CEAS sont décrites dans le paragraphe (1.3.2) du premier chapitre. Par ailleurs, la calibration des spectres en longueur d'onde se fait ici à l'aide du lambdamètre.

Pour avoir un bon accord entre les différents spectres, nous soulignons deux points. Le premier consiste en un ajustement de la ligne de base des spectres expérimentaux par une droite de pente $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ puis les spectres sont déplacés de 0.02 nm. Le deuxième point consiste à la simulation des spectres théoriques avec une concentration de CH_4 égale à $(104 \pm 11) \text{ ppmv}$.

La non élimination parfaite de la différence des pertes entre les modes pairs et impairs apparaît sous forme de bruit sur la ligne de base. Le coefficient d'absorption minimale noté α_{min} , correspondant à la déviation standard de l'ajustement linéaire du niveau du bruit, est de l'ordre de 10^{-9} cm^{-1} , valeur typique atteinte auparavant dans divers systèmes OF-CEAS.

La limite de détection notée n_{min} est calculée à partir de la valeur du coefficient d'absorption minimale α_{min} . Par exemple, à partir de la figure (4.6 (C)), n_{min} est égale à 1.58 ppmv ($= \alpha_{min} \times n(\text{CH}_4) / \alpha(\text{CH}_4) = (2.60 \times 10^{-9} \times 110) / (1.80 \times 10^{-7})$), où n et α sont respectivement la concentration et le coefficient d'absorption de méthane au pic de la bande.

Dans cette étude, la limite de détection obtenue est alors de l'ordre du ppmv à une pression d'un millibar. Cette valeur est inférieure à celle démontrée (de l'ordre du ppbv) par d'autres systèmes OF-CEAS [23, 47, 50, 92]. Mais ce résultat est directement lié à la basse pression adoptée (1.57 mbar précisément). En effet, dans les travaux [23, 47, 50], la pression considérée varie entre 60-100 mbar tandis que dans [92] la pression est égale à 400 mbar. Dans ce qui suit, nous allons développer ce point.

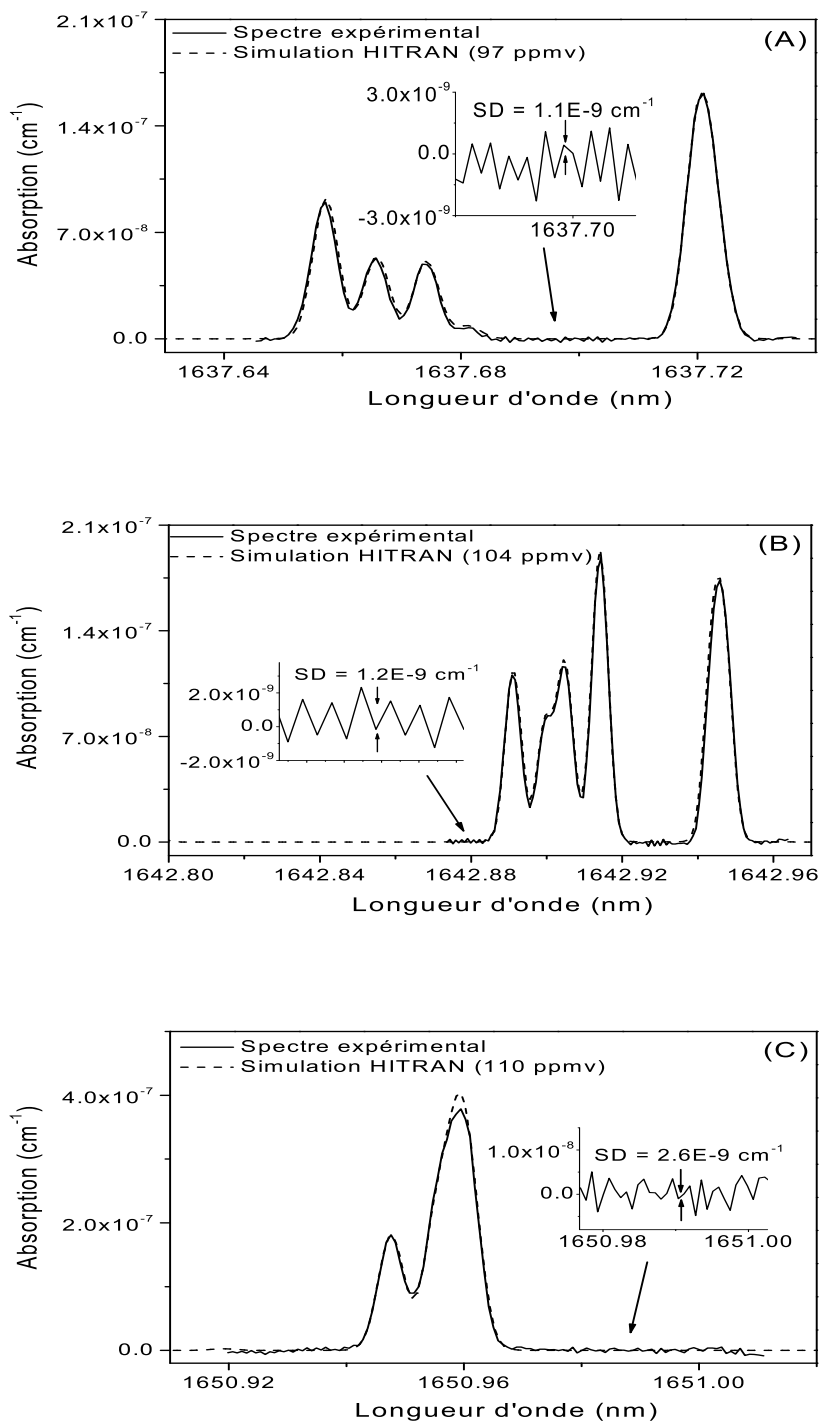


FIG. 4.6 – Comparaison de spectres de transmission OF-CEAS expérimentaux avec des simulations HITRAN calculées avec une concentration de CH_4 égale à $(104 \pm 11) \text{ ppmv}$. SD est la déviation standard de l'ajustement linéaire du niveau du bruit, de l'ordre de 10^{-9} cm^{-1} .

Sur la figure (4.7), obtenue par simulation HITRAN (à température ambiante et pour une concentration égale à 100 ppmv de CH_4), nous montrons l'augmentation de l'intensité d'absorption (figure (4.7) (A) et (B)) et de la largeur à mi-hauteur (figure (4.7) (C)) de la bande rovibrationnelle R_1 (qui est un singulet) de CH_4 en fonction de la pression (variant entre 1-1000 mbar).

La figure ((4.7) (A)) montre que l'augmentation de la pression induit une augmentation de l'intensité d'absorption, un élargissement de la largeur à mi-hauteur de R_1 et un décalage en longueur d'onde. La figure ((4.7) (B)) montre que l'intensité d'absorption de R_1 tend vers une constance à partir d'environ 100 mbar. La figure ((4.7) (C)) montre trois zones distinctes, la région (1) où la pression est la plus basse correspond à un profil gaussien, la zone (2) correspondant au changement de pente est relative à un profil de Voigt et la zone (3) correspondant à une dépendance linéaire est relative à un profil lorentzien. Donc à pression élevée, les collisions entre les molécules de gaz sont importantes entraînant entre autre le décalage en longueur d'onde observé sur la figure ((4.7) (A)). Notons que ce discours fait sur R_1 est valable pour toutes les autres bandes rovibrationnelles de CH_4 .

Nous évaluons le rapport entre les intensités d'absorption correspondant à 200 mbar (ou 400 mbar, pressions employées dans d'autres systèmes OF-CEAS) et à 1 mbar (pression à laquelle nous avons opérée), nous trouvons une valeur $\simeq 100$. Donc en diminuant la pression à 1 mbar, la limite de détection devrait diminuer de 100. Par ailleurs, entre l'intensité d'absorption de la bande R_1 et celle de la bande R_4 qui est la plus élevée pour le méthane, nous avons un facteur d'écart de l'ordre de 2. La limite de détection devrait diminuer ainsi de $\simeq 200$, autrement dit nous aurions $\simeq 0.2$ ppm comme limite de détection, à peu près comparable à la notre.

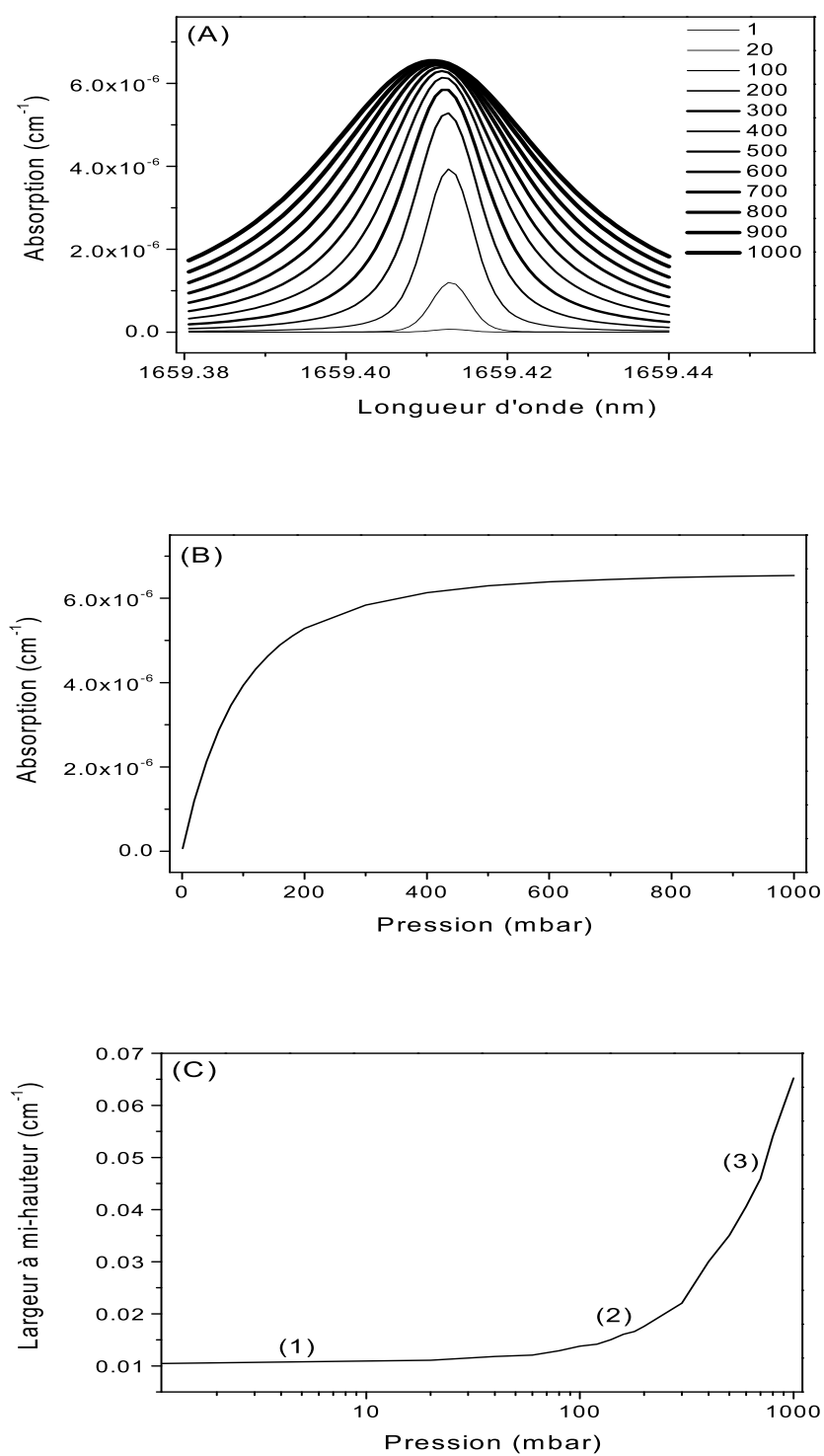


FIG. 4.7 – Simulation de la variation de l'intensité l'absorption et de la largeur à mi-hauteur de la bande rovibrationnelle R_1 de CH_4 en fonction de la pression. La figure (C) est donnée en échelle logarithmique.

4.3.2 Spectres en présence de décharge

A une pression de 1.57 mbar, un voltage d'alimentation égal à 533 Volts et un débit de 4.5 sccm du mélange de méthane et d'argon, la décharge est activée dans la cellule. La figure (4.8) montre quelques exemples de spectres de méthane OF-CEAS obtenus en présence et en absence de décharge : (A), (B) et (C) correspondent respectivement aux bandes rovibrationnelles R_{12} , R_{10} et R_1 . Le niveau du bruit sur la ligne de base des spectres n'est pas affecté par la décharge puisqu'il reste de l'ordre de 10^{-9} cm^{-1} . Donc la technique OF-CEAS montre un bon fonctionnement en présence d'une décharge à basse pression.

Néanmoins, sur une plage de plus de 40 nm (1620 à 1668 nm), nous n'avons pas vu apparaître de nouvelles raies quand la décharge est allumée. Nous avons observé uniquement une diminution des raies du méthane, en moyenne d'un facteur trois (ou quatre). La décharge dissocie la molécule et après ce sont les réactions physico-chimiques en surface et en volume qui peuvent reformer le méthane. La concentration de CH_4 mesurée correspond à une densité moyenne sur la longueur de la cellule. Elle résulte de la formation d'un équilibre entre le méthane dissocié par la décharge, celui qui est reformé par les réactions physico-chimiques, le flux injecté et le pompage.

Ainsi, nous n'avons pas réussi à détecter des radicaux du méthane malgré leur éventuelle formation à l'intérieur de la cellule. Dès que la décharge est arrêtée, la raie retrouve son intensité initiale. En dessous de 1620 nm, le laser saute de mode. En conséquence, l'injection efficace de la cavité n'est plus possible.

Pour chercher une explication à la non détection des bandes d'absorption des radicaux de méthane dans la plage spectrale balayée s'étendant de 1620 à 1668 nm, un travail bibliographique a été réalisé. Dans ce qui suit, nous donnons une revue des bandes rovibrationnelles de CH, CH_2 , CH_3 dans leur état électronique fondamental à partir de données disponibles dans la littérature.

Pour le radical CH : D'après la référence [13], dans l'état fondamental $X^2\Pi$, les origines des bandes (1-0), (2-0) et (3-0) sont respectivement à 3659.01 nm, 1872.69 nm et 1278.40 nm. Donc il n'y a pas d'absorption de CH dans la gamme utilisée.

Pour le radical CH_2 qui présente trois modes fondamentaux de vibration : le mode fondamental ν_2 (le pliage) a été observé à 10383.13 nm [58]. D'après la référence [45], les modes fondamentaux ν_1 et ν_3 (correspondant respectivement à l'élongation symétrique et antisymétrique) sont difficilement observables en absorption car ils présentent des intensités faibles. Ce qui veut dire qu'une

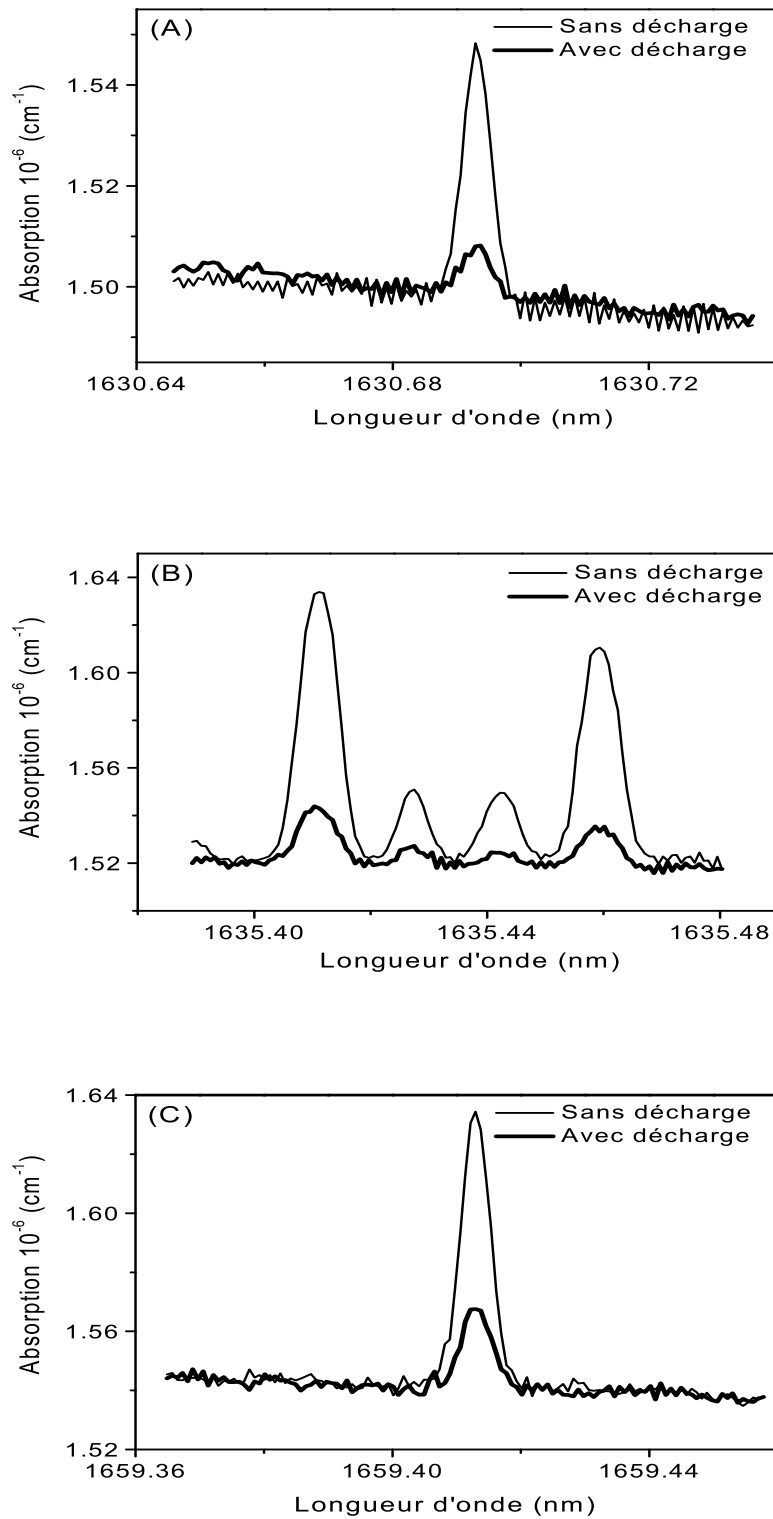


FIG. 4.8 – Exemples de spectres de transmission OF-CEAS de CH_4 obtenus en présence de décharge.

transition résultant d'une combinaison de modes ν_1 et ν_3 serait encore plus difficile à détecter. Des calculs *ab initio* sont reportés dans les références [11, 25]. Dans la région considérée, uniquement deux origines de bandes autour de 1642.57 nm ((031) résultant d'une combinaison de 3 ν_2 et 1 ν_3) et autour de 1669.72 nm ((200) premier overtone de ν_1) auraient pu être observées. L'état (101) (combinaison de ν_1 et ν_2) avec une origine de bande à 1574.10 nm se trouve à l'extrémité de la gamme de balayage de la diode laser. Ainsi la gamme spectrale utilisée aurait pu être favorable pour la détection du radical CH_2 qui y présente cependant de faibles intensités.

Pour le radical CH_3 qui possède six modes de vibrations : Dans la référence [57], sont reportées les différentes bandes vibrationnelles qui ont été observées (ν_2 [112] et ν_3 [102]) ou calculées d'après la référence [44] (ν_1 et ν_4). En tenant compte de l'anharmonicité (variant entre 30-60 cm^{-1}), une transition résultant d'une combinaison de 1 ν_1 et 1 ν_3 (101000) entre 5555 et 5988 cm^{-1} (1670 et 1800 nm) et le premier overtone de ν_3 (002000) entre 5813 et 6097 cm^{-1} (1640 et 1720 nm) auraient pu être observées. La figure (4.9) résume toutes les longueurs d'onde relatives aux bandes rovibrationnelles citées auparavant.

Nous notons que si nous avons pu atteindre des transitions harmoniques d'intensité comparable à celle du méthane, nous aurions eu la même limite de détection pour ces radicaux qu'avec le méthane ($\simeq \text{ppmv}$). Ce qui aurait pu être le cas du premier overtone de ν_1 de CH_2 ainsi que le premier overtone de ν_3 et une transition résultant d'une combinaison de 1 ν_1 et 1 ν_3 de CH_3 . Notons également que nous n'avons pas eu le temps d'essayer une concentration de CH_4 plus élevée (peut être jusqu'à 10000 ppmv).

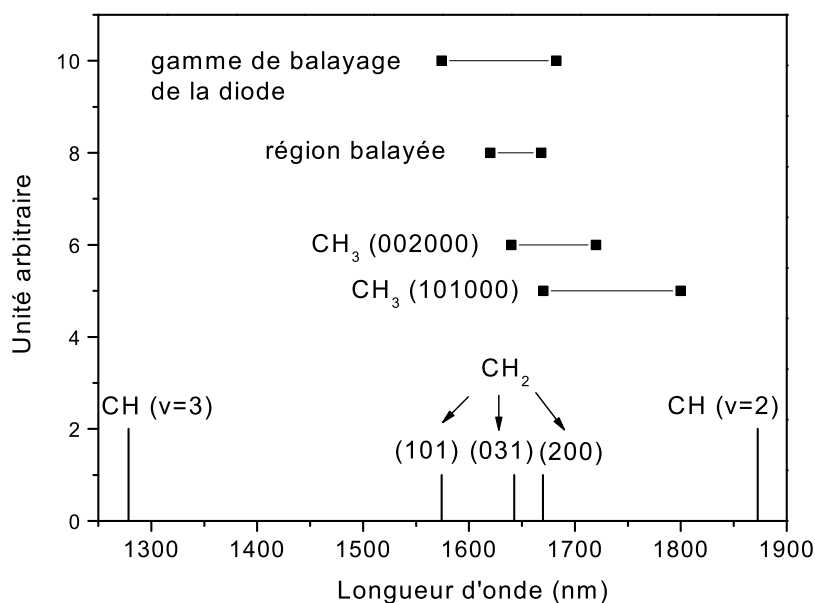


FIG. 4.9 – Comparaison de la région spectrale balayée, de la gamme de balayage de la diode laser utilisée dans ce travail et les régions (ou les longueurs d’onde) spectrales correspondant à l’absorption des bandes rovibrationnelles de CH, CH₂, CH₃ dans leur état électronique fondamental à partir de données disponibles dans la littérature. L’échelle verticale est donnée en unité arbitraire.

4.4 conclusion

Nous avons développé un système optique OF-CEAS avec une source ECDL émettant autour de 1.6 μm . Nous avons montré la faisabilité de la technique OF-CEAS dans des décharges à basse pression et sur une large gamme spectrale grâce à l’emploi d’une telle source.

Nous avons obtenu de très bonnes performances comparables à celles d’autres systèmes OF-CEAS. En effet, le coefficient d’absorption minimale obtenu est de l’ordre de 10^{-9} cm^{-1} pour un temps d’acquisition court (0.1 s). Par ailleurs, nous remarquons que ce temps n’est pas envisageable avec un système CW-CRDS où le balayage d’une raie d’absorption nécessite plusieurs secondes.

La limite de détection obtenue est de l’ordre du ppmv, moins bonne que celles obtenues par d’autres travaux [23, 47, 50, 92] du fait des conditions de basse pression utilisées. Ces conditions ont été choisies pour tester le système en présence d’une décharge en flux d’argon avec des traces de méthane autour

de 1 mbar. Nous avons observé le même niveau de bruit que celui sans décharge.

Les conditions de faible concentration de méthane ont permis de limiter la formation d'agrégats par la décharge, qui auraient bien pu perturber les mesures OF-CEAS. Cependant, un balayage de la longueur d'onde de la source laser sur une plage de plus de 40 nm (1620 à 1668 nm), a été réalisé sans que nous puissions observer des espèces au moment de la décharge. Dans ce cas, il s'agissait éventuellement d'observer les radicaux de type CH_X du méthane.

Un travail bibliographique a montré que d'une manière générale la gamme spectrale considérée n'était pas appropriée pour la détection de ces radicaux d'autant plus la difficulté à détecter des bandes correspondant à des combinaisons de modes fondamentaux de vibration (plus faibles que les bandes fondamentales).

En perspective, le système pourrait servir pour détecter d'autres espèces qui présentent de fortes raies d'absorption soit dans la gamme spectrale de la source ECDL considérée soit en utilisant une source balayable dans une autre région spectrale.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse était l'étude et le développement de méthodes de spectroscopie d'absorption à haute sensibilité, basées sur l'augmentation du chemin effectif parcouru dans des cavités optiques résonantes de haute finesse, pour la mesure de concentrations de gaz à l'état de trace.

Nous avons développé et mis en place trois systèmes optiques. A travers ces derniers, nous avons développé d'une part une source laser en émergence : le VECSEL (Vertical-External-Cavity Surface-Emitting Laser) et d'autre part la méthode " CEAS " comme instrument d'analyse dans le domaine du visible et de l'infra-rouge. Ainsi, nous avons développé deux techniques : la IBB-CEAS (Incoherent Broad-Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) et la OF-CEAS (Optical-Feedback Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy).

Nous avons employé la IBB-CEAS avec un premier système optique simple impliquant comme source une LED (Light-Emitting Diode) émettant dans le rouge vers 643 nm et comme détecteur un spectromètre fibré pour la détection des oxydes d'azote (NO_2 et NO_3) à l'état de trace.

Nous avons employé la OF-CEAS dans deux systèmes impliquant respectivement un VECSEL émettant à $2.3 \mu\text{m}$ pour la spectroscopie d'absorption à haute sensibilité et une diode laser à cavité externe notée ECDL (External-Cavity Diode Laser) fonctionnant autour de 1600 nm pour montrer la faisabilité de la technique avec une telle source dans le domaine de l'infrarouge et en présence d'une décharge à basse pression. Des mesures de traces de méthane ont été obtenues avec ce système.

Avec le système IBB-CEAS, nous avons obtenu pour le radical NO_2 , une excellente coïncidence sur une plage de 80 nm avec un spectre de référence obtenu à partir de la section efficace d'absorption déterminée à haute résolution et convolué avec la fonction d'appareil de notre spectromètre. En deux minutes de temps d'acquisition, nous avons estimé une limite de détection de l'ordre de 1 ppbv (le bruit sur la ligne de base est de l'ordre $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$). Ainsi le dispositif développé devrait permettre des mesures de concentrations urbaines

des oxydes d'azote qui se situent dans la gamme 1 ppbv à plusieurs ppmv.

Cependant, nous avons observé une sous-estimation de 35% sur la mesure de l'absorption de NO_2 . Nous soupçonnons que cela est du à notre approximation qui a consisté à négliger les pertes au niveau des miroirs (autre que par transmission). Donc nous avons conclu qu'il est nécessaire de calibrer le système avec un échantillon dont la concentration est connue précisément. Nous pensons que le radical NO_2 reste un bon choix pour cette calibration puisque son spectre d'absorption bien structuré couvre tout le visible.

Un travail préliminaire a été réalisé pour la mesure du radical NO_3 . Une concentration de 5.78 ppbv a été démontrée avec une limite de détection de l'ordre de 72 pptv en 5 secondes. Cette valeur est loin de la limite de détection prévue (2 pptv en deux minutes de temps d'acquisition). Donc une investigation expérimentale plus approfondie est à réaliser pour atteindre cette sensibilité et aussi pour permettre la détection simultanée des deux radicaux NO_2 et NO_3 .

Ainsi ce travail a pu mettre en évidence les avantages de la technique IBB-CEAS en termes de simplicité, robustesse et de compacité. A notre connaissance, lors de notre publication [104], il y avait uniquement deux autres équipes qui ont employé cette technique avec une LED.

Par ailleurs ce système a permis un transfert de technologie à l'équipe tunisienne. En effet, le système a été transporté et remonté dans les locaux de LSAMA à Tunis et il y a eu un transfert de savoir faire à un membre de l'équipe. En parallèle, au sein de l'équipe LAME, il y eu duplication du système avec des miroirs de plus haute réflectivité donc une finesse plus élevée et en conséquence une amélioration des résultats obtenus et de meilleures performances. Ce qui représente de bonnes perspectives à l'avenir.

Dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut d'Electronique du Sud (à Montpellier), nous avons développé un laser VECSEL émettant à $2.3 \mu\text{m}$ pompé optiquement. L'application visée était la spectroscopie d'absorption à haute sensibilité pour l'analyse de gaz à l'état de trace (par la technique OF-CEAS). En effet, la plage spectrale choisie est une fenêtre atmosphérique sur plusieurs molécules (CO , CH_4 , NH_3 , HF , *etc*).

Le principal résultat que nous avons obtenu a été la réalisation du balayage monofréquence et monomode transverse du VECSEL sur une grande plage spectrale à température ambiante. En effet, nous avons obtenu une bonne coïncidence entre notre spectre expérimental et un spectre d'absorption du méthane simulé à partir de la base de données d'HITRAN sur une plage de l'ordre de 500 GHz [103]. Ce résultat qui se place à l'état de l'art actuellement

justifie l'intérêt d'employer le VECSEL pour la spectroscopie d'absorption moléculaire.

Les mesures de concentrations de gaz n'ont pas pu être réalisées puisque la technique OF-CEAS n'a pas marché avec le VECSEL développé. En effet, nous ne sommes pas parvenus à asservir le VECSEL sur les modes d'une cavité optique de finesse modérée. Après un asservissement temporaire, le laser sautait de mode suite à un changement du seuil laser (induit par un changement des pertes dans la cavité laser).

Dans le futur, nous pensons qu'il faudrait utiliser soit un VECSEL contenant un filtre spectral qui empêcherait de façon forte les sauts de modes, soit une cavité externe plus courte où la sélection d'un mode serait plus stable vis à vis des déplacements de la courbe de gain. Également, il est prévu de coupler le VECSEL à une cavité optique haute finesse en utilisant une autre technique à haute sensibilité : la CW-CRDS où il n'y a pas de rétroaction optique.

Par ailleurs, un développement est en cours au laboratoire pour la mise en place d'un système VECSEL avec une cavité plus courte ($200\ \mu\text{m}$) dans le but d'augmenter la stabilité de l'opération monofréquence et l'accordabilité. Un balayage en continu à température ambiante de l'ordre de $750\ \text{GHz}$ pourrait être atteint par balayage uniquement de la longueur de la cavité sur un intervalle spectral libre avec un temps rapide de l'ordre de $10\ \text{ms}$.

A travers un troisième système que nous avons développé dans ce travail, basé sur la méthode OF-CEAS, nous avons pu montrer la faisabilité de la technique OF-CEAS avec une source ECDL dans le domaine de l'infrarouge. Le coefficient d'absorption minimale obtenu, pendant un temps d'acquisition rapide ($0.1\ \text{s}$) est de l'ordre de $10^{-9}\ \text{cm}^{-1}$, valeur typique atteinte auparavant dans divers systèmes OF-CEAS. La limite de détection obtenue est de l'ordre du ppmv, du fait de la basse pression que nous avons considérée.

Nous avons également testé la faisabilité de la technique en présence d'une décharge plasma à $1\ \text{mbar}$. En effet, nous avons observé que les performances de la technique n'étaient pas affectées lors d'une décharge dans un mélange d'argon et de traces de méthane puisque nous avons observé le même niveau de bruit que sans la décharge.

Cependant nous n'avons pas pu détecter de nouvelles espèces lors de la décharge. La région spectrale de la source n'était pas adaptée pour la détection des radicaux de méthane. En perspective, le système pourrait servir pour détecter d'autres espèces qui présentent de fortes raies d'absorption soit dans la gamme spectrale de la source ECDL considérée soit en utilisant une source

balayable dans une autre région spectrale.

Annexe A

Modes propres d'une cavité optique

Dans cet annexe, nous rappelons très brièvement quelques éléments théoriques de base pour le traitement et la description de la propagation d'un faisceau lumineux dans une cavité optique. En effet, nous considérons que dans la littérature, il y a suffisamment d'ouvrages [14, 99, 113] qui traitent en détails cette partie. Nous recommandons également au lecteur une publication scientifique de Kogelnik [51] et le manuscrit de thèse de Jérôme Morville [63].

A.1 Modes propres d'une cavité linéaire

D'une manière générale, nous considérons des cavités (ou dits résonateurs optiques) de longueur L formées par deux miroirs partiellement réfléchissants et de rayons de courbure R_1 et R_2 . De plus, nous considérons la propagation paraxiale de la lumière intracavité. Autrement dit la lumière reste confinée autour de l'axe optique de la cavité (axe z). Etant donné la nature ondulatoire de la lumière et les conditions aux limites imposées par les miroirs, il y a une répartition bien définie aussi bien en énergie qu'en fréquence de la lumière intracavité. Ainsi nous introduisons la notion de modes de la cavité.

Pour caractériser ces derniers, nous résolvons l'équation de Maxwell dans le cadre de l'approximation paraxiale et nous considérons la propagation de la lumière dans un milieu isotrope, sans charge et non magnétique :

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} \quad (\text{A.1})$$

où c est la vitesse de la lumière.

Si maintenant nous considérons une onde monochromatique se propageant dans la direction z et la polarisation du champ prise dans une direction arbitraire, \mathbf{n} , du plan transverse à la propagation, nous pouvons écrire :

$$\mathbf{E}(x, y, z, t) = \frac{1}{2} \mathbf{E}(x, y, z) e^{i\omega t \mathbf{n}} \quad (\text{A.2})$$

où $E(x, y, z)$ est le champ scalaire associé à \mathbf{E} . L'équation (A.1) se met alors sous la forme d'une équation scalaire :

$$[\nabla^2 + k^2]E = 0 \quad (\text{A.3})$$

où le module du vecteur d'onde \mathbf{k} est donné par $k = 2\pi/\lambda = \omega/c$. En tenant compte de la structure transverse confinée du champ électrique et de sa propagation le long de l'axe z , une solution de l'équation (A.3) peut être écrite sous la forme :

$$E(x, y, z) = \psi(x, y, z) e^{-ikz} \quad (\text{A.4})$$

Si l'équation (A.4) est reportée dans l'équation (A.3) et si les termes du second ordre sont négligés, effet induit par l'approximation paraxiale, l'équation (A.3) devient :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - 2ik \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad (\text{A.5})$$

Les solutions de cette équation dépendent du choix du système de coordonnées. Si nous considérons le système de coordonnées cartésiennes, l'équation (A.4) s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{m,n}(x, y, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} H_m \left(\sqrt{2} \frac{x}{\omega(z)} \right) H_n \left(\sqrt{2} \frac{y}{\omega(z)} \right) \exp \left(-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - i\phi(r, z) \right) \quad (\text{A.6})$$

où $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ et

$$\phi(r, z) = kz - (m + n + 1) \arctan\left(\frac{z}{z_0}\right) + \frac{kr^2}{2R(z)} \quad (\text{A.7})$$

L'équation (A.6) montre que la distribution du champ électrique est donnée par le produit de deux polynômes d'Hermite, d'une fonction gaussienne et d'un terme de phase définissant ainsi les modes d'Hermite–Gauss. Les indices m et n définissent l'ordre du mode, plus précisément la forme du profil dans les

directions x et y.

La figure (A.1) illustre la distribution de l'intensité des premiers modes avec m noeuds pour la direction horizontale et n noeuds pour la direction verticale. Pour $m=n=0$, nous obtenons un faisceau purement gaussien. Ce mode (noté TEM_{00}) est dit mode transverse fondamental ou encore faisceau à la limite de diffraction puisqu'il peut être focalisé en une petite tâche. Tous les autres modes ($\text{TEM}_{m,n}$) sont dits modes transverses d'ordre élevé.

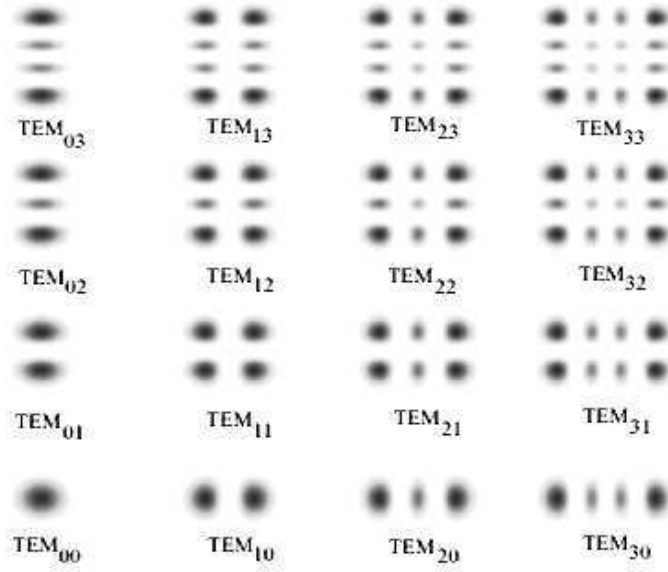


FIG. A.1 – Distribution transverse de l'intensité des premiers modes d'Hermites-Gauss

Sur la figure (A.2), nous montrons l'allure d'un faisceau gaussien donné, nous distinguons trois paramètres importants qui le caractérisent et qui sont : $\omega(z)$ (équation (A.8)), ω_0 (équation (A.10)) et $R(z)$ (équation (A.11)) qui désignent respectivement : la taille du faisceau à $1/e^2$ du maximum de l'intensité lumineuse en z donné (dont la dénomination en anglais est "waist"), la taille minimale du faisceau à $1/e^2$ du maximum de l'intensité lumineuse en $z = 0$ (où le front d'onde est plan) et le rayon de courbure du front d'onde. Ces paramètres s'écrivent :

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2} = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2} \quad (\text{A.8})$$

où nous définissons z_0 comme la longueur de Rayleigh qui indique la lon-

gueur de collimation du faisceau :

$$z_0 = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (\text{A.9})$$

avec

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} [L(2R - L)]^{1/4} \quad (\text{A.10})$$

Le terme $\arctan(z/z_0)$ est nommé phase de Gouy. Ce terme traduit le fait qu'un faisceau gaussien lors de sa propagation acquiert un changement de phase qui différerait pour une onde plane à la même fréquence optique. Ainsi il y a un changement de phase de π en $z = 0$.

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi\omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad (\text{A.11})$$

Ou encore nous pouvons caractériser un faisceau gaussien par le paramètre complexe q qui est fonction de ces paramètres :

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi\omega^2(z)} \quad (\text{A.12})$$

Nous caractérisons la divergence du faisceau par Θ , que nous obtenons en prenant la valeur asymptotique de $\omega(z)$; $\Theta = \lambda/\pi\omega_0$.

Dans l'équation (A.6), le terme d'amplitude indique que l'énergie de la lumière intracavité est concentrée autour de l'axe optique z et que le front d'onde est sphérique aux grandes distances (parabolique en s'approchant de l'origine, plan en $z = 0$ et il y a une inversion du signe du rayon de courbure de part et d'autre de l'origine) lui permettant d'épouser la surface des miroirs. Ceci implique que la lumière reste identique à elle même après chaque aller retour.

Par ailleurs la lumière dans une cavité optique doit interférer avec elle même lorsqu'elle se recouvre. Ce qui est possible en imposant à la phase d'être un multiple de 2π après un aller retour dans la cavité. Donc la longueur L séparant les deux miroirs doit être égale à un nombre entier de demi-longueur d'onde. Ainsi, les fréquences de résonance $\nu_{m,n,q}$ pour chaque mode peuvent être définies comme suit :

$$\nu_{m,n,q} = \frac{c}{2L} \left[q + \frac{1}{\pi}(m+n+1) \left(\arctan \sqrt{\frac{z_2}{R_2 - z_2}} - \arctan \sqrt{\frac{z_1}{R_1 - z_1}} \right) \right] \quad (\text{A.13})$$

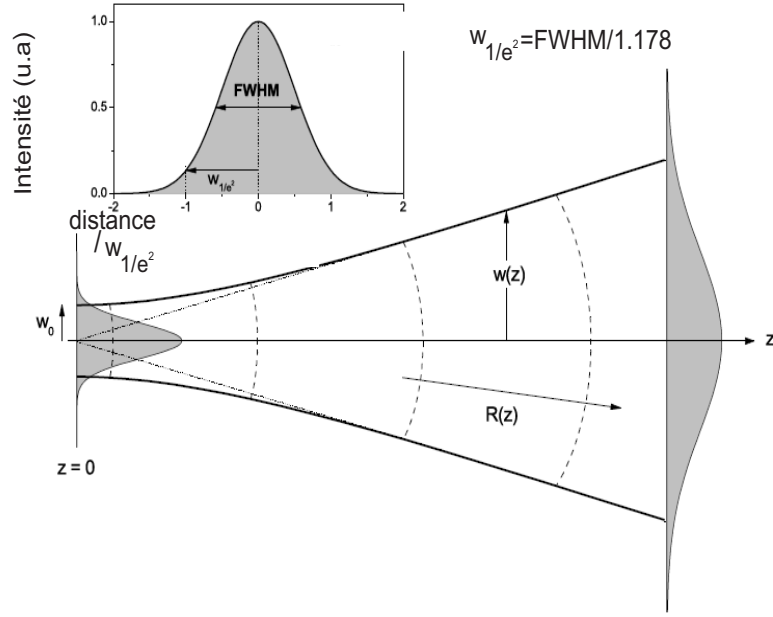


FIG. A.2 – Allure d'un faisceau gaussien.

L'écart en fréquence entre deux modes du même ordre (m, n), appelé Intervalle Spectral Libre (noté ISL) est alors donné par :

$$\Delta\nu = ISL = \frac{c}{2\eta L} \quad (\text{A.14})$$

où η est l'indice de réfraction du milieu intracavité.

L'écart en fréquence entre deux modes d'ordre différents dans le cas d'une cavité symétrique ($R_1 = R_2 = R$) s'écrit :

$$\nu_{m',n',q} - \nu_{m,n,q} = \frac{c}{L\pi} \arctan \sqrt{\frac{L}{2R-L}} \Delta(m+n) \quad (\text{A.15})$$

Toute fréquence multiple de cet ISL peut entrer en résonance avec la cavité et donc sera transmise à travers la cavité. La cavité est ainsi caractérisée par un ensemble de modes de propagation transverses auxquels sont associés leurs multiples ordres longitudinaux (indiqués par q). Chaque ordre étant associé à une fréquence propre. L'ensemble de ces modes forme une base complète orthonormée d'états de propagation :

$$\int \int \psi_{m',n'}^*(x, y, z, \omega) \psi_{m,n}(x, y, z, \omega) dx dy = \delta_{m',m} \delta_{n',n} \quad (\text{A.16})$$

Notons qu'il y a plusieurs distributions possibles du champ électrique dans un espace libre de propagation. Cependant un avantage avec les modes d'Hermite-Gauss est qu'ils préservent leurs profils lors de leur propagation. Tant que la propagation du champ reste dominante dans une direction, toute autre distribution peut être construite comme une superposition de ces modes. Évidemment, les phases changeraient et donc le profil d'intensité différerait d'une superposition à une autre. Il y a d'autres types de modes dits modes de Laguerre-Gauss et qui sont obtenus par l'utilisation du système de coordonnées cylindriques.

A.1.1 Facteur de qualité M^2

Un faisceau laser réel, ayant plusieurs modes transverses, présente un waist et une divergence plus larges que ceux relatifs à un faisceau gaussien idéal (TEM_{00}). Pour quantifier cet écart, un facteur noté M^2 peut être défini : $\Theta = M^2 \lambda / \pi \omega_0$. L'équation (A.8) devient : $\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + M^2 \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}$. Il est clair que $M^2 = 1$ correspond à un faisceau purement gaussien. Par contre, un mode TEM_{mn} d'Hermite-Gauss présente un facteur M^2 égal à $(2m + 1)$ dans la direction x et $(2n + 1)$ dans la direction y . Le facteur de qualité peut être déterminé par la mesure de l'évolution du rayon du faisceau le long de la direction de sa propagation. Avec la mesure de la puissance optique, M^2 permet l'évaluation de la radiance d'un faisceau laser.

A.2 Stabilité d'une cavité linéaire

Étudier la stabilité d'une cavité optique avant d'y injecter un faisceau lumineux est un point crucial puisque cela traduit les conditions qui permettent au faisceau de rester concentré le plus longtemps possible à l'intérieur de la cavité. Par ailleurs, il faut connaître d'avance les cavités qui sont en limite de stabilité et donc qui demanderaient plus d'efforts lors de leur alignement.

Ceci est obtenu grâce au formalisme des matrices ABCD qui consiste à associer à chaque élément optique une matrice à 2 dimensions. Ainsi la propagation d'un faisceau lumineux à travers plusieurs éléments optiques devient tout simplement une multiplication de plusieurs matrices. Nous pouvons alors

représenter une cavité optique telle qu'elle a été définie précédemment par :

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2}{R_2} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2}{R_1} & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.17})$$

où R_1 et R_2 sont les deux rayons de courbure des deux miroirs.

Considérons r_1 (r_2) comme la distance séparant un faisceau lumineux et l'axe optique et θ_1 (r_1) la direction angulaire de propagation par rapport à ce même axe avant (après) un passage à travers la cavité :

$$\begin{pmatrix} r_2 \\ \theta_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} r_1 \\ \theta_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r_1 \\ \theta_1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.18})$$

où λ représente une constante qui différencie le faisceau (r_2, θ_2) de celui (r_1, θ_1) . Ce qui amène à l'équation suivante :

$$\lambda^2 - \lambda(A + D) + (AD - BC) = 0 \quad (\text{A.19})$$

Etant donné que $(AD - BC) = 1$ et si nous posons $a = \frac{1}{2}(A + D)$, l'équation (A.19) peut être réécrite comme suit :

$$\lambda^2 - 2a\lambda + 1 = 0 \quad (\text{A.20})$$

Deux solutions possibles pour cette équation : $e^{\pm i\phi}$ si $|a| \leq 1$ et $e^{\pm\phi}$ si $|a| \geq 1$. Si nous choisissons la deuxième solution, après N allers retours dans la cavité, nous obtenons :

$$\begin{pmatrix} r^N \\ \theta^N \end{pmatrix} = \lambda^N \begin{pmatrix} r_1 \\ \theta_1 \end{pmatrix} = e^{\pm N\phi} \begin{pmatrix} r_1 \\ \theta_1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.21})$$

Il est clair que le faisceau va diverger donc la bonne condition de stabilité se traduit par :

$$|A + D| \leq 2 \quad (\text{A.22})$$

et donc nous avons :

$$0 \leq \left(1 - \frac{d}{R_1}\right) \left(1 - \frac{d}{R_2}\right) \leq 1 \quad (\text{A.23})$$

En conclusion, la stabilité d'une cavité optique dépend de la distance séparant les deux miroirs et de leurs rayons de courbure .

A.3 Finesse d'une cavité optique

La finesse d'une cavité optique type Fabry-Perot est définie mathématiquement par [48] :

$$F = \frac{ISL}{\Delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{(1-R)} \quad (\text{A.24})$$

où $\Delta\nu$ est la largeur totale à mi-hauteur des pics de transmission de la cavité. Nous pouvons définir la finesse comme le nombre de crêtes de transmission que peut séparer la cavité entre deux ordres d'interférence successifs. Il s'agit donc d'une façon de quantifier ses performances.

Un des facteurs principaux affectant la finesse est la réflectivité des miroirs qui influence directement le nombre d'allers et de retours qu'effectue la lumière à l'intérieur de la cavité. Plus le nombre d'allers et de retours est grand, plus les effets d'interférences constructives ou destructives que subira un faisceau seront grands. Plus la finesse est grande plus l'intensité intracavité est importante. Avec des miroirs diélectriques ayant un coefficient de réflexion $R = 99.99\%$, une finesse de l'ordre de quelques dizaines de milliers peut être atteinte. D'autres éléments pouvant affecter la finesse tels que la qualité de surface des miroirs, les vibrations mécaniques et la stabilité thermique de la cavité.

Bibliographie

- [1] URL <http://www.environnement-sa.fr/>.
- [2] URL <http://www.airparif.asso.fr/pages/resultats/polluants>.
- [3] URL <http://www.nanoplus.com/>.
- [4] URL <http://www.toptica.com>.
- [5] A. Garnache, A. Ouvrard, and D. Romanini. Spectro-temporal dynamics of external-cavity VCSELs : Single-frequency operation. In *Proc. IEEE CLEO Europe/EQEC, Munich, Germany. Paper CB-19-MON*, 2005.
- [6] D. Z. Anderson, J. C. Frisch, and C. S. Masser. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time. *Appl. Opt.*, 23 :1238–1245, 1984.
- [7] T. Asano, T. Tojyo, T. Mizuno, M. Takeya, S. Ikeda, K. Shibuya, T. Hino, S. Uschida, and M. Ikeda. 100-mw kink-free blue-violet laser diodes with low aspect ratio. *IEEE J. Quantum Electron.*, 39 :135–140, 2003.
- [8] M.-R. De Backer-Barilly, A. Barbe, V. G. Tyuterev, D. Romanini, B. Moeskops, and A. Campargue. Fourier transform and high sensitivity cw-cavity ringdown absorption spectroscopies of ozone in the 6030–6130 cm^{-1} region. First observation and analysis of the $3\nu_1+3\nu_3$ and $2\nu_2+5\nu_3$ bands. *J. Mol. Struct.*, 780–781 :225–233, 2006.
- [9] D. S. Baer, J. B. Paul, M. Gupta, and A. O’Keefe. Sensitive absorption measurements in the nearinfrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 75 :261–265, 2002.
- [10] S. M. Ball, J. M. Langridge, and R. L. Jones. Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using light emitting diodes. *Chem. Phys. Lett.*, 398 :68–74, 2004.

- [11] V. J. Barclay, I. P. Hamilton, and Per. Jensen. Vibrational levels for the lowest-lying triplet and singlet states of CH₂ and NH₂⁺. *J. Chem. Phys.*, 99 :9709–9719, 1993.
- [12] G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer. Cavity ring-down spectroscopy : Experimental schemes and applications. *Int. Rev. in Phys. Chem.*, 19 : 565–607, 2000.
- [13] P. F. Bernath. The vibration-rotation emission spectrum of ch($x^2\pi$). *J. Chem. Phys.*, 86 :4838–4842, 1987.
- [14] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon Press, Oxford, 6th edition, 1980.
- [15] S. S. Brown. Absorption Spectroscopy in High-Finesse Cavities for Atmospheric Studies. *Chem. Rev.*, 103 :5219–5238, 2003.
- [16] J.P. Burrows, A. Richter, A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, S. Voigt, and J. Orphal. Atmospheric remote-sensing reference data from gome : Part 2. temperature-dependent absorption cross-sections of o₃ in the 231-794 nm range. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 61 :509–517, 1999.
- [17] A. Campargue, F. Stoeckel, and M. Chenevier. High sensitivity intracavity laser spectroscopy : Applications to the study of overtone transitions in the visible range. *Spectrochimica Acta Rev.*, 13 :69–88, 1990.
- [18] L. Cerutti, A. Garnache, F. Genty, A. Ouvrard, and C. Alibert. Low threshold, room temperature laser diode pumped Sb-based VECSEL emitting around 2.1 μm . *Electron. Lett.*, 39 :290–292, 2003.
- [19] L. Cerutti, A. Garnache, A. Ouvrard, and F. Genty. High temperature cw operation of sb-based vertical external cavity surface emitting laser near 2.3 μm . *J. Cryst. Growth.*, 268 :128–134, 2004.
- [20] L. Cerutti, A. Garnache, A. Ouvrard, F. Genty, and M. Garcia. 2.36 μm laser diode pumped VCSEL operating at room temperature in continuous wave with circular TEM₀₀ output beam. *Electron. Lett.*, 40 :869–871, 2004.
- [21] S. L. Chuang. *Physics of optoelectronic devices*. Wiley-Interscience in Pure and Applied Optics, J.W. Goodman, Series Editor, 1995.

- [22] L. Coldren and S. Corzine. *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*. 1 edition, 1995.
- [23] I. Courtyllo, J. Morville, V. Motto-Ros, and D. Romanini. Sub-ppb NO₂ detection by optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a blue diode laser. *Appl. Phys. B*, 85 :407–412, 2006.
- [24] Sven E. Fiedler, Achim Hese, and Albert A. Ruth. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 371 :284–294, 2003.
- [25] T. Furtenbacher, G. Czako, B. T. Sutcliffe, A. G. Csaszar, and V. Szalay. The methylene saga continues : stretching fundamentals and zero-point energy of x³b₁. *J. Mol. Struct.*, 780-781 :283–294, 2006.
- [26] A. Garnache, A.A. Kachanov, F. Stoeckel, and R. Houdré. Application of a diode-pumped broadband Vertical-External-Cavity Surface-Emitting Laser to high sensitivity Intra-Cavity Absorption Spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17 :1589–1598, 2000.
- [27] A. Garnache, A. Ouvrard, L. Cerutti, D. Barat, A. Vicet, F. Genty, Y. Rouillard, D. Romanini, and E. A. Cerda-Mendez. 2–2.7 μm single frequency tunable Sb-based lasers operating in CW at RT : Microcavity and External-cavity VCSELs, DFB. *PSPIE*, 6184 :61840N1–61840N15, 2006.
- [28] A. Garnache, A. Ouvrard, and D. Romanini. Single frequency operation of External-Cavity VCSELs : Non-linear multimode temporal dynamics and quantum limit. *Optics Express*, 15 :9403–9417, 2007.
- [29] Arnaud Garnache. *Etude des réalisations de nouveaux types de lasers proche infra-rouge pour la spectroscopie d'absorption intra cavité. Dynamique des lasers multimodes*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1999.
- [30] T. Gherman, Dean S. Venables, S. Vaughan, J. Orphal, and A. Ruth. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet : Application to hono and no₂. *Env. Sci. Technol.*, 2008.
- [31] Titus Gherman and Daniele Romanini. Mode-locked cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Optics Express*, 10 :1033–1042, 2002.

- [32] R. A. Graham and H. S. Johnston. The photochemistry of NO_3 and the kinetics of the NO_2O_3 system. *J. Phys. Chem.*, 82 :254–268, 1978.
- [33] D. Grosjean and J. Harrison. Response of chemiluminescence NO_x analyzers and ultraviolet ozone analyzers to organic air pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 19 :862–865, 1985.
- [34] R. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson. Coherent light emission from GaAs junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 9 :366–368, 1962.
- [35] Y. He and B. J. Orr. Ringdown and cavity-enhanced absorption spectroscopy using a continuous-wave tunable diode laser and a rapidly swept cavity. *Chem. Phys. Lett.*, 319 :131–137, 2000.
- [36] Y. He and B. J. Orr. Optical heterodyne signal generation and detection in cavity ringdown spectroscopy based on a rapidly swept cavity. *Chem. Phys. Lett.*, 335 :215–220, 2001.
- [37] J. M. Herbelin, J. A. McKay, M. A. Kwok, R. H. Ueunten, D. S. Urevig, D. J. Spencer, and D. J. Benard. Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase shift method. *Appl. Opt.*, 19 :144–147, 1980.
- [38] D. Herriott, H. Kogelnik, and R. Kompfner. Off-axis paths in spherical mirror interferometers. *Appl. Opt.*, 3 :523–526, 1964.
- [39] J. T. Hodges, J. P. Looney, and R. D. van Zee. Laser bandwidth effects in quantitative cavity ring-down spectroscopy. *Appl. Opt.*, 35 :4112, 1996.
- [40] M. A. Holm, D. Burns, and Ferguson I. Actively Stabilized Single-Frequency Vertical-External-Cavity AlGaAs Laser. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 11 :1551–1553, 1999.
- [41] Gerd Hönninger. *Halogen Oxide Studies in the Boundary Layer by Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy and Active Long path-DOAS*. PhD thesis, Combined Faculties for the Natural Sciences and for Mathematics of the Ruperto Carola University of Heidelberg, 2002.
- [42] H. Soda, K. Iga, C. Kitahara, and Y. Suematsu. Gainasp/inp surface emitting injection lasers. *J. Appl. Phys.*, 18 :2329–2330, 1979.

- [43] J. D. Ingle and S. R. Crouch. Spectrochemical analysis. *Spectrochimica Acta*, 43 :1509, 1988.
- [44] M. E Jacox. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27, 1998.
- [45] P. Jensen. Calculation of rotation-vibration linestrengths for triatomic molecules using a variational approach Application to the fundamental bands of CH₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 132 :429–457, 1988.
- [46] S. Kassi, D. Romanini, A. Campargue, and B. Bussery-Honvault. Very High Sensitivity CW-Cavity Ring Down Spectroscopy : Application to the a¹Δ_g(0)–X³Σ_g⁻(1) O₂ band near 1.58 μm. *Chem. Phys. Lett.*, 409 : 281–287, 2005.
- [47] S. Kassi, M. Chenevier, L. Gianfrani, A. Salhi, Y. Rouillard, A. Ouvrard, and D. Romanini. Looking into the volcano with a Mid-IR DFB diode laser and Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy. *Optics Express*, 14 :11442–11452, 2006.
- [48] A. Kastler. Atomes à l'intérieur d'un interféromètre Perot–Fabry. *Appl. Opt.*, 1 :17–24, 1962.
- [49] C. Kern, S. Trick, B. Rippel, and U. Platt. Applicability of light-emitting diodes as light sources for active differential optical absorption spectroscopy measurements. *Appl. Opt.*, 45 :2077–2088, 2006.
- [50] E. R. T. Kerstel, R. Q. Iannone, M. Chenevier, S. Kassi, H.-J. Jost, and D. Romanini. A water isotope (²H, ¹⁷O, and ¹⁸O) spectrometer based on optical feedback cavity–enhanced absorption for in situ airborne applications. *Appl. Phys. B*, 85 :397–406, 2006.
- [51] H. Kogelnik and T. Li. Laser beams and resonators. *Appl. Opt.*, 5(10) : 1550–1567, October 1966.
- [52] M. Kuznetsov, F. Hakimi, R. Sprague, and A. Mooradian. High-Power (> 0.5-W CW) Diode-Pumped Vertical-External-Cavity Surface-Emitting Semiconductor Lasers with circular TEM₀₀ Beams. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 9 :1063–1065, august 1997.
- [53] K. K. Lehmann. Ring down cavity spectroscopy cell using continuous wave excitation for trace species detection. u.s. patent number 5,528,040, june 18. 1996.

- [54] K. K. Lehmann and D. Romanini. The superposition principle and cavity ring down spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 105(23) :10263–10277, 1996.
- [55] K. K. Lehmann and D. Romanini. The superposition principle and cavity ring down spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 105(23) :10263–10277, 1996.
- [56] M. G. Littman and H. J. Metcalf. Spectrally narrow pulsed dye laser without beam expander. *Appl. Opt.*, 17 :2224–2227, 1978.
- [57] G. Lombardi, G. D. Stancu, F. Hempel, A. Gicquel, and Röpcke J. Quantitative detection of methyl radicals in non-equilibrium plasmas : a comparative study. *Plasma Sources Sci. technol.*, 13 :27–38, 2004.
- [58] M. D. Marshall and A. R. W. Mckellar. The ν_2 fundamental band of triplet CH_2 . *J. Chem. Phys.*, 85 :3716–3723, 1986.
- [59] M. Mazurenka, A. J. O. Ewing, R. Peverall, and G. A. D. Ritchie. Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers. *Annu. Rep. Prog. chem., Sect. C*, 101 :100–142, 2005.
- [60] M. I. Mazurenka, B. L. Fawcett, J. M. F. Elks, D. E. Shallcross, and A. J. O. Ewing. 410-nm diode laser cavity ring-down spectroscopy for trace detection of NO_2 . *Chem. Phys. Lett.*, 367 :1–9, 2003.
- [61] Gerard Meijer, Maarten G. H. Boogaarts, Rienk T. Jongma, David H. Parker, and Alec M. Wodtke. Coherent cavity ring down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 217 :112–116, 1994.
- [62] G. Méjean, S. Kassi, and D. Romanini. Measurement of reactive atmospheric species by ultraviolet cavity-enhanced spectroscopy with a mode-locked femtosecond laser. *Optics Letters*, 33 :1231–1233, 2008.
- [63] J. Morville. *Injection des cavités optiques de haute finesse par laser à diode- Application à la CW-CRDS et à la détection de traces atmosphériques*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
- [64] J. Morville, D. Romanini, and M. Chenevier. Dispositif à laser couplé à une cavité par rétroaction optique pour la détection de traces de gaz. French patent published 11-4-2003 with number 2,830,617, extension wo03031949, Université J. Fourier, Grenoble (France), 2001. International extension filed 6-12-2002 as pct/fr02/03438.

- [65] J. Morville, D. Romanini, A. Campargue, and R. Bacis. OPO-pulsed CRDS of the visible collision induced absorption bands of oxygen at low temperature. *Chem. Phys. Lett.*, 363 :489–504, 2002.
- [66] J. Morville, D. Romanini, M. Chenevier, and A. Kachanov. Effects of laser phase noise on the injection of a high-finesse cavity. *Appl. Opt.*, 41 :6980–6990, 2002.
- [67] J. Morville, D. Romanini, A. Kachanov, and M. Chenevier. Two schemes for trace detection using cavity ring-down spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 78 :465–476, 2004.
- [68] J. Morville, S. Kassi, M. Chenevier, and D. Romanini. Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking. *Appl. Phys. B*, 80 :1027–1038, 2005.
- [69] V. Motto-Ros. *Cavités de haute finesse pour la spectroscopie d'absorption haute sensibilité et haute précision : Application à l'étude de molécules d'intérêt atmosphérique*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon, 2001.
- [70] V. Motto-Ros, J. Morville, and P. Rairoux. Mode-by-mode optical feedback : cavity ringdown spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 87 :531–538, 2007.
- [71] J. F. Noxon, R. B. Norton, and W. R. Henderson. Observation of atmospheric NO_3 . *Geophys. Res. Lett.*, 5 :675–678, 1978.
- [72] Shin-Ishi Ohshima and Harald Schnatz. Optimization of injection current and feedback phase of an optically self-locked laser diode. *J. Appl. Phys.*, 71(7) :3114–3117, April 1992.
- [73] A. O'Keefe and D. A. G. Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev. Sci. Instrum.*, 59 :2544–2551, 1988.
- [74] A. O'Keefe, J. J. Scherer, and J. B. Paul. cw integrated cavity output spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 307 :343–349, 1999.
- [75] A. Ouvrard, A. Garnache, L. Cerutti, F. Genty, and D. Romanini. Single-Frequency Tunable Sb-Based VCSELs Emitting at $2.3\ \mu\text{m}$. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 17 :2020–2022, 2005.

- [76] Aimeric Ouvrard. *Nouvelles sources lasers à base d'antimoniures pour l'application à l'analyse de traces de gaz dans le domaine spectral 2-2.5 μm* . PhD thesis, Académie de Montpellier Université de Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, 2005.
- [77] B. A. Paldus and A. A. Kachanov. An historical overview of cavity enhanced methods. *Can. J. Phys.*, 83 :975–999, 2005.
- [78] B. A. Paldus, C. C. Harb, T. G. Spence, B. Wilke, J. Xie, J. S. Harris, and R. N. Zare. cavity-locked ring-down spectroscopy. *JAP*, 83(8) : 3991–3997, April 1998.
- [79] R. Papoular. *Phénomènes électriques dans les gaz*. Dunod, Paris, monographies dunod edition, 1963.
- [80] J. B. Paul, L. Lapson, and J. G. Anderson. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment. *Appl. Opt.*, 40 :4904–4910, 2001.
- [81] J. J. Scherer and J. B. Paul, A. O'keefe, and R. J. Saykally. Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy : History, development, and application to pulsed molecular beams. 97 :25–51, 1997.
- [82] J. Pearson, A. J. Orr-Ewing, M. N. R. Ashfold, and R. N. Dixon. *J*-dependent linewidths for the (110)-(000) band of the $\tilde{A}^1A'' - \tilde{X}^1A'$ transition of HNO studied by cavity ring-down spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 :1283–1285, 1996.
- [83] R. Peeters, G. Berden, A. Apituley, and G. Meijer. Open-path trace gas detection of ammonia based on cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 71 :231–236, 2000.
- [84] U. Platt, D. Perner, A.M. Winer, G. W. Harris, and J. N. Pitts. Detection of NO_3 in the polluted troposphere by differential optical absorption. *Geophys. Res. Lett.*, 7 :89–92, 1980.
- [85] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, , and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge (Massachusset), 1988.
- [86] T.M. Quist, R.H. Rediker, W.E. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter, and H. J. Zeigler. Semiconductor maser of gaas. *Appl. Phys. Lett.*, 1 :91–92, 1962.

- [87] D Romanini and K. K. Lehmann. Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven and eight stretching quanta. *J. Chem. Phys.*, 99 :6287–6301, 1993.
- [88] D. Romanini and K. K. Lehmann. Cavity ring-down overtone spectroscopy of HCN, H¹³CN and HC¹⁵N overtone bands. *J. Chem. Phys.*, 102 : 633–642, 1995.
- [89] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, and F. Stoeckel. CW-cavity ring down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 264 :316–322, 1997.
- [90] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, and F. Stoeckel. CW cavity ring-down : High sensitivity absolute absorption spectroscopy from the continuum to sub-doppler. In *52-Nd Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy. June 16–20, 1997*, page 140, 1997.
- [91] D. Romanini, A. A. Kachanov, and F. Stoeckel. Diode laser cavity ring down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 270 :538–545, 1997.
- [92] D. Romanini, M. Chenevier, S. Kassi, M. Schmidt, C. Valant, M. Ramonet, J. Lopez, and H.-J. Jost. Optical-feedback cavity-enhanced absorption : A compact spectrometer for real-time measurement of atmospheric methane. *Appl. Phys. B*, 83 :659–667, 2006.
- [93] T. B. Ryerson, E. J. Williams, and F. C. Fehsenfeld. An efficient photolysis system for fast-response no₂ measurements. *J. Geophys. Res.*, 105 : 26447–26461, 2000.
- [94] P. Brick W. Reill J. Luft S. Lutgen, T. Albrecht and W. Spath. 8-w high-efficiency continuous-wave semiconductor disk laser at 1000nm. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :3620–3622, 2003.
- [95] B. E. S. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. Jhon Wiley & Sons, Inc., Canada, 1991.
- [96] A. Salhi, D. Barat, D. Romanini, Y. Rouillard, A. Ouvrard, R. Werner, J. Seufert, J. Koeth, A. Vicet, and A. Garnache. Single-frequency Sb-based distributed-feedback lasers emitting at 2.3 μm above room temperature for application in tunable diode laser absorption spectroscopy. *Appl. Opt.*, 45 :4957–4965, 2006.

- [97] J. V. Sandusky and S. R. J. Brueck. A cw external-cavity surface-emitting laser. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 8 :313–315, 1996.
- [98] J. J. Scherer, D. Voelkel, D. J. Rakestraw, J. B. Paul, C. P. Collier, R. J. Saykally, and A. O’Keefe. Infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy (IR-CRLAS). *Chem. Phys. Lett.*, 245 :273–280, 1995.
- [99] Anthony E. Siegman. *Lasers*. University Science Book, Mill Valley (California), 1986.
- [100] P. Signoret, F. Marin, S. Viciani, G. Belleville, M. Myara, J. Tourenç, B. Orsal, and A. Plais. *Photon. Technol. Lett.*, 13 :269–271, 2001.
- [101] S. Sivaprakasam, S. Bandyopadhyay, Y. Hong, P.S. Spencer, and K.A. Shore. Polarization-resolved relative intensity noise measurements of a vertical-cavity surface-emitting laser subjected to strong optical feedback. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 16 :9–11, 2004.
- [102] A. Takayoshi, P. F. Bernath, C. Yamada, Y. Endo, and E. Hirota. Difference frequency laser spectroscopy of the ν_3 band of the CH_3 . *J. Chem. Phys.*, 77 :5284–5287, 1982.
- [103] M. Triki, P. Cermak, L. Cerutti, A. Garnache, and D. Romanini. Extended continuous tuning of a single-frequency diode-pumped vertical-external-cavity surface-emitting laser at $2.3\ \mu\text{m}$. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2008.
- [104] M. Triki, P. Cermak, G. Méjean, and D. Romanini. Cavity-enhanced absorption spectroscopy with a red led source for no_x trace analysis. *Appl. Phys. B*, 91, 2008.
- [105] W. T. Tsang, C. Weisbuch, R. C. Miller, and R. Dingle. Current injection $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ multi-quantum-well heterostructure lasers prepared by molecular beam epitaxy. *App. Phys. Lett.*, 35 :673–675, 1979.
- [106] Dean S. Venables, T. Gherman, J. Orphal, John C. Wenger, and Albert A. Ruth. High sensitivity in situ monitoring of NO_3 in an atmospheric simulation chamber using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 40 :6758–6763, 2006.
- [107] S. Voigt, J. Orphal, and J. Burrows. The temperature and pressure dependence of the absorption cross-sections of NO_2 in the 250-800 nm

- region measured by fourier-transform spectroscopy. *J. Photochem. Photobiol. A*, 149 :1–7, 2002.
- [108] R. Wada and A. J. O. Ewing. Continuous wave cavity ring-down spectroscopy measurement of NO₂ mixing ratios in ambient air. *Analyst*, 130 : 1595–1600, 2005.
- [109] P. Werle, R. Mucke, and F. Sterm. The limits of signal averaging in atmospheric trace gas monitoring by tunable diode laser absorption spectroscopy. *B.57* :131–139, 1993.
- [110] J. U. White. Very long optical paths in air. *J. Opt. Soc. Amer.*, 66 : 411–416, 1976.
- [111] B. S. Williams, S. Kumar, and Q. Hu. Operation of terahertz quantum-cascade lasers at 164 k in pulsed mode and at 17 k in continuous-wave mode. *Opt. Express*, 13 :3331–3339, 2005.
- [112] C. Yamada, E. Hirota, and K. Kawaguchi. Diode lasers study of the ν_2 band of the methyl radical. *J. Chem. Phys.*, 75 :5256–5264, 1981.
- [113] Amnon Yariv. *Quantum Electronics*. John Wiley & Sons, New York, third edition, 1989.
- [114] R. Yokelson, J.B. Burkholder, R. Fox, R.K. Talukdar, and A.R. Ravishankara. Temperature dependence of the no₃ absorption spectrum. *J. Phys. Chem*, 98 :13144–13150, 1994.

Title

High finesse optical cavities for the analysis of trace species in the gas phase.

Abstract

The work described in this thesis is mainly dedicated to the measurement of trace concentrations in the gas phase by high sensitivity absorption spectroscopy in the infrared and visible regions. Different spectral sources have been employed: Vertical-External-Cavity Surface-Emitting Lasers (VECSELs), External-Cavity Diode Lasers (ECDLs) and broad-band emission Light Emitting Diodes (LEDs). Two techniques have been applied: OF-CEAS (Optical-Feedback Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy) and IBB-CEAS (Incoherent Broadband-Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy).

First, the notions required for the comprehension of these techniques are presented. Then, we describe the development of an IBB-CEAS system based on a LED source emitting at 643 nm, adapted to the detection of nitrogen oxides. The results obtained illustrate the advantages of this technique in terms of simplicity, robustness and compactness. The obtained detection limit for the radical NO₂ has been estimated at 1 ppbv for 2 minutes acquisition time.

The second study concerns an optically-pumped VECSEL emitting around 2.3 μm. The main result has been the achievement of single frequency tuning on a large spectral window, about of 16.5 cm⁻¹ wide. This required the simultaneous tuning of temperature and laser cavity length. Then, preliminary tests have been carried out in order to couple this source to the OF-CEAS technique. These tests have revealed a problem of stability of the VECSEL single-frequency behavior in presence of optical feedback.

In conclusion, the feasibility of the OF-CEAS technique using an ECDL emitting in the near-infrared region applied to the diagnostics of a low pressure discharge has been demonstrated. The minimum absorption coefficient obtained is as good as 10⁻⁹ cm⁻¹ for a fast acquisition time (0.1 s), which is a typical value achieved previously in various OF-CEAS systems. Tests have been performed with a discharge in a flow of argon and traces of methane. The same level of noise has been observed as without discharge. However, in the spectral region accessible with the available ECDL laser, radicals of the type CH_X produced in this type of discharge could not be detected.

Key-words

high finesse optical cavity - absorption laser spectroscopy - optical-feedback - semiconductor laser.

Résumé

Le thème central de ce travail de thèse est consacré à la mesure de concentrations de gaz à l'état de traces par spectroscopie d'absorption à haute sensibilité dans le domaine de l'infrarouge et du visible. Différentes sources spectrales sont employées, des lasers à émission verticale en cavité externe (VECSELS), des diodes laser à cavité externe (ECDLs) et des diodes électroluminescentes à émission large bande (LEDs). Deux techniques sont abordées : la OF-CEAS (Optical-Feedback Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy) et la IBB-CEAS (Incoherent Broadband-Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy).

D'abord, les notions nécessaires à la compréhension des techniques considérées sont présentées. Suit la description du développement d'un système IBB-CEAS avec une source LED émettant autour de 643 nm, avec application à la détection des oxydes d'azote à l'état de traces. Les résultats obtenus mettent en avant les avantages de cette technique en termes de simplicité, robustesse et de compacité. La limite de détection obtenue pour le radical NO_2 est estimée à 1 ppbv pour deux minutes de temps d'acquisition.

Pour la deuxième étude concernant une source laser de type VECSEL émettant à 2.3 μm et pompé optiquement, le résultat principal a été l'obtention d'un balayage monofréquence sur une grande plage spectrale de l'ordre de 16.5 cm^{-1} . Cela a demandé un balayage simultané de la température et de la longueur de la cavité laser. Ensuite, des essais préliminaires ont été effectués pour coupler cette source avec la technique OF-CEAS. Ces essais ont révélé un problème de stabilité du comportement monofréquence de la source VECSEL en présence de rétroaction optique.

Enfin, la faisabilité de la technique OF-CEAS avec une source ECDL émettant dans l'infrarouge proche pour le diagnostic des décharges à basse pression a été démontrée. Le coefficient d'absorption minimale obtenu est de l'ordre de 10^{-9}cm^{-1} pour un temps d'acquisition court (0.1 s), valeur typique atteinte auparavant dans divers systèmes OF-CEAS. Des essais ont été réalisés avec une décharge en flux d'argon avec des traces de méthane autour de 1 mbar. Le même niveau de bruit a été observé que sans décharge. Cependant, dans la gamme spectrale accessible avec le ECDL disponible, les radicaux de type CH_X produits dans ce type de décharge n'ont pas été détectés.

Mots clefs

cavité optique de haute finesse - spectroscopie d'absorption laser - rétroaction optique - laser semiconducteur.