



**HAL**  
open science

# Développement de fibres optiques et guides d'ondes infrarouges dédiés à la surveillance des sites de stockage du CO<sub>2</sub>

Frédéric Charpentier

► **To cite this version:**

Frédéric Charpentier. Développement de fibres optiques et guides d'ondes infrarouges dédiés à la surveillance des sites de stockage du CO<sub>2</sub>. Matériaux. Université Rennes 1, 2009. Français. NNT : . tel-00443994

**HAL Id: tel-00443994**

**<https://theses.hal.science/tel-00443994v1>**

Submitted on 5 Jan 2010

**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 / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : CHIMIE*

**Ecole doctorale Sciences de la Matière**

présenté par

**Frédéric Charpentier**

UMR-CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes  
Équipe Verres et Céramiques  
UFR Structure et Propriétés de la Matière

---

**Développement de  
fibres optiques et  
guides d'ondes  
infrarouges dédiés  
à la surveillance  
des sites de  
stockage du CO<sub>2</sub>**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 8 octobre 2009**

devant le jury composé de :

**Hugues GIOVANNINI**

Professeur - Institut Fresnel de Marseille / *président*

**Brigitte BOULARD**

Maître de conférences - Université du Maine / *rapporteur*

**Thierry CARDINAL**

Chargé de recherche CNRS - ICMCB / *rapporteur*

**Virginie NAZABAL**

Chargée de recherche CNRS - Université de Rennes 1 /  
*examinateur*

**Bruno BUREAU**

Professeur - Université de Rennes 1 / *directeur de thèse*

**Frédéric SMEKTALA**

Professeur - université de Bourgogne / *co-directeur de  
thèse*

**Nathalie THYBAUD**

Ingénieur représentant l'ADEME - *financeur*

**Karine LE PIERRES**

Ingénieur représentant le BRGM - *co-financeur*

*A Dam (1985-2007),  
Pour toujours avec nous*

*“Always Look on the Bright Side of Life”*

*The Monty Pythons*

## **Remerciements**

*Ce travail de thèse a été effectué dans l'équipe Verres et Céramiques de l'Université de Rennes 1, dirigée par J. L. Adam. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli au sein de son équipe durant ces trois années de thèse.*

*J'adresse toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Brigitte Boulard, maître de conférence à l'université du Maine, et Thierry Cardinal, chargé de recherche à L'ICMCB, pour tout l'intérêt qu'ils ont montré à mes travaux en acceptant d'être rapporteurs. Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Hugues Giovannini, professeur de l'institut Fresnel de Marseille pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.*

*J'exprime mes plus grands remerciements à mes directeurs de thèse : Bruno BUREAU, professeur de l'université de Rennes 1, Virginie NAZABAL, chargée de recherche au CNRS et Frédéric SMEKTALA professeur de l'université de Bourgogne. Je les remercie pour leurs remarquables compétences scientifiques, pour leur disponibilité et leurs conseils qui m'ont aidé tout au long de cette thèse et notamment lors de la réalisation de ce manuscrit. Un très grand merci à Bruno pour les déplacements en voiture ultra-rapides mais toujours en toute sécurité (quoiqu'en pensent certaines) et Virginie pour ses nombreux mails de « petites » choses à faire. Merci à vous deux, ce fut un immense plaisir que de travailler sous votre direction.*

*Merci au Docteur Johann Troles, maître de conférences à l'Université de Rennes 1, pour m'avoir transmis sa passion pour GeSe<sub>4</sub>, son aide précieuse lors des essais de détection avec les fibres (notamment celle de l'eau avec une fibre microstructurée) et ses métaphores toujours réussies. Merci au Docteur Catherine Boussard-Plédel (What else !?), enfin Tata Catherine, pour le courage et la patience qu'elle démontre chaque jour à travailler dans ce laboratoire.*

*Merci aux personnes qui ont contribué aux résultats présentés dans ce manuscrit : Hervé Lhermite, toute l'équipe du CMEBA, Alain Moréac, Petr Nemeč, Joël Charrier et Michel Cathelinaud pour la partie couche mince et Laurent Brilland, Patrick Houizot, Quentin Coulombier, Karine Le Pierrès et Michel Brach pour la partie fibre optique.*

*J'adresse un merci particulier à Thierry Jouan pour sa gentillesse, sa disponibilité et les moments de bonheur qu'ont été les fibrages avec Tata Catherine. Je ne remercierai jamais assez Thierry Pain, le meilleur des souffleurs de verre, pour sa sympathie et son efficacité et sans qui peu de manipulations aurait été effectuées.*

*Merci à tous les membres permanents (Didier, Corinne, Aline et les autres) et non permanents (Erwan, Seb et les autres doctorants), de l'équipe « Verres et Céramiques » sans qui l'ambiance de travail n'aurait pas été aussi agréable pendant ces 3 années de thèse.*

*Un très grand merci à l'équipe des « niaisoux ». Merci à Patou la patoche, pour ses contrepèteries, et ses blagues que lui seul peut faire (et parfois comprendre). La jeune génération n'est pas mal non plus, avec Quentin, Eric, Mathieu H, Mélinda et Clément qui ont beaucoup d'avenir... dans le niaisage. Mention très spéciale pour mon collègue de bureau, Mathieu Rozé, pour sa bonne humeur et avec qui j'ai beaucoup travaillé les langues étrangères (américain, mexicain, québécois, belge même une fois). Par contre, je lui jalouserai toujours le titre de « petite crème » qu'il a injustement obtenu.*

*Je ne vais pas oublier les anciennes gloires du labo que j'ai eu la chance de rencontrer pendant ma thèse. Merci tout d'abord à Gaëlle, Virginie et Marie-Laure (un peu de galanterie tout de même) puis merci à Petit Fred et Yannick.*

*Merci à mes deux stagiaires Julien et Nicolas pour m'avoir aidé à poursuivre les manip quand de mon côté, je rédigeais.*

*Merci à Sébastien Chenu, pour ces 8 années (ou presque) de binôme, pendant lesquelles il est devenu un véritable ami sur qui j'ai pu et je peux toujours compter.*

*Mes remerciements vont également vers ma famille du basket avec qui j'ai connu mes plus grands moments. Un grand MERCI à ma famille, à mon père et en particulier à ma maman et ma sœur qui ont toujours été présentes et n'ont cessé de m'encourager tout au long de ce travail même si elles n'y ont jamais rien compris.*

*Enfin, je veux remercier Solenn qui, elle, a le mérite de me supporter 24h/24. Je ne la remercierai jamais assez pour le temps qu'elle a consacré à la relecture de ce manuscrit et pour tout son soutien pendant ces 3 années de thèse.*

# SOMMAIRE

---

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	1
------------------------------------	---

## **CHAPITRE 1 : Le captage et stockage du CO<sub>2</sub>**

1. Le réchauffement climatique.....	5
1.1. L'augmentation de la concentration atmosphérique en CO <sub>2</sub> et les conséquences .....	5
1.2. La solution : diminuer les émissions de CO <sub>2</sub> .....	6
2. Le captage et stockage du CO <sub>2</sub> .....	7
2.1. Présentation et avantages de cette filière.....	7
2.2. Comment capter le CO <sub>2</sub> ? .....	8
2.3. Où stocker le CO <sub>2</sub> ? .....	9
3. Les moyens de détection du CO <sub>2</sub> .....	12
3.1. Techniques employées pour la surveillance du réservoir.....	12
3.2. Techniques employées pour la surveillance des couches recouvrant le réservoir .....	12
3.3. Techniques employées pour la surveillance de l'atmosphère et de la couche souterraine proche de la surface .....	13
4. Bilan et objectifs de cette thèse .....	14

## **CHAPITRE 2 : Matériaux et synthèse**

1. Introduction .....	18
2. L'état vitreux .....	18
3. Les grandes familles de verres pour l'optique .....	19
3.1. Les verres d'oxydes.....	19
3.2. Les verres d'halogénures.....	20
3.3. Les verres de chalcogénures.....	20
4. Les verres pour l'optique intégrée passive .....	21
4.1. Verres au soufre purifié.....	21
4.2. Les verres au sélénium .....	25
4.3. Les propriétés thermiques et optiques .....	25
5. Les verres pour les fibres optiques .....	28

5.1.	Le choix des verres.....	28
5.2.	Synthèse des verres $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ (TAS) et $\text{As}_2\text{Se}_3$ .....	28
5.3.	Synthèse du verre $\text{GeSe}_4$ .....	30
5.4.	Propriétés thermiques et optiques .....	31
6.	Les verres dopés terres rares pour l'optique active .....	31
6.1.	Objectif du dopage : obtenir une source à $4,3\mu\text{m}$ .....	31
6.2.	Les ions Terres Rares choisis .....	31
6.3.	Synthèse des verres de chalcogénures dopés .....	34
7.	Conclusion.....	34

## **CHAPITRE 3 : Mise en forme des matériaux**

1.	Introduction .....	38
2.	Élaboration des couches minces.....	39
2.1.	L'évaporation thermique .....	41
2.2.	L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition- PLD) .....	41
2.3.	La pulvérisation cathodique .....	42
2.4.	Choix de la méthode et des conditions de dépôt .....	43
3.	Caractérisations des couches minces.....	46
3.1.	Analyse chimique des couches.....	46
3.2.	Caractérisation morphologique et topographique .....	48
3.3.	Caractérisation optique.....	50
3.4.	Caractérisation structurale.....	57
3.5.	Bilan sur les couches minces.....	60
4.	Des fibres optiques pour l'infrarouge.....	60
4.1.	Fibrage de la préforme .....	60
4.2.	Des fibres effilées.....	62
4.3.	Mesure d'atténuation.....	63
4.4.	Purification des préformes .....	66
4.5.	Fibres microstructurées .....	68
5.	Conclusion.....	72

## CHAPITRE 4 : Détection du CO<sub>2</sub> par spectroscopie infrarouge

1. Introduction .....	79
2. Spectroscopie FEWS pour la détection du CO <sub>2</sub> .....	80
2.1. Principe de la détection d'une substance.....	80
2.2. Montage et principe de la mesure .....	83
2.3. Résultats .....	84
3. Les fibres microstructurées pour la détection du CO <sub>2</sub> .....	86
3.1. Protocole expérimental.....	86
3.2. Essai préliminaire avec un capillaire.....	86
3.3. Détection du CO <sub>2</sub> avec des fibres microstructurées.....	87
4. Transmission du signal infrarouge entre deux fibres pour la détection du CO <sub>2</sub> .....	91
4.1. Principe.....	91
4.2. Protocole expérimental.....	91
4.3. Seuil de détection .....	92
4.4. Temps de réponse et réversibilité du système.....	94
4.5. Bilan de ces essais de détection par transmission du signal infrarouge.....	95
5. Campagne de mesure sur site naturel .....	96
5.1. Conditions de mesure .....	96
5.2. Montage expérimental.....	97
5.3. Résultats .....	99
5.4. Bilan des essais.....	102
6. Vers la détection du CO <sub>2</sub> par voie planaire .....	102
6.1. État de l'art des micro-capteurs pour la détection biochimique sélective.....	102
6.2. La gravure de guides canalisés en verres de chalcogénures.....	106
6.3. Techniques de gravure sélectionnées pour ces travaux.....	107
6.4. Caractérisation optique en champ proche et mesures de pertes .....	113
6.5. Gravure de guides à jonction Y en vue d'une application capteur.....	119
7. Etude des caractéristiques opto-géométriques à 3,39 et 4,23 μm des guides .....	123
7.1. Les structures multicouches .....	124
7.2. Les structures avec dépôt sur substrat CaF <sub>2</sub> .....	127
7.3. Simulation d'un micro-capteur pour le CO <sub>2</sub> .....	129
8. Conclusion.....	133

## **CHAPITRE 5 : Détection du CO<sub>2</sub> par luminescence des terres rares**

**CONCLUSION GÉNÉRALE** ..... 139

**ANNEXE** ..... 141

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Le réchauffement climatique est le problème écologique majeur de ce siècle et le dioxyde de carbone semble bien être la cause des changements observés. Depuis le début de l'ère industrielle, le taux de dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère n'a pas cessé d'augmenter, entraînant avec lui, une augmentation globale de la température sur la planète.

Si rien n'est fait, le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) prévoit dans un de ses scénarios, une augmentation de la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> jusqu'à atteindre 1000 ppm à l'horizon 2100. Ceci aurait pour effets, à titre d'exemple, une augmentation moyenne de la température de l'ordre de +6,4°C environ, une augmentation du niveau de la mer de plusieurs mètres etc.

Les dirigeants du monde entier ont plus ou moins pris conscience de ce problème et se sont engagés à diminuer les émissions de gaz à effet de serre et notamment les émissions de CO<sub>2</sub>. Le but est de maintenir le taux atmosphérique en CO<sub>2</sub> à 450 ppm (contre 380 ppm actuellement) afin de limiter l'augmentation de la température à +2°C et ainsi limiter les impacts sur le climat.

Une possibilité pour y parvenir consiste à stocker le dioxyde de carbone, produit par les usines, dans des sites de stockage géologiques, tout particulièrement, les anciens gisements de pétrole et de gaz. Ce projet permettrait à la fois, une réduction des émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, le développement économique des pays émergents par une poursuite de l'utilisation des énergies fossiles et de donner le temps nécessaire pour le développement technologique des énergies renouvelables.

Bien évidemment, le stockage géologique du dioxyde de carbone ne doit pas empêcher de travailler sur la réduction de la consommation énergétique.

Cependant, le stockage géologique du CO<sub>2</sub>, pour être accepté par tous, doit présenter toutes les garanties notamment d'un point de vue sécuritaire. La surveillance des puits de stockage est donc devenue un axe de recherche attractif.

Plusieurs niveaux de surveillance des puits sont nécessaires et la surveillance des fuites de CO<sub>2</sub> en surface est un enjeu majeur quant à la sécurité des personnes travaillant sur le site de stockage. La solution actuelle, reposant sur l'absorption infrarouge, est la détection du CO<sub>2</sub> à 70 cm de profondeur. Une canne de prélèvement est plongée dans le sol, le gaz est pompé à travers cette canne vers un analyseur qui donne la concentration en dioxyde de carbone.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans la thématique « développement de fibres optiques et guides d'ondes infrarouges dédiés à la surveillance des sites de stockage du CO<sub>2</sub> ». Ces travaux ont été cofinancés par l'Agence De l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), deux des principaux acteurs du captage et stockage du CO<sub>2</sub>.

Le but est de développer un capteur permettant une analyse déportée par rapport à la source de CO<sub>2</sub>, en continu et réversible. Le capteur doit également permettre une détection à des profondeurs plus importantes que celles pratiquées actuellement et en outre, cartographier la concentration en CO<sub>2</sub> sur différentes profondeurs du puits.

Le principe de détection sera basé sur l'absorption infrarouge du dioxyde de carbone dont la bande d'absorption la plus intense est localisée à 4,26 µm.

L'équipe Verres et Céramiques est reconnue pour sa maîtrise des verres de chalcogénures. Ces verres (à base de soufre, de sélénium ou/et de tellure) ont démontré leur potentiel unique dans le domaine de l'optique infrarouge. Contrairement aux verres d'oxydes qui coupent à 3 µm, les verres de chalcogénures présentent une transmission étendue (jusqu'à 20 µm) comprenant ainsi la région spectrale d'absorption du CO<sub>2</sub>.

Enfin, les verres de chalcogénures présentent l'avantage de pouvoir être mis en forme aisément et notamment selon les deux voies qui nous intéressent pour ces travaux de thèse: les fibres optiques et les couches minces.

### **Ce mémoire se compose de 5 chapitres.**

Dans le **chapitre 1**, nous détaillerons les différents aspects du captage et stockage du CO<sub>2</sub>, en reprenant tout d'abord les éléments clés sur les changements climatiques auxquels nous sommes aujourd'hui confrontés. Nous développerons ensuite les phases dont est composé le stockage géologique du CO<sub>2</sub>, avec notamment la surveillance des sites. Nous verrons ainsi à quelle échelle se placent les objectifs fixés par ces travaux de thèse.

Au cours du **chapitre 2**, nous effectuerons quelques rappels concernant les verres dits « non-conventionnels » et leurs propriétés. Nous nous attarderons plus particulièrement sur les verres de chalcogénures, qui sont le centre d'intérêt principal au sein de l'équipe Verres et Céramiques. Le choix des compositions vitreuses, ainsi que les méthodes pour obtenir les barreaux de verres, appelés préforme ou cible selon leur mise en forme finale en fibre optique ou en couche mince, respectivement, sont détaillés dans ce chapitre. Ce chapitre définira également les avantages des verres de chalcogénures dopés par des terres rares telles que l'erbium ou le dysprosium dans l'obtention d'une source lumineuse dans le moyen infrarouge en vue d'un nouveau type de capteur.

Le **chapitre 3** traitera de la mise en forme des matériaux et de leurs caractérisations. Les deux stratégies dans le développement d'un capteur basé soit, sur l'utilisation de fibres optiques, soit sur l'utilisation de couches minces, seront ici distinguées. En effet la finalité des deux voies n'est pas la même. Si les fibres optiques en verres de chalcogénures possèdent la maturité technologique pour permettre de réaliser un capteur utilisable à la fin de ces travaux, le travail réalisé sur les couches minces s'inscrit dans un travail

en amont, visant à comparer les propriétés de matériaux pour trouver le plus adéquat au développement d'un micro-capteur adapté à la détection dans le moyen infrarouge.

Le **chapitre 4** rapportera les avancées obtenues dans la réalisation d'un capteur selon les deux stratégies envisagées. On détaillera ici les méthodes pour obtenir un guide canalisé de type ruban et à jonction Y qui sont la base du futur micro-capteur. Ces guides canalisés seront caractérisés pour démontrer la faisabilité de tels systèmes optiques. Quant aux fibres optiques, les résultats de différents profils de fibres testés par diverses méthodes de détection seront détaillés au cours de ce chapitre, qui sera finalement conclu par les essais de détection de CO<sub>2</sub> réalisés sur le site naturellement émissif de Sainte-Marguerite.

Enfin, le **chapitre 5** développera les propriétés optiques et spectroscopiques de couches minces en verres de chalcogénures dopées par des terres rares. Il traitera des essais de détection du CO<sub>2</sub> par des fibres en verre de chalcogénures dopés par du dysprosium.

**Remarque importante** : Le travail effectué sur la partie concernant la luminescence des terres rares, à savoir : synthèse des verres dopés, obtention des fibres et des couches, caractérisation des matériaux et essais de détection du CO<sub>2</sub> par ce procédé, fait l'objet d'un dépôt de brevet. Par conséquent, le **chapitre 5** ne pourra pas être présenté dans cette version du manuscrit.

Chapitre 1 :

LE CAPTAGE ET STOCKAGE  
DU CO<sub>2</sub>

---

# CHAPITRE 1 : LE CAPTAGE ET STOCKAGE DU CO<sub>2</sub>

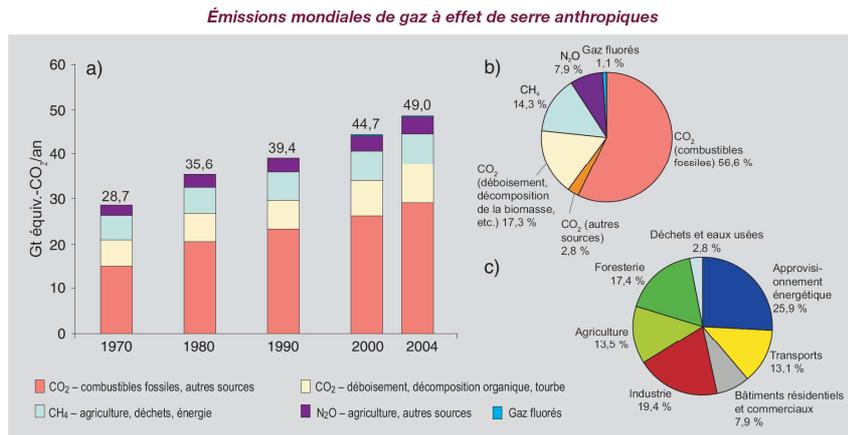
1.	Le réchauffement climatique.....	5
1.1.	L'augmentation de la concentration atmosphérique en CO <sub>2</sub> et les conséquences .....	5
1.2.	La solution : diminuer les émissions de CO <sub>2</sub> .....	6
2.	Le captage et stockage du CO <sub>2</sub> .....	7
2.1.	Présentation et avantages de cette filière.....	7
2.2.	Comment capter le CO <sub>2</sub> ? .....	8
2.3.	Où stocker le CO <sub>2</sub> ? .....	9
3.	Les moyens de détection du CO <sub>2</sub> .....	12
3.1.	Techniques employées pour la surveillance du réservoir.....	12
3.2.	Techniques employées pour la surveillance des couches recouvrant le réservoir .....	12
3.3.	Techniques employées pour la surveillance de l'atmosphère et de la couche souterraine proche de la surface .....	13
4.	Bilan et objectifs de cette thèse .....	14

1. Le réchauffement climatique

1.1. L'augmentation de la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> et les conséquences

Les risques de changement climatique ont fait l'objet de nombreux débats au cours de ces dernières années. Actuellement, la plupart des experts estiment que ces risques sont réels et directement reliés aux émissions de gaz à effet de serre, et tout particulièrement du dioxyde de carbone.

En effet, la répartition des émissions de gaz à effet de serre anthropiques montre clairement la prédominance du CO<sub>2</sub> par rapport aux autres gaz tels que le méthane et le dioxyde d'azote.(Figure 1)[1]



1. a) Émissions annuelles de GES anthropiques dans le monde, 1970-2004.<sup>5</sup> (b) Parts respectives des différents GES anthropiques dans les émissions totales, en équivalent-CO<sub>2</sub>. c) Contribution des différents secteurs aux émissions totales de GES anthropiques en 2004, en équivalent-CO<sub>2</sub>. (La foresterie inclut le vent). (GT III, figures RT.1a, RT.1b, RT.2b)

Figure 1 : Émissions mondiales de gaz à effet de serre

Les émissions de CO<sub>2</sub> ont ainsi considérablement augmenté au cours de ces dernières décennies. Elles entraînent une augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. (Figure 2) [2]

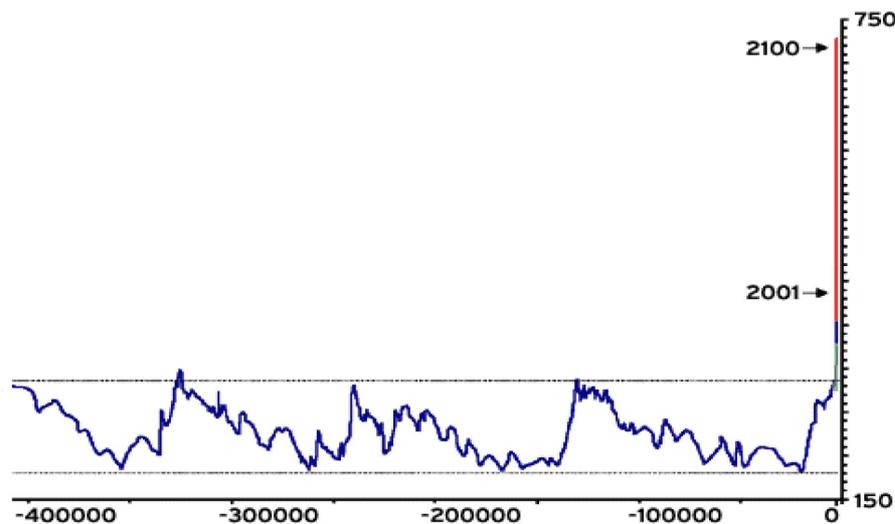


Figure 2 : Variation de la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère (en ppm) au cours des 400 derniers millénaires.

Cette augmentation de la concentration serait responsable de la tendance au réchauffement climatique déjà observée, et pourrait avoir dans l'avenir des conséquences beaucoup plus dramatiques. (Figure 3)

En effet, le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) ou IPCC en anglais (International Panel on Climate Change) a établi plusieurs scénarios possibles quant à l'évolution de la teneur en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère jusqu'en 2100. (Figure 4)

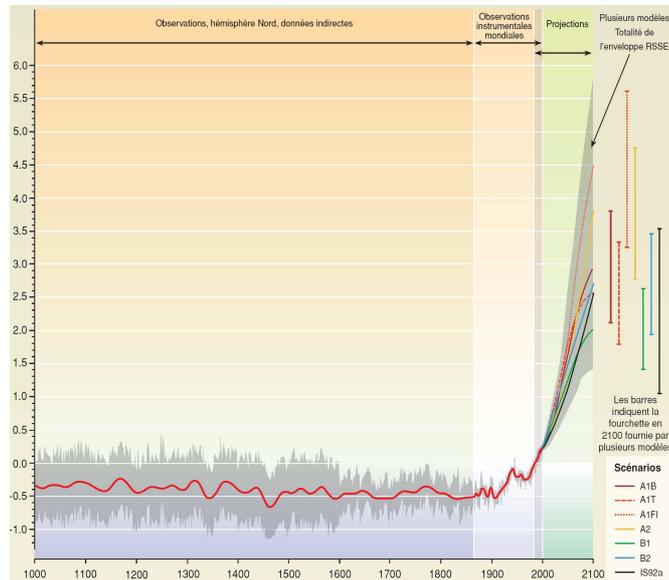


Figure 3 : Evolution de la température jusqu'en 2100 en fonction des divers scénarios établis par le GIEC

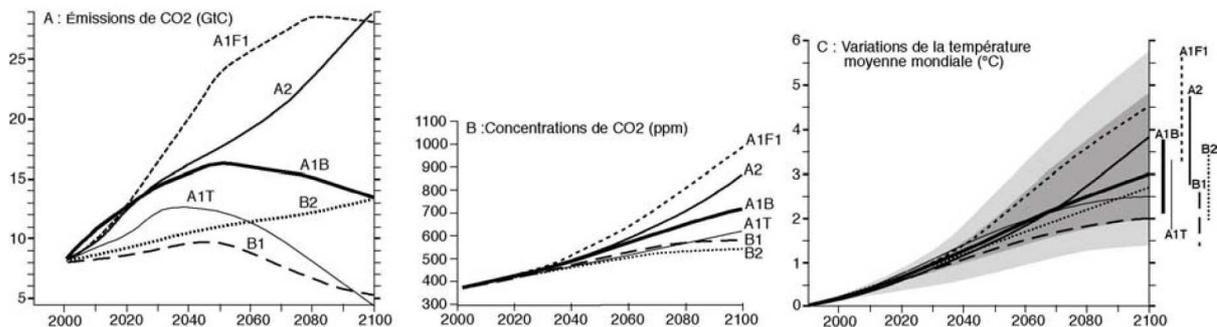


Figure 4 : Evolution a) des émissions de CO<sub>2</sub> b) de la concentration en CO<sub>2</sub> c) de la température, de 2000 à 2100 en fonctions des scénarios du GIEC

Ces scénarios prédisent, dans le pire des cas, une concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> approchant les 1000 ppm. Pour rappel, la teneur actuelle en dioxyde de carbone dans l'air est de 380 ppm. Cette augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> a pour première conséquence, une hausse notable de la température s'échelonnant, selon le scénario choisi, entre +1,1°C et +6,4°C.[1]

Mais cette hausse des températures aurait également une répercussion sur, par exemple, le niveau de la mer, certaines espèces animales et végétales, les ressources en eau de certaines régions, la production alimentaire qui pourrait être en hausse ou en baisse selon la région et la migration de certaines maladies.

### 1.2. La solution : diminuer les émissions de CO<sub>2</sub>

Afin de maîtriser à 2°C l'élévation maximale de la température (soit 450 ppm de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère) et ainsi limiter l'impact néfaste des gaz à effet de serre sur l'environnement, il est nécessaire de réduire de

moitié les émissions globales, c'est-à-dire compte tenu des écarts dans les émissions par habitant (1,1 tonne équivalent gaz carbonique pour un Indien ; 2,3 pour un Chinois ; 6,6 pour un Français ; 8,4 en moyenne européenne ; 10 pour un Russe et 20 pour un Américain), par plus de trois à cinq celles des pays industrialisés, à l'horizon 2050.

La France s'y est engagée en annonçant son projet « Facteur 4 » consistant à diviser par quatre ses émissions de gaz à effet de serre pour 2050.[3] Bien évidemment, l'effort devra être international pour avoir un impact significatif sur le changement climatique. C'est pourquoi 166 pays ont signé la « Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatique » à Rio de Janeiro en 1992, déclarant ainsi le CO<sub>2</sub> comme substance cible dans la lutte contre l'effet de serre. Puis en 1997, les accords de Kyoto prévoyaient une diminution de 5,2% pour la période 2008-2012 des émissions de gaz à effet de serre par rapport au niveau d'émissions de 1990.[4]

Pour atteindre ces objectifs, les moyens applicables sont nombreux, dont le captage et stockage du CO<sub>2</sub>.

## 2. Le captage et stockage du CO<sub>2</sub>

### 2.1. Présentation et avantages de cette filière

Parmi les différentes solutions envisageables pour réduire la quantité de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, il existe :

- La réduction de la consommation d'énergie : elle consiste en une modification des habitudes de consommation. Elle peut également être obtenue à travers des engagements négociés avec les différents secteurs industriels comme par exemple l'automobile, qui devrait diminuer l'émission de CO<sub>2</sub> par kilomètre parcouru des véhicules de 190g/km en 1997 à 120g/km en 2012.

- L'utilisation de combustibles ou de carburants émettant moins de CO<sub>2</sub> : elle consiste par exemple à substituer du gaz naturel au charbon dans une centrale thermique. Le recours accru au nucléaire ainsi qu'aux énergies renouvelables peut être un autre moyen mais avec, à chaque fois, des limitations comme par exemple la gestion des déchets dans le cas du nucléaire. Enfin l'utilisation de la biomasse comme carburant ou combustible semble être une autre solution pour la réduction des émissions de CO<sub>2</sub>.

- Le captage et stockage du CO<sub>2</sub> : cela consiste à piéger le CO<sub>2</sub> à son point d'émission, de le concentrer et de le stocker dans des formations géologiques souterraines.

Parmi ces différentes options pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub>, la filière captage et stockage du CO<sub>2</sub> possède de multiples avantages tels que [4] :

- Permettre de poursuivre l'utilisation de sources de carbone fossile. En effet, vu la domination des combustibles fossiles dans le paysage énergétique, il paraît peu probable de voir un recul net à court terme de la consommation des énergies fossiles, permettant de ramener le CO<sub>2</sub> atmosphérique à un niveau tel, qu'il n'aurait aucune incidence sur le climat.

- Donner le temps nécessaire pour une réduction importante des coûts et pour les avancées technologiques nécessaires à l'utilisation des énergies renouvelables.

Mais en plus du stockage géologique du CO<sub>2</sub>, il existe d'autres « lieux » pour stocker le CO<sub>2</sub>. Le stockage dans la biomasse est une option étudiée mais les rendements ne sont pas suffisants. Le stockage dans l'océan représente une voie alléchante du fait des quantités énormes de CO<sub>2</sub> pouvant y être injectées. Malheureusement, l'impact sur les écosystèmes marins (acidification des eaux par exemple), le temps de résidence du CO<sub>2</sub> et la perception du public sont des incertitudes trop grandes pour rendre cette solution réaliste. Enfin, il existe la carbonatation où l'on fait réagir le CO<sub>2</sub> avec des minéraux pour le transformer en carbonate. Mais là encore, les quantités de gaz à transformer, de minéraux à extraire ainsi que les besoins énergétiques pour accélérer la réaction de carbonatation (température et pression élevée) représenteraient des coûts trop importants pour rendre cette solution économiquement viable. De plus, il se poserait la question du stockage des carbonates.

**2.2. Comment capter le CO<sub>2</sub> ?**

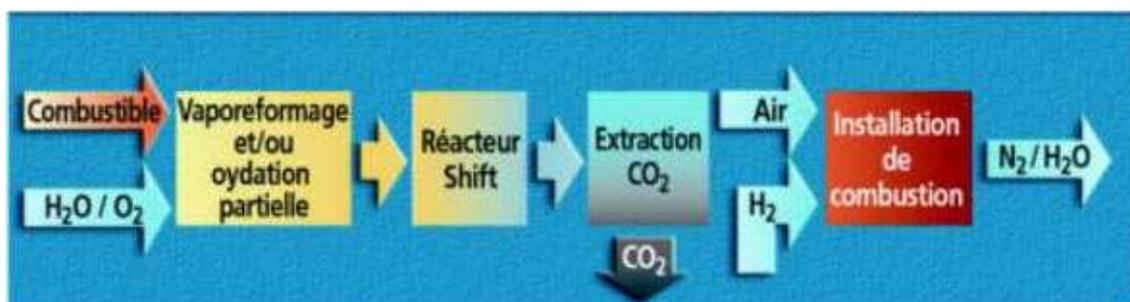
Il existe trois grandes techniques, développées pour le captage du CO<sub>2</sub>: la post-combustion, l'oxycombustion et la pré-combustion. (Figure 5)



**Le procédé de post-combustion**



**Le procédé d'oxycombustion**



**Le procédé de pré-combustion**

**Figure 5 : Les différents procédés de captage du CO<sub>2</sub>**

La post-combustion est une solution applicable aux installations industrielles déjà existantes. On essaie ici de capturer un maximum de dioxyde de carbone dans les effluents gazeux une fois qu'il a été formé dans la combustion. La séparation du CO<sub>2</sub> peut alors être réalisée par absorption en présence de solvants aminés (méthode la plus utilisée), par adsorption sur charbon activé ou d'autres matériaux, par passage du flux gazeux à travers des membranes spéciales ou par séparation à basse température. Il est possible, par cette méthode, d'obtenir un flux de CO<sub>2</sub> pur à 90%.

Ces installations présentent toutefois l'inconvénient d'être encombrantes et coûteuses et donc, des recherches sont actuellement menées pour augmenter les performances de tels systèmes.

Pour les installations nouvelles, les deux autres solutions schématisées sur la figure 5 peuvent être envisagées.

Dans le cas du schéma avec oxycombustion, la combustion est réalisée en présence d'oxygène pur, ce qui permet d'obtenir des gaz de combustion enrichis en CO<sub>2</sub>. Les gaz de combustion sont ici essentiellement du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau que l'on sépare facilement du CO<sub>2</sub> par simple refroidissement et condensation. L'inconvénient principal de cette technique réside dans les coûts de production de l'oxygène qui est ici séparé de l'air par cryogénie.

Pour la pré-combustion, il faut d'abord convertir le combustible en gaz de synthèse CO + H<sub>2</sub> par oxydation partielle ou vaporeformage. Ce mélange CO + H<sub>2</sub> est alors transformé, lors d'une réaction « shift » à la vapeur d'eau, en CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> (en présence d'eau, le CO est pratiquement totalement transformé en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>). On sépare alors le CO<sub>2</sub> de l'hydrogène qui peut, quant à lui, être utilisé pour fournir de l'énergie sans émission de dioxyde de carbone. Le problème est ici que l'intégration du système de captage du CO<sub>2</sub> avant la combustion dégrade les performances de l'installation.

Dans tous les cas, des développements sur l'optimisation des procédés pour une réduction des coûts sont encore nécessaires. Mais la perspective d'utiliser les combustibles fossiles sans aucune émission de CO<sub>2</sub> permettrait de conjuguer développement économique (notamment des pays émergents) et lutte contre l'effet de serre.

Par contre, il est à présent important de savoir comment stocker ce CO<sub>2</sub> capté au niveau des installations industrielles.

### 2.3. Où stocker le CO<sub>2</sub> ?

#### 2.3.1. Le transport et l'injection

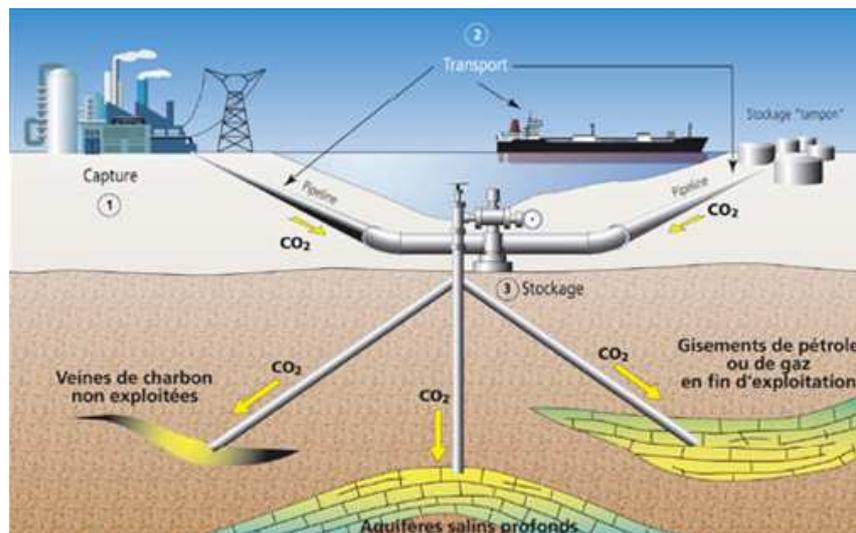
Une fois capté, le dioxyde de carbone est alors transporté jusqu'au lieu de stockage. En ce qui concerne le transport, celui-ci ne pose pas de problème puisque le CO<sub>2</sub> peut circuler par gazoducs. En effet, il est stable, non toxique et non explosif et donc moins dangereux que le gaz naturel dont la logistique de transport et de distribution est aujourd'hui bien maîtrisée. Il est également possible de transporter le

dioxyde de carbone par bateau s'il est nécessaire de parcourir de grandes distances entre différents continents.

Le dioxyde de carbone est ensuite injecté sous forme supercritique à une température et une pression d'environ, respectivement, 31°C et 74 bars. Cette forme dense permet un transport et un stockage plus aisé que pour la phase gazeuse (Gain évident de place)[5]. La profondeur minimale où le dioxyde de carbone est injecté dans un réservoir est de l'ordre de 800 m environ ce qui permet d'avoir les conditions de température et de pression pour un stockage du CO<sub>2</sub> en phase supercritique.

### 2.3.2. Les lieux de stockage

Plusieurs sites de stockage sont alors disponibles pour le dioxyde de carbone : (Figure 6)



**Figure 6 : Différentes options possibles pour le stockage géologique**

*Stockage dans les gisements de pétrole ou de gaz épuisés.* Cette solution possède deux grands avantages. Tout d'abord, un tel réservoir d'hydrocarbures suppose une étanchéité de sa couverture qui peut dépasser plusieurs millions d'années. Enfin, l'injection de dioxyde de carbone peut permettre la récupération assistée des hydrocarbures. (Figure 7) Le site de Weyburn au Canada en est le parfait exemple. Ce projet (IEA Weyburn CO<sub>2</sub> monitoring and storage project) permet d'acheminer par gazoduc jusqu'au site 5000 tonnes de CO<sub>2</sub> par jour et de stocker environ 1,8Mt de CO<sub>2</sub> par an. Au final, ce site devrait permettre de stocker 20 millions de tonnes (Mt) de CO<sub>2</sub> et d'extraire 130 millions barils.

De tels gisements doivent permettre de stocker environ de 930 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub>. [6]

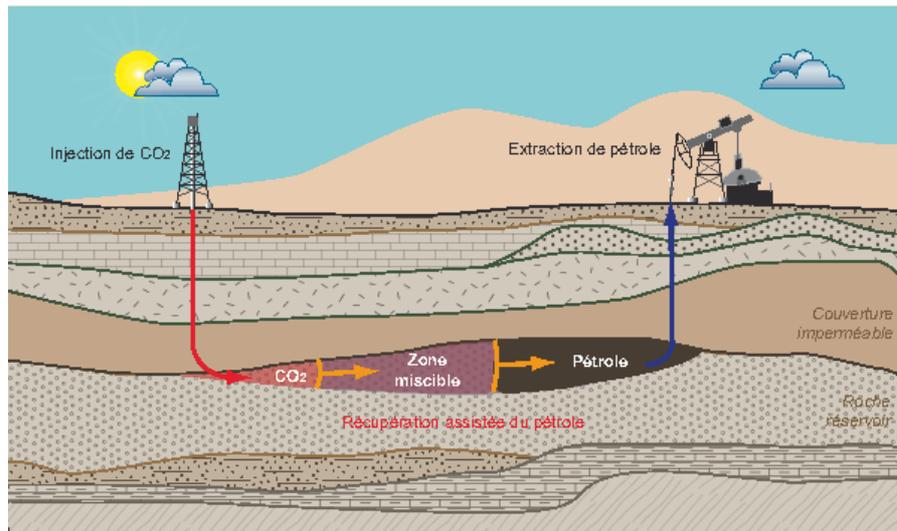


Figure 7 : Représentation schématique de la récupération assistée des hydrocarbures

*Stockage dans les aquifères salins profonds.* C'est la solution qui présente le plus gros potentiel en terme de capacité de stockage. On estime entre 400 et 10 000 milliards de tonnes (Gt) de CO<sub>2</sub> pouvant être injectées dans le monde. Une étude plus précise du projet européen Joule II a, quant à elle, conclu à une capacité globale pour l'Europe dépassant les 800 Gt de CO<sub>2</sub>. Mais ces sites, n'offrant aucune ressource, n'ont été étudiés que très récemment et un effort de caractérisations de ces derniers doit encore être mené.

*Stockage dans les veines de charbon non exploitées.* La capacité des charbons à adsorber préférentiellement le CO<sub>2</sub> plutôt que le méthane initialement présent, constitue un mécanisme de stockage tout à fait intéressant. De plus, ce mécanisme provoque la libération du méthane contenu ce qui offre un attrait économique supplémentaire. La capacité mondiale de stockage de CO<sub>2</sub> dans les mines de charbon non exploitables serait de l'ordre de 40 milliards de tonnes [6] mais elle n'est pas encore garantie. En effet, la faisabilité de cette solution doit être confirmée pour savoir si la faible perméabilité de ce type de formation, bien plus faible que pour les gisements d'hydrocarbures ou les aquifères adaptées au stockage de CO<sub>2</sub>, est compatible avec la nécessité d'injecter d'importants volumes de CO<sub>2</sub> sans avoir à multiplier les puits d'injection.

Toutes ces données sur la capacité de stockage des trois voies principales sont à relier aux émissions mondiales en CO<sub>2</sub> estimées à environ 30 Gt/an (et qui pourraient atteindre les 50 Gt/an en 2050 si aucune mesure n'est prise). Ainsi le stockage dans les gisements de pétrole ou de gaz épuisés représenterait 45 % des émissions jusqu'en 2050, alors que le stockage dans les veines de charbon non exploitées et dans les aquifères salins profonds représenteraient, respectivement, 2 % et entre 20 et 500 % des émissions jusqu'en 2050.

La solution du captage et stockage du CO<sub>2</sub> semble être une voie crédible dans la lutte contre les changements climatiques, à condition d'être confirmée par une réduction sensible des coûts et une

acceptation sociale. Pour cette dernière, il est nécessaire de s'assurer de la sécurité des réservoir de stockage par une surveillance en continu.

### 3. Les moyens de détection du CO<sub>2</sub>

Les différentes méthodes applicables, pour détecter le CO<sub>2</sub>, peuvent être différenciées selon leur niveau d'intervention. En effet les mêmes méthodes, qui sont employées pour surveiller l'ensemble du réservoir de stockage et les mouvements de CO<sub>2</sub> pouvant y avoir lieu, sont différentes de celles utilisées pour surveiller les fuites éventuelles proches des zones d'injection afin d'assurer la sécurité des personnes.

Les techniques de monitoring actuellement appliquées au stockage de CO<sub>2</sub> peuvent être regroupées en 3 familles selon leur zone d'application :[7]

- Le réservoir
- Les couches recouvrant le réservoir
- L'atmosphère et la zone souterraine proche de la surface

#### 3.1. Techniques employées pour la surveillance du réservoir

Ces techniques ont surtout pour but d'améliorer la compréhension de l'évolution spatiale et temporelle du dioxyde de carbone dans le réservoir, mais elles peuvent également permettre la détection de fuites éventuelles. On y regroupe ici l'étude de la composition chimique et isotopique des fluides mais également les techniques de traçage chimique. Par exemple, l'injection de perfluorocarbène dans le cycle initial d'injection de CO<sub>2</sub> a été utilisée dans le cadre du projet Weyburn. Ces traceurs doivent permettre d'évaluer la migration du CO<sub>2</sub> injecté (libre et dissous) dans le réservoir et de détecter d'éventuelles fuites dans les aquifères sus-jacents et les sols. D'autres types de traceurs sont en cours d'études comme le gaz SF<sub>6</sub> car, malheureusement, la géochimie s'applique, pour le moment, essentiellement en milieu aqueux.[8]

#### 3.2. Techniques employées pour la surveillance des couches recouvrant le réservoir

La première possibilité est l'utilisation, en géophysique, de l'imagerie sismique, technique largement utilisée par l'industrie pétrolière pour la surveillance de réservoirs d'hydrocarbures. Cette technique a fait ses preuves dans le projet de récupération assistée de pétrole à Weyburn au Canada puisqu'elle a permis d'identifier les caractéristiques du réservoir modifiées par le stockage. C'est cependant une méthode très coûteuse et qui ne peut être répétée qu'une seule fois par an.[8]

Toujours en géophysique, d'autres techniques sont en cours de développement comme par exemple la microgravimétrie, les méthodes électriques et électromagnétiques pouvant être déployées pour la surveillance en profondeur des couches recouvrant le réservoir.[7, 9]

Mais c'est une combinaison de techniques qui permettra la meilleure évaluation des modifications d'un site de stockage de CO<sub>2</sub>.

### 3.3. Techniques employées pour la surveillance de l'atmosphère et de la couche souterraine proche de la surface

L'objectif est ici de permettre des mesures en continu du CO<sub>2</sub> au niveau du site et de son environnement pour assurer la sécurité des personnes. Différentes échelles spatiales sont à envisager pour la mise en œuvre d'un système de surveillance ayant une efficacité maximale.

La surveillance aéroportée et satellitaire, tout d'abord, regroupe des techniques susceptibles de détecter et de mesurer des variations de concentration en CO<sub>2</sub> au niveau du sol, mais aussi d'analyser et de relier d'éventuelles modifications de surface (par exemple, topographique) aux caractéristiques du stockage souterrain. Le principal avantage de ces techniques est la zone de mesure pouvant atteindre une surface de plusieurs km<sup>2</sup>. [8] Cependant, ces techniques ne permettent que des mesures ponctuelles et selon un échantillonnage au sol en 2D. Ceci signifie que l'on ne peut pas savoir si une concentration anormale de CO<sub>2</sub> est localisée au niveau du sol ou en altitude, ce qui est difficilement compatible avec la surveillance des sites de séquestration.

Pour une détection au niveau du sol, la technique de détection du CO<sub>2</sub> repose sur l'absorption infrarouge. En effet, le dioxyde de carbone présente des bandes d'absorption dans l'infrarouge, dont la plus intense est localisée à 4,26 μm. (Figure 8)

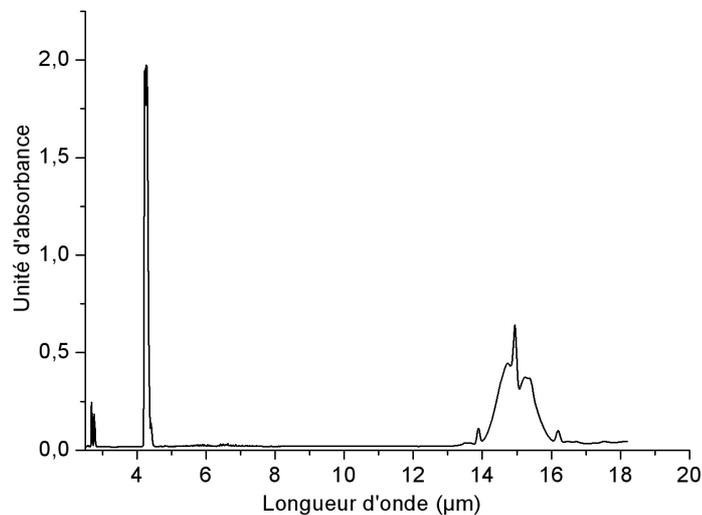


Figure 8 : Spectre d'absorption du CO<sub>2</sub> dans l'infrarouge

Le BRGM a l'habitude de pratiquer ce genre de mesure sur le terrain pour contrôler la concentration de dioxyde de carbone dans le sol (site de Weyburn, par exemple). D'autres mesures, en plus de la concentration en CO<sub>2</sub>, sont effectuées pour s'assurer de la réalité d'une remontée de gaz au travers du sol. Des mesures de concentrations en CH<sub>4</sub>, He et radon sont ainsi réalisées soit sur le terrain directement, soit au laboratoire après prélèvement.

Le BRGM dispose d'un équipement LFG 20 TELEGAN portable, qui donne les mesures des CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> en pourcentage de volume. La pompe interne au LFG 20 permet d'acheminer le gaz du sol vers

l'appareil de mesure. Les mesures sont ainsi réalisées à une profondeur moyenne d'environ 70 cm pour s'affranchir des émanations naturelles d'origine biogénique (décomposition de matière organique, processus biologique au niveau des racines).

Il serait donc intéressant d'effectuer des mesures plus profondes pour s'affranchir du CO<sub>2</sub> biogénique. Il pourrait être également intéressant de pouvoir étudier plusieurs profondeurs sur un même point pour établir des profils en concentration de CO<sub>2</sub> verticaux.

La figure 9 fait ainsi le bilan des techniques potentielles pour un site de stockage aux différentes échelles spatiales de surveillance, détaillées précédemment.[10]

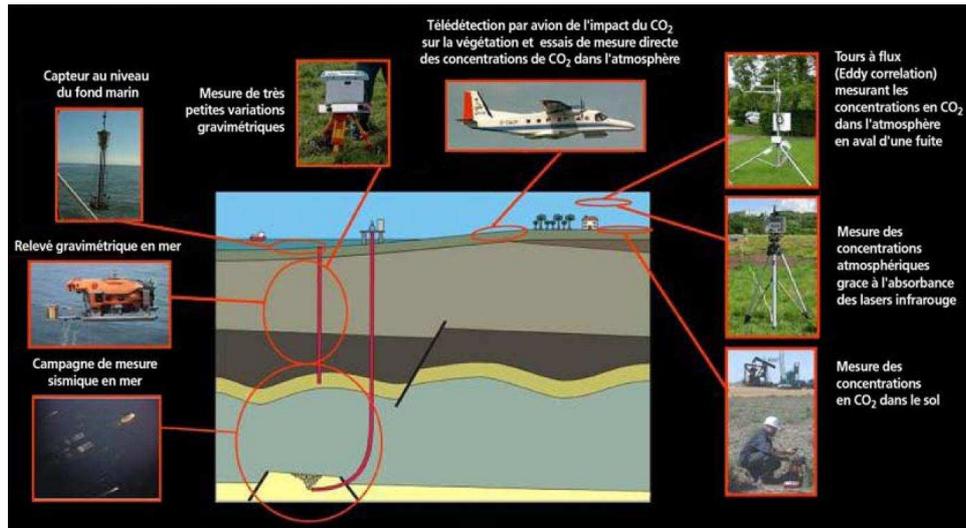


Figure 9 : Exemples de techniques disponibles pour surveiller les différentes parties d'un système de stockage de CO<sub>2</sub>

#### 4. Bilan et objectifs de cette thèse

Le Captage et Stockage du CO<sub>2</sub> semble donc être une solution viable qui permettrait, à la fois, la réduction des gaz à effet de serre et le développement économique des pays émergents. Cette solution ne doit cependant pas occulter le fait que des efforts doivent être fournis dans la recherche de l'efficacité énergétique maximale et dans le développement technologique des énergies renouvelables.

Différents projets, ayant pour objectif de démontrer la faisabilité économique et technique du captage et du stockage du CO<sub>2</sub>, ont ainsi débutés. On peut ainsi citer les projets :

- Sleipner en Norvège, stockage du CO<sub>2</sub> en aquifère salin profond depuis 1996.
- Weyburn au Canada, récupération assistée de pétrole avec stockage de CO<sub>2</sub> depuis 2000.

Plus récemment, le projet européen Castor, regroupant 30 partenaires venant de 11 pays différents, a démontré la possibilité de capter 90 % du CO<sub>2</sub> émis par une centrale à charbon, grâce à l'utilisation de solvants adaptés, pour un coût de 40 € la tonne (à comparer au coût de captage estimé, en 2004, à 60 € la tonne).

En France, le stockage géologique est également prévu avec le projet d'enfouir du CO<sub>2</sub> dans le bassin de Lacq dans le sud-ouest de la France. Ce projet doit étudier la filière de l'oxycombustion comme solution de captage du CO<sub>2</sub> et permettre une réduction des coûts.

Outre l'aspect économique du captage et stockage du CO<sub>2</sub>, il reste l'aspect de la surveillance des sites pour éviter tout impact sur les êtres humains, la faune et les écosystèmes situés à proximité d'un site de stockage.

A propos de l'impact sur les êtres humains, il est intéressant de rappeler quelques chiffres concernant la toxicité du CO<sub>2</sub>. Tout d'abord, nous respirons en permanence du CO<sub>2</sub>, il n'est dangereux qu'à de très fortes concentrations. Jusqu'à 50 000 ppm (soit 5%), il peut provoquer des maux de tête, des vertiges et des nausées. A partir de 10%, il peut provoquer la mort en cas d'exposition prolongée, notamment par asphyxie quand la concentration d'oxygène dans l'air descend en dessous de 16%. Cependant, si le CO<sub>2</sub> s'échappe dans une zone ouverte, il se disperse rapidement dans l'air, même en absence de vent.

Néanmoins pour la question de la sécurité des personnes travaillant près d'un site de stockage et l'acceptation sociale du projet « captage et stockage du CO<sub>2</sub> », il est nécessaire de surveiller avec une grande attention les sites de stockage géologique. Ces travaux de thèse ont ainsi pour but de réaliser un capteur de CO<sub>2</sub> dans l'infrarouge, permettant une analyse déportée, réversible et en temps réel.

L'objectif est de pouvoir faire des mesures sur le terrain, à des profondeurs supérieures aux 70 cm actuels et avec un seuil de détection suffisamment faible pour prévenir de fuites éventuelles.

**Références**

- [1] *Bilan 2007 des changements climatiques: Rapport de synthèse 2007*; GIEC: 2008.
- [2] *Troisième rapport d'évaluation*; GIEC: 2001.
- [3] *Division par quatre des émissions de gaz à effet de serre de la France à l'horizon 2050*; Groupe de travail sous la présidence de Christian Boissieu: 2006.
- [4] N. Audibert; *Limiter les émissions de CO<sub>2</sub> pour lutter contre le réchauffement climatique: enjeux, prévention à la source et séquestration*; BRGM: 2003.
- [5] A. Shafeen; E. Croiset; P. L. Douglas; I. Chatzis, "CO<sub>2</sub> sequestration in Ontario, Canada. Part I: storage evaluation of potential reservoirs", *Energy Conversion and Management*, 45, (17), 2645-2659, (2004).
- [6] Ministère de l'Économie des Finances et de l'Industrie [http://www.industrie.gouv.fr/cgi-bin/industrie/f\\_nrj23.pl?bandeau=/energie/prospect/be\\_prosp.htm&gauche=/energie/prospect/me\\_pros.htm&droite=/energie/prospect/textes/sequestration.htm](http://www.industrie.gouv.fr/cgi-bin/industrie/f_nrj23.pl?bandeau=/energie/prospect/be_prosp.htm&gauche=/energie/prospect/me_pros.htm&droite=/energie/prospect/textes/sequestration.htm)
- [7] P. Winthaegen; R. Arts; B. Schroot, "Monitoring du stockage souterrain de CO<sub>2</sub>", *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 60, (3), 573-582, (2005).
- [8] A. Abou Akar; Audibert N.; P. Audigane; P. Baranger; D. Bonijoly; C. Carnec; I. Czernchowski; N. Debeglia; H. Fabriol; E. Foerster; I. Gaus; Y. Le Nindre; K. Michel; D. Morin; S. Roy; B. Sanjuan; D. Sayedi; *Stockage géologique du CO<sub>2</sub>: analyse des risques, surveillance et mesures. Rapport final*; BRGM: 2005.
- [9] Fabriol H.; Becquey M.; Le Pierres K.; Tocqué E.; Vu Hoang D.; *Méthodes géophysiques et géochimiques pour le monitoring des stockages géologiques de CO<sub>2</sub>: état de l'art et lacunes de connaissance*; BRGM: 2007.
- [10] *Que signifie vraiment le stockage géologique du CO<sub>2</sub> ?*; CO<sub>2</sub>GeoNet: 2008.

Chapitre 2 :

## MATÉRIAUX ET SYNTHÈSE

## CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET SYNTHÈSE

1. Introduction .....	18
2. L'état vitreux .....	18
3. Les grandes familles de verres pour l'optique .....	19
3.1. Les verres d'oxydes.....	19
3.2. Les verres d'halogénures.....	20
3.3. Les verres de chalcogénures.....	20
4. Les verres pour l'optique intégrée passive.....	21
4.1. Verres au soufre purifié.....	21
4.2. Les verres au sélénium .....	25
4.3. Les propriétés thermiques et optiques.....	25
5. Les verres pour les fibres optiques.....	28
5.1. Le choix des verres.....	28
5.2. Synthèse des verres $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ (TAS) et $\text{As}_2\text{Se}_3$ .....	28
5.3. Synthèse du verre $\text{GeSe}_4$ .....	30
5.4. Propriétés thermiques et optiques .....	31
6. Les verres dopés terres rares pour l'optique active.....	31
6.1. Objectif du dopage : obtenir une source à $4,3\mu\text{m}$ .....	31
6.2. Les ions Terres Rares choisis .....	31
6.3. Synthèse des verres de chalcogénures dopés .....	34
7. Conclusion.....	34

## 1. Introduction

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses nombreuses applications sont en perpétuelle évolution. Aux yeux du grand public, le verre reste essentiellement le matériau avec lequel sont réalisés les vitrages pour les bâtiments, les emballages (bouteille, verrerie ...). Cependant, il est de plus en plus utilisé pour des applications sophistiquées utilisant sa capacité à guider la lumière, en particulier pour la fabrication de fibres optiques pour les communications longues distances. Dans toutes ces situations, ce sont des verres d'oxydes, à base de silice  $\text{SiO}_2$ , qui sont utilisés en raison de leur stabilité vis-à-vis de la cristallisation, de la corrosion, de la possibilité de les mettre en forme et de leur propriété de transparence optique dans le visible.

Au-delà de la silice, il existe des compositions chimiques plus exotiques susceptibles de former du verre. On notera par exemple les familles de verres que sont les halogénures, les chalcogénures, les verres organiques et les verres métalliques.

## 2. L'état vitreux

Le verre est défini par Zarzycki [1] comme "un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse". Ce solide non cristallin est obtenu par figeage d'un liquide surfondu. De ce fait, la structure d'un verre est désordonnée et dépourvue d'ordre à longue distance. On peut cependant voir le verre comme un "réseau" tridimensionnel, semblable à celui d'un cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé. D'un point de vue thermodynamique, le verre est un solide hors équilibre pouvant tendre vers un état d'équilibre stable par cristallisation si suffisamment d'énergie lui est fournie. Ce changement d'état réversible se produit généralement lorsqu'on élève la température, et, s'accompagne toujours d'une variation importante des propriétés physiques (volume, enthalpie, indice de réfraction ou encore conductivités thermique et électrique).

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement ( la « trempe ») pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Au cours de ce refroidissement, la viscosité du liquide s'accroît progressivement jusqu'à solidification totale. Pour comprendre ce processus et définir le phénomène de transition vitreuse, nous pouvons suivre l'évolution du volume spécifique d'un liquide avec la diminution de température (Figure 1).

La figure 1 montre l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à  $T_c$  (température de cristallisation) pour franchir cette température sans cristalliser. A partir de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé. En revanche, à cette température  $T_g$  on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Il n'y a donc pas de bouleversement structural au passage de la  $T_g$ . La substance obtenue au-dessous de  $T_g$ , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre.

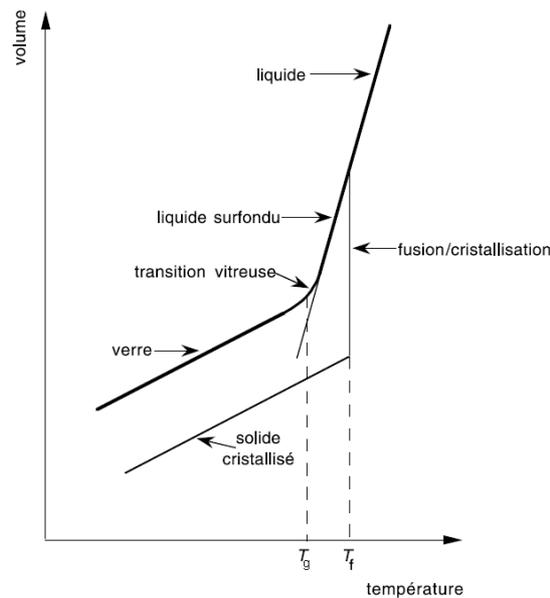


Figure 1 : Variations thermiques du volume  $V$  lors du passage de l'état liquide à l'état solide [2].

### 3. Les grandes familles de verres pour l'optique

Il existe trois grandes familles de verres pour l'optique : les verres d'oxydes, les halogénures et enfin, les chalcogénures.

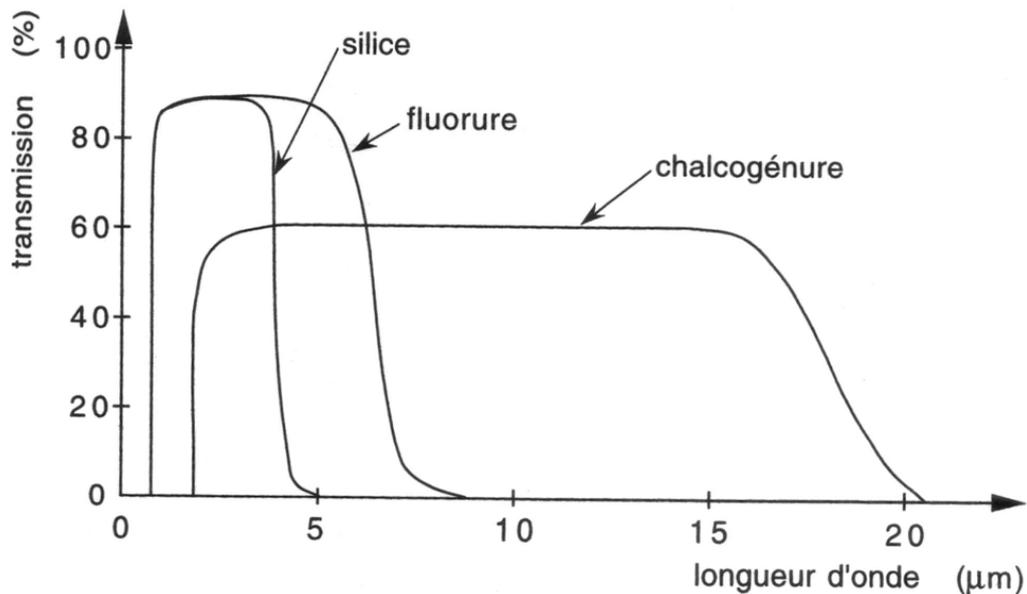


Figure 2 : Domaines de transmission des différentes familles de verres.

#### 3.1. Les verres d'oxydes

Les verres d'oxydes, dont le principal constituant est la silice  $\text{SiO}_2$ , sont les plus couramment utilisés dans le monde industriel. Leur utilisation première est la fabrication de bouteilles et de vitrages. Ils se caractérisent par d'excellentes propriétés thermomécaniques et une bonne durabilité chimique. De plus, la silice, mise sous forme de fibre optique, possède une très faible atténuation aux longueurs d'ondes télécoms d'où son utilisation dans notre univers quotidien, comme pour l'acheminement d'internet. Par

contre, la silice ne possède pas une fenêtre de transparence optique très étendue vers le moyen infrarouge puisque celle-ci est limitée à 3 $\mu$ m. (Figure 2) Il a donc fallu imaginer de nouvelles compositions vitreuses sans oxygène pour augmenter la transparence des verres vers de plus grandes longueurs d'onde.

### 3.2. Les verres d'halogénures

Les verres d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. En effet, la fenêtre de transparence optique est étendue vers l'infrarouge quand on remplace l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le brome ou l'iode car on diminue l'absorption multiphonon du réseau vitreux. Cependant, ces verres présentent tous à des degrés divers, des faiblesses majeures qui limitent leurs utilisations. D'abord la relative faiblesse de la liaison M-X comparée aux liaisons M-O ou M-OH rend ces verres hygroscopiques. Ils ont une  $T_g$  basse comparée à la silice et un coefficient d'expansion thermique élevé qui les rend sensibles aux chocs thermiques. Enfin leur caractère ionique accroît la compétition verre/cristal, il est donc nécessaire de les tremper fortement ce qui limite la possibilité de former des blocs de grandes tailles.

Les verres de fluorures les plus intéressants sont les verres fluorés utilisant  $ZrF_4$  comme formateur de réseau, décrits pour la première fois par *Poulain et al.* [3] en 1975. De cette famille de verres est issu le verre ZBLAN (53  $ZrF_4$ -20  $BaF_2$ -4  $LaF_3$ -3  $AlF_3$ -20 NaF), qui aujourd'hui, est le fluorure le plus largement utilisé en optique.

### 3.3. Les verres de chalcogénures

Les éléments du groupe VIA (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IIIa (Ga, In), IVa (Ge, Si), Va (Sb, As) ou VIIa (F, Cl, Br ou I). La découverte de ces verres, appelés "verres de chalcogénures", date du début des années 1950 [4-8]. Ces matériaux stables chimiquement, se distinguent par leur transparence étendue dans l'infrarouge : certaines compositions transmettent au-delà de 20  $\mu$ m. Leur transparence partielle ou nulle dans le visible est à l'origine de la couleur rouge des verres de sulfures et de la couleur noire des verres de séléniures et de tellures (Figure 3).



Figure 3 : Verres de sulfures (à gauche) et séléniures (à droite).

De plus, les propriétés viscoplastiques des verres de chalcogénures permettent une mise en forme aisée : réalisation de lentilles pour caméras infrarouges [9-11], de guides d'onde planaires pour l'optique

intégrée [12, 13] ou de fibres optiques en tant que capteurs infrarouges [14-16]. Les verres de chalcogénures semblent donc un choix pertinent pour des applications « capteur » de dioxyde de carbone dans le moyen infrarouge.

Les systèmes optiques basés sur des verres de chalcogénures peuvent être classés selon deux catégories : les systèmes actif et passif.

Dans le domaine de l'optique active, la basse énergie de phonon des verres de chalcogénures permettant d'obtenir un rendement quantique important pour les terres-rares rend ces matériaux pertinents pour une utilisation en tant qu'amplificateur optique [17]. Grâce à leur fort indice de réfraction non linéaire (environ 500 fois supérieur à celui de la silice), les verres de chalcogénures ont montré leur fort potentiel en optique non linéaire [18].

L'optique passive repose sur la transparence exceptionnelle des verres de chalcogénures dans le moyen infrarouge (mIR), et l'utilisation de ce type de verre en tant que capteur (bio)chimique a déjà été démontrée.[19, 20]

Ces deux modes de fonctionnement, actif et passif, ont été envisagés lors de ces travaux visant à réaliser un capteur infrarouge en verre de chalcogénures adapté à la détection du CO<sub>2</sub> à 4,3µm. Ces deux voies sont l'objet des chapitres 4 et 5, respectivement.

## 4. Les verres pour l'optique intégrée passive

### 4.1. Verres au soufre purifié

Les verres à base de soufre ont le gros avantage d'être en partie transparents dans le visible. Ils rendent donc possible l'évaluation de l'état de vitrification et la détection de bulles dans le barreau de verre à l'œil nu. Ils permettent également une utilisation de faisceau visible, ce qui offre un certain confort lors de l'alignement de montages optiques.

Pour la réalisation de couches minces qui amèneront à l'obtention d'un capteur chimique dans le moyen infrarouge, une composition chimique à base de soufre a été particulièrement étudiée lors de ces travaux de thèse. Il s'agit du verre Ge<sub>25</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> (noté 2S1G) appartenant au domaine vitreux du Ge-Sb-S, étudié pour la première fois en 1974 [21].

#### 4.1.1. Synthèse du verre au soufre

À l'état liquide, les chalcogènes présentent une tension de vapeur très importante : à 170 °C, la tension de vapeur du sélénium est de 10<sup>-4</sup> mbar ; pour le soufre, cette valeur est atteinte dès 57 °C. De plus, afin d'éviter les contaminations par l'oxygène, les verres de chalcogénures sont généralement synthétisés sous vide dans un tube en silice scellé. La figure 4 présente le montage utilisé pour la préparation des verres du système Ge-Sb-S : il est composé d'une pompe à vide (10<sup>-5</sup> mbar), d'un piège refroidi à l'azote liquide et d'un montage en silice. L'utilisation du piège refroidi permet de protéger la pompe et d'éviter les rejets de vapeurs provenant des différents éléments dans l'atmosphère. Il permet également d'éviter la pollution des éléments de synthèse par les vapeurs d'huile de la pompe.

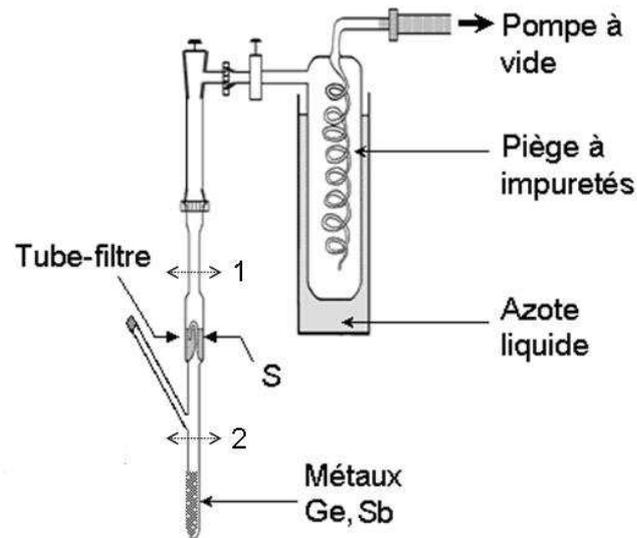


Figure 4 : Montage expérimental de préparation des verres du système Ge-Sb-S.

Pour les verres de sulfures, le soufre est introduit dans le filtre du montage en silice et les autres éléments (germanium et antimoine) sont insérés dans le tube réactionnel. Le montage est scellé sous vide (au niveau de la flèche 1) et placé dans un four dit « four à distiller » possédant deux zones distinctes : une zone chaude et une zone froide. Le soufre est évaporé dans la zone chaude à 350 °C et se condense dans la zone froide avec les autres éléments. Cette étape permet de s'affranchir des espèces non volatiles tels que des résidus de carbone et de silice encore présents dans le soufre. Tous les éléments constitutifs du verre étant réunis dans le tube réactionnel, celui-ci est scellé sous le filtre (flèche 2).

Une fois prêts, les tubes réactionnels sont introduits dans un four basculant. Le mélange est fondu et maintenu à 850 °C pendant 12h pour permettre une bonne réaction entre les éléments et une bonne homogénéisation du liquide. La température du four est ensuite abaissée à 700 °C en deux heures afin de diminuer la pression de vapeur au-dessus du bain fondu et de faciliter la trempe. Pour éviter la cristallisation, les verres sont trempés à l'eau, ce qui correspond à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 100 °C.s<sup>-1</sup>.

La trempe provoque des tensions mécaniques à l'intérieur des verres. Un recuit de quelques heures autour de la température de transition vitreuse ( $\sim T_g - 5$  °C) permet de diminuer ces contraintes. Avant de procéder à la mise en forme (découpe ou fibrage), on laisse refroidir lentement les barreaux de verres obtenus jusqu'à température ambiante.

#### 4.1.2. Source de pollution des verres de chalcogénures

Les verres utilisés en optique sont très sensibles à la présence d'impuretés et nécessitent une synthèse particulièrement méticuleuse. La synthèse des verres de chalcogénures demande à être réalisée en atmosphère exempte d'oxygène, d'eau et d'impuretés telles que des traces carbonées par exemple. La présence d'impuretés peut gêner la vitrification et surtout altérer la transmission des échantillons, par des phénomènes de diffusion ou d'absorption dans le proche ou moyen infrarouge.

Pour la préparation des verres de chalcogénures, nous avons donc utilisé des produits commerciaux de grande pureté (4 ou 5N). Mais malgré ces précautions, les spectres de transmission des verres synthétisés sans purification plus poussée présentent des bandes d'absorption parasites (Tableau 1). Ces spectres sont enregistrés avec un spectrophotomètre dans le domaine 2-20 $\mu\text{m}$  (Vector 22, Bruker).

Impureté	O-H	S-H	CO <sub>2</sub>	Se-H	C-S	CS <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Ga-O	Se-O	Ge-O
Position $\lambda$	2,9	4,0	4,31	4,5-4,9	4,94	6,65	6,3	9,1	10,4	11,4
( $\mu\text{m}$ )	1,9	3,7	4,33	4,1					13,9	10,7
		3,1	15	3,5						
		2,5		2,3						

**Tableau 1 : Position des principales bandes d'absorption parasites dans les verres de chalcogénures étudiés.**

Pour la détection du dioxyde de carbone dans le moyen infrarouge (à 4,26 $\mu\text{m}$ ), il est primordial que le domaine de transmission 3-5 $\mu\text{m}$  présente le moins d'absorption parasite possible pour augmenter la sensibilité de détection en CO<sub>2</sub>.

Des efforts de purification, notamment sur le soufre commercial, afin de limiter la bande S-H (à 4 $\mu\text{m}$ ) ont donc été entrepris.

#### 4.1.3. Purification du soufre

Pour les verres à base de soufre, les bandes d'absorption parasites les plus importantes sont liées à la présence d'oxygène, d'hydrogène et de carbone (O-H, S-H, CO<sub>2</sub> et C-S). Ces pollutions proviennent essentiellement du soufre commercial [22, 23] qui, malgré une pureté annoncée à 99,999 %, contient encore des traces d'humidité et de plusieurs composés carbonés [24] nuisibles à la qualité optique des verres de chalcogénures. Pour parvenir à en diminuer la quantité, avant d'être introduit dans le montage de synthèse, le soufre doit subir une étape de purification préliminaire.

La purification du soufre commercial commence par une fusion suivie d'une ébullition à 125 °C sous vide dynamique secondaire pendant 24h (Figure 5) : le reflux du soufre le long de la colonne de Vigreux permet d'éliminer les impuretés volatiles (eau et anhydride sulfureux). En créant un gradient thermique entre le réservoir 1 (à 170 °C) et le réservoir 2 (à 110 °C), le soufre est distillé dynamiquement et les impuretés les moins volatiles (carbone et traces de métaux) restent piégées dans le réservoir 1. Le soufre ainsi purifié est maintenu sous vide dans une ampoule de silice et le prélèvement de la quantité de soufre nécessaire à la synthèse d'un lot de verre est effectué en boîte sèche. L'ouverture de l'ampoule est à l'origine de la contamination du soufre par des particules de silice : le passage du soufre au travers du filtre présenté en Figure 4 permet de s'en débarrasser. Avant de sceller le montage et de déplacer le soufre du filtre de silice vers les autres éléments (Ge,Sb), il est porté une dernière fois à ébullition sous vide dynamique pour diminuer encore sensiblement son taux d'humidité.

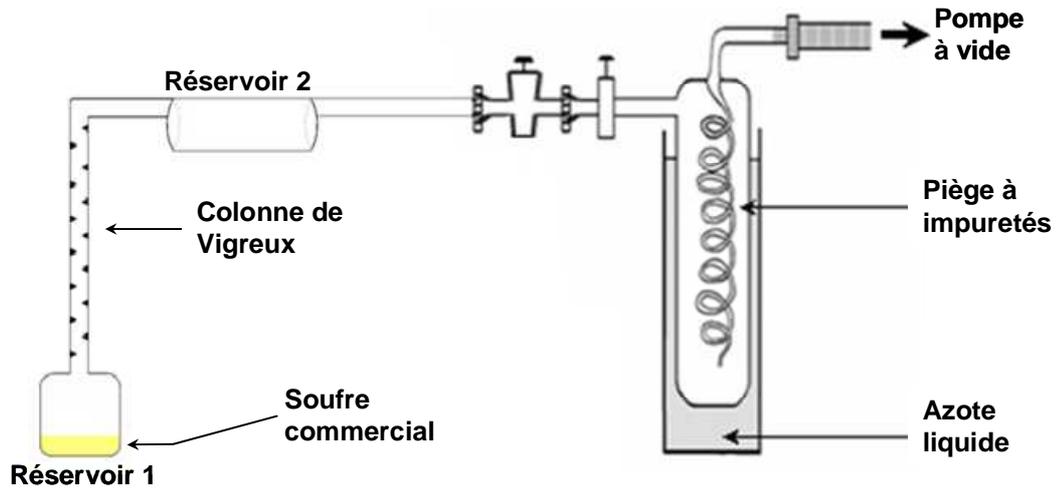


Figure 5 : Montage expérimental de purification du soufre commercial.

L'efficacité de cette purification peut-être évaluée par la détermination du taux d'hydrogène via l'intensité de la bande d'absorption due au groupement S-H. La concentration massique en groupement S-H (notée [S-H]) est reliée au coefficient d'absorption  $\alpha$  (exprimé en  $m^{-1}$  ou en dB/m) par la loi de Beer-Lambert. La technique consiste donc à enregistrer le spectre de transmission d'un échantillon massif d'épaisseur  $l$  (en m) connue dans le domaine de longueur d'onde correspondant à la bande d'absorption considérée. Après soustraction du fond continu, les équations (II.1) et (II.2) permettent de calculer les valeurs de coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

$$\alpha_{m^{-1}}(\lambda) = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.1})$$

$$\alpha_{dB/m}(\lambda) = \alpha_{m^{-1}} \times \frac{10}{\ln(10)} \quad (\text{II.2})$$

Où  $I_0$  représente l'intensité du faisceau lumineux incident et  $I$  l'intensité transmise. La concentration massique en groupement S-H est ensuite calculée à partir de la relation suivante :

$$[S - H] = \frac{\alpha_{dB/m}(\lambda)}{\varepsilon_{dB/m/ppm}(\lambda)} \quad (\text{II.3})$$

Où  $\varepsilon_{dB/m/ppm}(\lambda)$  correspond au coefficient d'extinction de la bande d'absorption du groupement S-H à la longueur d'onde  $\lambda$ . Ce coefficient, déterminé par Devyatykh *et al.*[22], vaut 2,3 dB/m/ppm à 4,01  $\mu\text{m}$ .

Cette méthode de purification a permis de diminuer le taux d'impuretés [S-H] dans les verres de sulfures de plus de 700 ppm à moins de 20 ppm.

## 4.2. Les verres au sélénium

Une composition similaire au verre à base de soufre  $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (2S1G) a également été étudiée lors de ces travaux de thèse par substitution du soufre par le sélénium. Le verre  $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$  (noté 2S1G-Se) présente plusieurs avantages par rapport au verre 2S1G.

Premièrement, le fait de remplacer le soufre par un chalcogène plus lourd comme le sélénium permet d'élargir la zone de transparence optique du verre vers les plus grandes longueurs d'onde. Enfin, avec le sélénium, la principale bande d'impureté présente dans le verre provient de la liaison Se-H, située à  $4,5\mu\text{m}$  et qui est par conséquent moins gênante pour la détection du  $\text{CO}_2$ .

### 4.2.1. Synthèse du verre au sélénium

La synthèse des verres au sélénium s'effectue comme pour celle des sulfures, sous vide et en tube de silice. Le montage utilisé pour la synthèse du 2S1G-Se est rigoureusement identique à celui présenté précédemment (Figure 4) où l'on remplace le soufre par du sélénium.

Le sélénium utilisé pour synthétiser le verre 2S1G-Se est d'une grande pureté (5-6N), cependant, il a tendance à s'oxyder en surface au contact de l'air. Pour éliminer cette couche d'oxyde  $\text{SeO}_2$ , on procède à une purification par chauffage. Ceci est rendu possible par des tensions de vapeurs plus fortes pour l'oxyde que pour le sélénium. Le sélénium contenu dans le tube filtre (Figure 4) est ainsi chauffé à  $240^\circ\text{C}$  pendant environ une heure sous vide dynamique avant d'être distillé sous vide statique sur les autres éléments (Ge et Sb).

Le tube réactionnel est alors placé dans un four basculant, chauffé pendant une dizaine d'heures à  $800^\circ\text{C}$  puis la température du four est réduite à  $700^\circ\text{C}$  pour effectuer la trempe à l'eau du verre. Le verre ainsi formé est alors recuit aux environs de la température de transition vitreuse ( $T_g = 308^\circ\text{C}$ ) pendant plusieurs heures pour éliminer les contraintes internes provoquées par la trempe. Finalement, on laisse refroidir lentement le tube jusqu'à température ambiante.

Les verres à base de soufre ou de sélénium ainsi synthétisés sont dorénavant appelés « cibles » puisqu'ils serviront de matériaux de départ pour l'obtention de couches minces en verres de chalcogénures.

## 4.3. Les propriétés thermiques et optiques

### 4.3.1. Les propriétés thermiques

Les caractéristiques thermiques des verres sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions des matériaux. L'appareil que nous avons utilisé est une DSC 2010, TA instrument.

Les courbes d'analyse thermique donnent des informations indispensables sur les verres :

- Température de transition vitreuse  $T_g$ .
- Température de cristallisation  $T_c$ .

La température de transition vitreuse est la caractéristique essentielle du verre : avant cette température, la viscosité du verre est infinie (état solide), à  $T_g$  la viscosité est de  $10^{13}$  poises et au-delà, la viscosité

devient faible, la mobilité des atomes est telle qu'ils peuvent avoir la possibilité de créer un réseau ordonné : c'est la cristallisation. La cristallisation, sous forme de microcristaux, a des conséquences catastrophiques pour le matériau, perte des propriétés viscoplastiques et perte des propriétés de transparence optique. On obtient la valeur de la  $T_g$  en traçant la tangente à la courbe et la tangente au point d'inflexion, l'intersection permet de déterminer  $T_g$ . On prend parfois pour  $T_g$  la température au point d'inflexion lui-même.

La différence  $T_c - T_g$  nous informe sur la stabilité des verres face à la cristallisation. Plus l'écart est grand, plus le verre est stable et plus la mise en forme du matériau par chauffage au-dessus de sa température de transition vitreuse est aisée (couche mince, fibre optique).

Les analyses ont été réalisées sur des échantillons de verre pulvérulents d'environ 10 mg. Ces échantillons placés dans des creusets en aluminium hermétiquement fermés sont chauffés jusqu'à 500°C avec une rampe de 10 °C/min.

Les résultats des analyses thermiques effectuées sur les verres 2S1G et 2S1G-Se utilisés pour l'optique intégrée passive sont donnés dans le tableau 2.

Composition	$T_g$ (°C $\pm$ 2°C)
Ge <sub>25</sub> Sb <sub>10</sub> S <sub>65</sub> <b>2S1G</b>	355
Ge <sub>25</sub> Sb <sub>10</sub> Se <sub>65</sub> <b>2S1G-Se</b>	308

**Tableau 2 : Température de transition vitreuse pour les deux compositions vitreuses.**

#### 4.3.2. Les propriétés optiques

##### Transmission optique :

Dans un solide, les électrons ne peuvent prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles : on parle de structure de bande. L'écart entre deux bandes d'énergie permises définit une bande interdite. Parmi les bandes d'énergie permises, la bande de valence (dernière bande d'énergie complètement remplie) et la bande de conduction (première bande d'énergie vide) jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés optiques d'un solide : c'est l'écart énergétique entre ces deux bandes qui définit le band-gap. Prenons le cas de la silice, par exemple, l'énergie maximale de la bande de valence correspond aux électrons non liants de l'atome d'oxygène. Si l'on remplace l'oxygène par le soufre puis par le sélénium, l'énergie des électrons non liants augmente. Des photons de moins en moins énergétiques peuvent donc faire transiter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau. Par conséquent, le band-gap se déplace de l'UV (pour la silice) vers le visible (pour les verres de sulfures) puis vers l'infrarouge (pour les verres de séléniures).

La coupure multiphonon provient de l'interaction de la lumière avec les modes de vibration des liaisons chimiques présentes dans le matériau. L'énergie de phonon étant directement liée à la masse des atomes, plus les atomes sont lourds, plus la coupure multiphonon se déplace vers l'infrarouge lointain.

La fenêtre de transmission des verres est donc comprise entre le band-gap (aux petites longueurs d'onde) et la coupure multiphonon (aux grandes longueurs d'onde).

Les spectres de transmission des verres lors de cette thèse ont été enregistrés dans les domaines visible-proche infrarouge (Spectrophotomètre double faisceau, Varian Cary 5) et infrarouge (Spectrophotomètre à Transformée de Fourier, Bruker Vector 22) à partir d'échantillons de quelques millimètres d'épaisseur. La Figure 6 illustre parfaitement le déplacement du band-gap et de la coupure multiphonon lorsque l'on passe du verre de sulfure 2S1G au verre de sélénure 2S1G-Se.

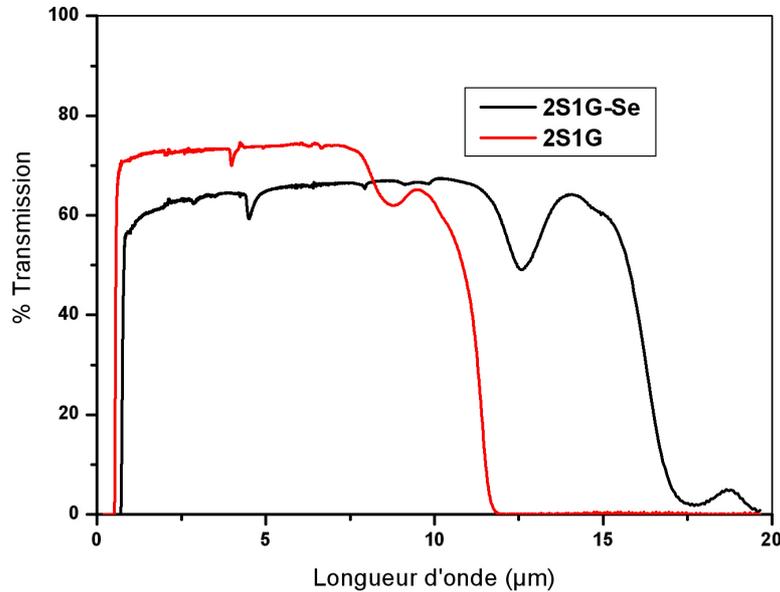


Figure 6 : Transmission des verres 2S1G (épaisseur 3,81mm) et 2S1G-Se (épaisseur 2,71mm)

La longueur d'onde de coupure est de  $\lambda_c = 519$  nm pour le 2S1G et 718 nm pour le 2S1G-Se, et a été calculée en prenant le coefficient d'absorption  $\alpha = 10$  cm<sup>-1</sup>. Leur fenêtre de transparence optique s'étend respectivement jusqu'à 11 μm pour le 2S1G et 16 μm pour le 2S1G-Se.

Les pertes par réflexion (ou pertes de Fresnel) limitent le maximum de transmission optique des verres. Comme l'indique la relation (II.4), ces pertes, caractérisées par la réflectivité à l'interface matériau-air  $R$ , sont liées aux indices de réfraction linéaires des verres :

$$R = \frac{1 - T_0}{1 + T_0} = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (\text{II.4})$$

$T_0$  étant la transmission maximale et  $n$  l'indice de réfraction du verre à une longueur d'onde considérée.

Les forts indices de réfraction linéaires des verres de chalcogénures sont à l'origine de pertes de Fresnel importantes. Ainsi, un verre 2S1G ( $n \approx 2,2$ ) transmet au maximum 72 % d'un faisceau en incidence normale. La substitution du soufre par le sélénium augmente la polarisabilité du verre et donc l'indice de réfraction. Par conséquent, pour le verre 2S1G-Se ( $n \approx 2,5$ ) les pertes par réflexion sont encore plus fortes et le maximum de transmission atteint seulement 64 %.

### Indice de réfraction

Les mesures d'indices de réfraction des verres massifs 2S1G et 2S1G-Se ont été réalisées au sein de l'équipe Verres et Céramiques par la technique de couplage par prisme (Metricon).

Les valeurs des indices de réfraction pour les différents matériaux cibles sont données dans le tableau 3 suivant.

	$n \pm 0,001$				
	$\lambda = 633 \text{ nm}$	$\lambda = 825 \text{ nm}$	$\lambda = 1060 \text{ nm}$	$\lambda = 1311 \text{ nm}$	$\lambda = 1511 \text{ nm}$
Verre 2S1G (e = 3,81 mm)	2,295	2,243	2,216	2,203	2,197
Verre 2S1G-Se (e = 2,71 mm)	-	-	-	2,545	2,531

**Tableau 3 : Indice de réfraction linéaire mesurés à  $\lambda=633, 825, 1060, 1311, 1511 \text{ nm}$  par la méthode de couplage de prisme.**

On a utilisé un prisme rutile pour le verre 2S1G, alors que les valeurs d'indices de réfraction pour le verre 2S1G-Se ont été obtenues avec un prisme en silicium, qui ne peut être utilisé qu'à partir de 1311 nm.

## 5. Les verres pour les fibres optiques

### 5.1. Le choix des verres

En vue d'une détection de dioxyde de carbone, il est essentiel de repérer les caractéristiques de la future fibre optique pour nous aider dans le choix du verre. La fibre doit ainsi respecter les points suivants :

- Une atténuation du signal optique la plus faible possible dans le domaine 3-5 $\mu\text{m}$
- Un minimum de pertes optiques autour de l'absorption du dioxyde de carbone à 4,26 $\mu\text{m}$

De ce fait, les verres au sélénium, dont la principale bande d'absorption parasite (Se-H) est à 4,5 $\mu\text{m}$ , sont privilégiés par rapport aux verres à base de soufre (absorption due à la liaison S-H dès 4 $\mu\text{m}$ ).

Différentes compositions vitreuses à base de sélénium ( $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ ,  $\text{GeSe}_4$  et  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ ), bien connues au sein du laboratoire, ont donc été synthétisées lors de ces travaux de thèse.

### 5.2. Synthèse des verres $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ (TAS) et $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$

Pour éviter tout contact avec l'atmosphère, la synthèse de ces verres se fait également sous vide à l'aide du montage schématisé à la Figure 7. Il est composé de 3 parties qui sont le piège à impuretés, le montage en pyrex et le tube-filtre en silice. Ce montage permet la purification et le mélange des trois éléments de départ sans contact avec l'extérieur.

Les trois éléments de départ (ou deux dans le cas du  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ ) sont d'une grande pureté (5-6 N), cependant ils s'oxydent en surface au contact de l'air. Afin d'éliminer ces différentes couches d'oxydes, nous procédons par chauffage pour l'As et le Se à respectivement 290°C et 240°C, et par nettoyage chimique à l'aide d'une solution d'acide bromhydrique et de brome pour le Te [25, 26]. La méthode de purification par chauffage ne peut s'appliquer qu'au Se et As car leurs oxydes possèdent des tensions de vapeurs supérieures à celles des éléments, contrairement au Te. Afin d'être purifiés séparément, les trois éléments sont introduits dans le montage comme ci-contre (Figure 7).

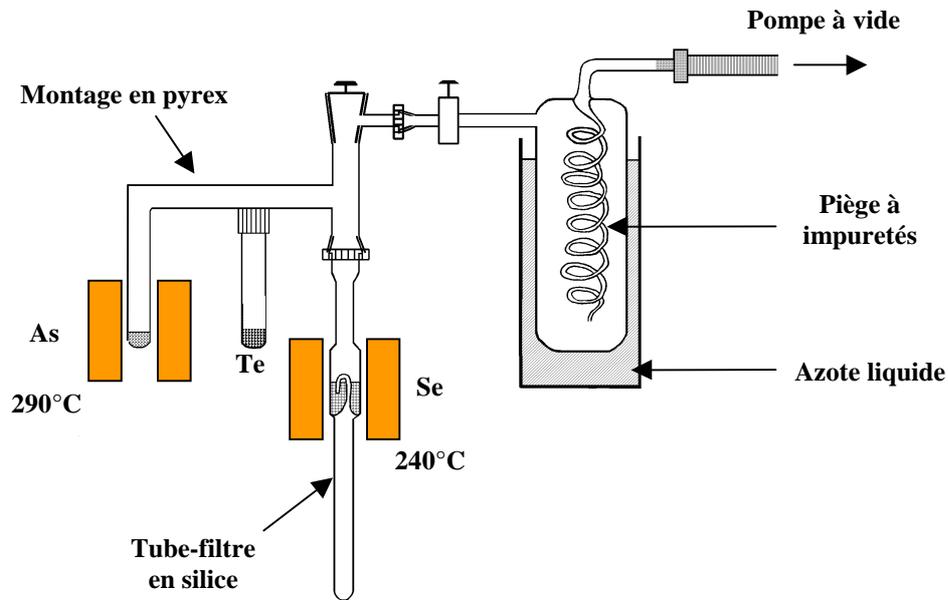


Figure 7 : Montage utilisé pour la synthèse du TAS ou de  $As_2Se_3$

Après purification, les trois éléments sont rassemblés dans le tube filtre qui est scellé et placé dans un four à distiller porté à  $880^\circ C$ .

Le but de cette opération est d'éliminer toutes les impuretés ayant des températures d'ébullition supérieures à celle du verre comme le carbone ou l'oxyde de tellure ( $TeO_2$ ).

Concernant le verre TAS, la synthèse a lieu à  $650^\circ C$  pendant environ douze heures dans un four basculant pour homogénéiser le bain fondu. Puis, la température est abaissée à  $450^\circ C$  pour diminuer les tensions de vapeur. On réalise alors la trempe du verre dans l'eau jusqu'à ce que le verre se décolle de la silice. En effet lorsque le verre se décolle de la silice, sa température est proche de sa  $T_g$ . L'ensemble est ensuite recuit pendant 4 heures à  $132^\circ C$  et refroidi lentement jusqu'à la température ambiante, afin de minimiser les contraintes internes créées pendant la trempe et d'augmenter la résistance mécanique du verre.

L' $As_{40}Se_{60}$  est homogénéisé de la même manière à  $750^\circ C$  pendant 12h puis trempé à  $600^\circ C$  après avoir préalablement descendu la température du four. Pour la même raison que le TAS, il est recuit quelques heures à  $180^\circ C$ .

La photographie suivante (Figure 8) présente un barreau de verre obtenu typiquement par cette voie de synthèse.



Figure 8 : Photographie d'un barreau de verre TeAsSe.

### 5.3. Synthèse du verre $\text{GeSe}_4$

Comme pour tous les autres verres à base de chalcogénures, la synthèse du verre  $\text{GeSe}_4$ , la synthèse se déroulera dans un tube de silice sous vide. Le schéma du montage est donné par la figure 9.

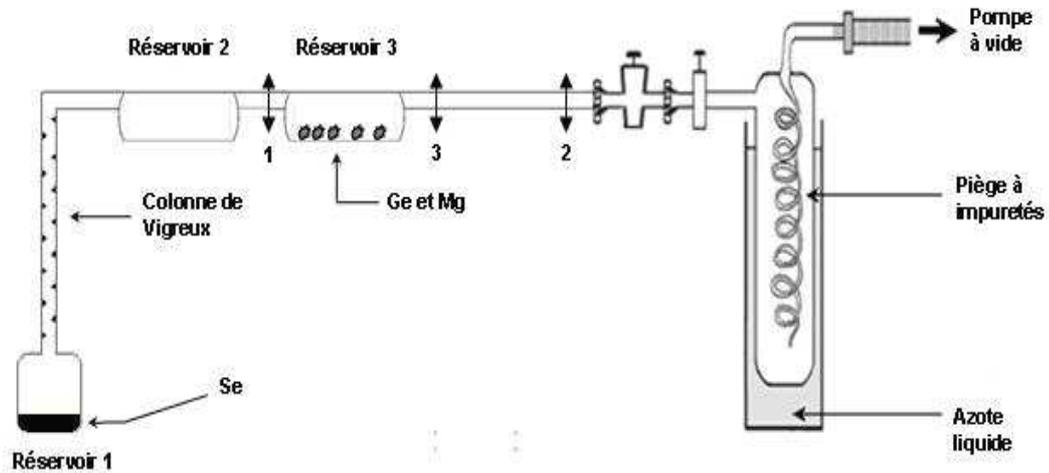


Figure 9 : Montage utilisé pour la synthèse du verre  $\text{GeSe}_4$

Les différents éléments nécessaires à la synthèse du verre sont introduits dans le montage comme montré par la figure ci-dessus.

La première étape consiste à purifier le sélénium par fusion puis ébullition à  $240^\circ\text{C}$  sous vide secondaire pendant plusieurs heures : le reflux le long de la colonne de Vigreux permet d'éliminer les espèces volatiles (eau, oxyde de sélénium). En créant un gradient thermique entre le réservoir 1 ( $300^\circ\text{C}$  environ) et le réservoir 2 ( $200^\circ\text{C}$ ), le sélénium est distillé dynamiquement et les impuretés les moins volatiles (carbone) sont éliminées. On répète cette distillation dynamique du sélénium du réservoir 2 afin de regrouper les trois éléments dans le réservoir 3.

Le réservoir 3 et le tube réactionnel final sont alors isolés du montage par scellage (au niveau des doubles flèches 1 et 2).

Le tout est placé dans un four basculant à  $830^\circ\text{C}$  puis  $750^\circ\text{C}$  pendant plusieurs heures pour faire interagir les trois éléments (Se, Ge et Mg) et former  $\text{GeSe}_4$  et  $\text{MgO}$ . En effet, le magnésium, pesé aux environs de 250 ppm massique, joue le rôle de capteur d'oxygène[27, 28] par formation de  $\text{MgO}$  dont le point de fusion est de  $2642^\circ\text{C}$ . Il est alors aisé, par une distillation sous vide statique, de séparer le verre  $\text{GeSe}_4$  de l'oxyde de magnésium.

Le tube réactionnel est ensuite séparé du réservoir 3 (scellage en flèche 3), placé dans un four basculant pour une homogénéisation du verre à  $750^\circ\text{C}$ . Le verre  $\text{GeSe}_4$  est alors trempé à l'eau puis recuit à  $160^\circ\text{C}$  pendant 4 heures et refroidi lentement jusqu'à température ambiante, afin de réduire les contraintes internes créées pendant la trempe et d'augmenter la résistance mécanique du verre.

Les barreaux de verres (quelque soit la composition choisie entre le TAS,  $\text{GeSe}_4$  ou  $\text{l'As}_2\text{Se}_3$ ) ainsi synthétisés sont dorénavant appelés « préforme » puisqu'ils serviront à obtenir des fibres optiques par fibrage.

#### 5.4. Propriétés thermiques et optiques

##### 5.4.1. Propriétés thermiques

Les valeurs de température de transition vitreuse des trois compositions vitreuses utilisées pour la réalisation de fibres optiques ont été déterminées comme décrit précédemment (cf. 4.3.1).

Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Composition	T <sub>g</sub> (°C ± 2°C)
$\text{GeSe}_4$	160
$\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$	137
$\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$	180

**Tableau 4 : Température de transition vitreuse pour les trois compositions vitreuses.**

## 6. Les verres dopés terres rares pour l'optique active

### 6.1. Objectif du dopage : obtenir une source à 4,3µm

Précédemment, nous avons décrit les méthodes de synthèse pour obtenir les verres utilisés en optique passive. Dans cette configuration, c'est la transparence dans le domaine infrarouge des verres de chalcogénures qui est primordiale. Le signal infrarouge transmis au détecteur est alors modifié par l'interaction entre la molécule à analyser et le capteur (fibre ou guide planaire).

Une autre stratégie est également offerte par les verres de chalcogénures : l'optique active. Dans ce cas, le signal optique est créé dans le moyen-infrarouge par fluorescence des terres rares insérées en tant que dopant dans la matrice vitreuse chalcogénure. En effet, les verres de chalcogénures peuvent présenter une longueur d'onde de coupure supérieure à 10 µm due à des faibles énergies de phonon. Ces faibles énergies de phonon permettent également d'obtenir des rendements quantiques important pour les terres rares: autant d'atouts pour les propriétés spectroscopiques des terres rares dans le domaine du moyen infrarouge.

L'objectif serait donc d'obtenir, par l'intermédiaire de la fluorescence des ions terres rares dans les verres de chalcogénures, une source lumineuse large autour de l'absorption du dioxyde de carbone à 4,3µm. Par conséquent, toute modification de cette luminescence induite permettrait de détecter, par exemple, la présence de  $\text{CO}_2$ .

### 6.2. Les ions Terres Rares choisis

Plusieurs ions terres rares sont susceptibles d'émettre à la longueur d'onde d'absorption du dioxyde de carbone, à savoir 4,3µm (Figure 12). Parmi ces ions terres rares, seuls les ions  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Dy}^{3+}$  peuvent émettre de la fluorescence autour de 4,3 µm.

La figure 12 montre les transitions intéressantes pour ces quatre ions. Il est essentiel dans notre cas que la bande d'émission de la terre rare considérée soit la plus proche possible de 4,3µm.

C'est ainsi que l'ion  $Tb^{3+}$  n'est pas retenu dans cette étude puisque son émission, centrée sur  $4,8 \mu m$ , est trop éloignée de la bande d'absorption du  $CO_2$  [29] comme le montre la figure 10.

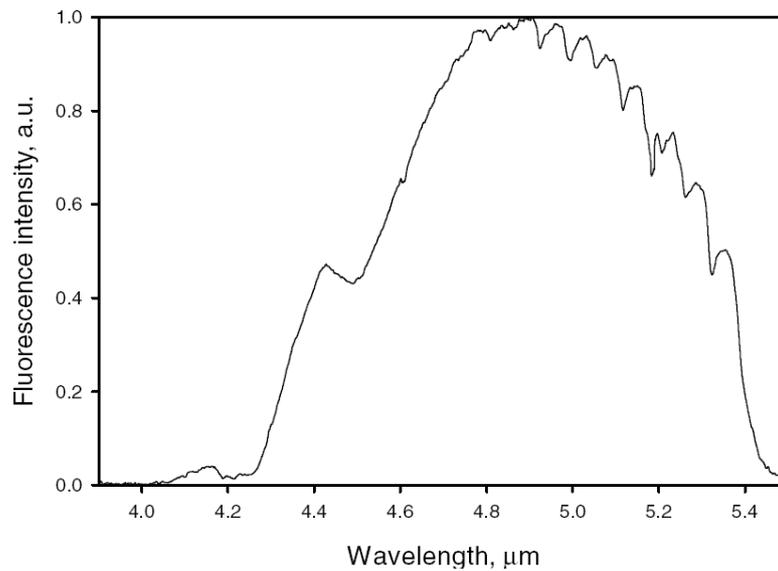


Figure 10 : Exemple de luminescence de verre chalcogénure dopé  $Tb^{3+}$  [29]

En ce qui concerne l'ion  $Pr^{3+}$ , deux transitions assurent le recouvrement de la bande d'absorption du  $CO_2$ . Il s'agit de  $^3F_3 \rightarrow ^3H_5$  (émettant à  $3,9 \mu m$ ) et  $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$  (émettant à  $4,5 \mu m$ ), [30] couvrant la gamme de la bande d'absorption du  $CO_2$  (Figure 11).

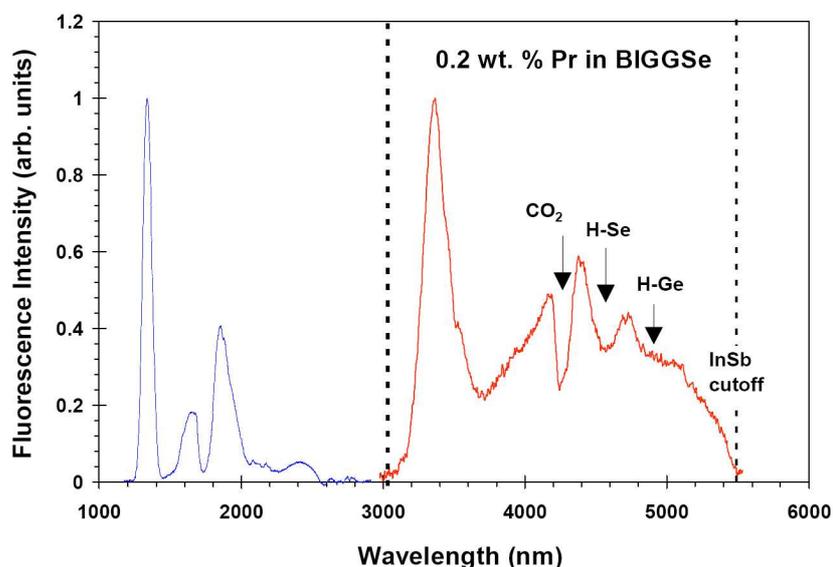


Figure 11 : Exemple de luminescence de verre chalcogénure dopé  $Pr^{3+}$  obtenue dans un verre BIGGSe (pour Barium, Indium, Gallium Selenide Glass) [30]

Les travaux, réalisés au laboratoire, concernant l'étude de verre dopé  $Pr^{3+}$  sont en cours et ne seront donc pas présentés ici.

Les deux derniers ions ( $Dy^{3+}$  et  $Er^{3+}$ ) ont initialement été choisis pour cette étude. Le choix du dysprosium était naturel puisque la bande d'émission correspondant à la transition  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  est centrée à  $4,3\mu m$ . En ce qui concerne l'ion  $Er^{3+}$ , son choix semble moins évident, puisque sa bande d'émission est centrée sur  $4,6\mu m$ , pour une utilisation en tant que source pour une éventuelle détection de  $CO_2$ . Néanmoins, le comportement de cet ion est bien connu au sein du laboratoire car plusieurs fois étudié lors de précédents travaux.[31, 32] De plus, son utilisation est privilégiée pour affiner la réalisation de couches minces. En effet, la mise en évidence de la fluorescence de couches minces dopées  $Dy^{3+}$  reste délicate alors que des résultats ont été plus facilement obtenus en présence d' $Er^{3+}$ . Nous nous sommes donc attachés à améliorer les paramètres de dépôt des couches minces dopées  $Er^{3+}$  afin de transposer le procédé final aux couches dopées  $Dy^{3+}$ .

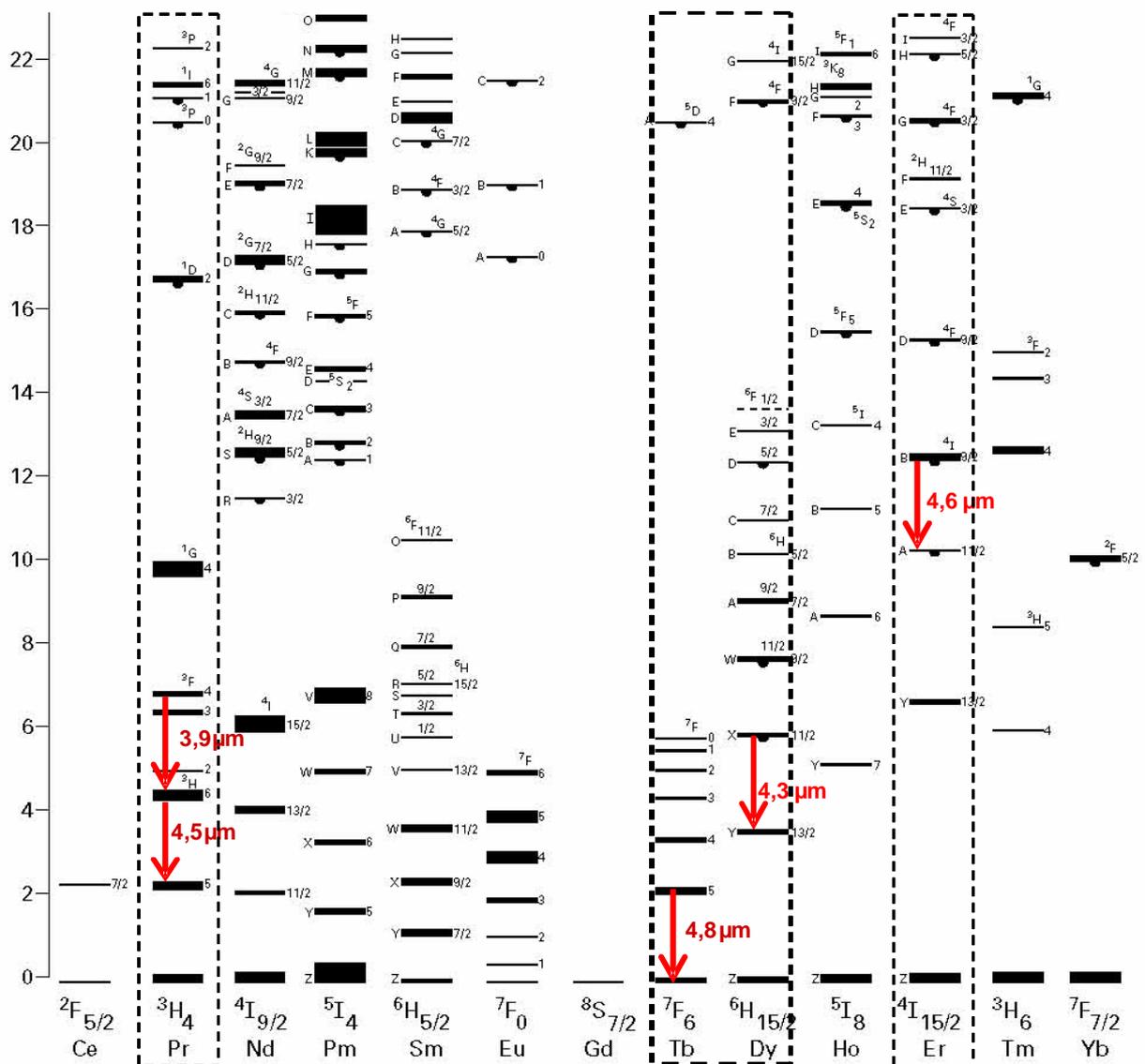


Figure 12 : Diagramme de Dieke simplifié (ions de terres rares en matrice  $LaCl_3$ )

### 6.3. Synthèse des verres de chalcogénures dopés

Le verre  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (noté 2S2G) dopé à l'erbium ou au dysprosium est synthétisé de la même manière que les verres au soufre présentés précédemment. (cf 4.1.1). L'insertion de gallium dans la matrice permet une solubilité accrue des terres rares, augmentant considérablement l'homogénéité de la répartition des ions terres rares.[33]

Les ions Terres Rares sont introduits dans le montage aux côtés des autres métaux (Ga, Sb et Ge) sous forme de sulfure.

Des barreaux de 50mm ou 10mm de diamètre sont ainsi obtenus selon que l'on souhaite réaliser respectivement des couches minces ou des fibres optiques.

Concernant les fibres optiques, seul un dopage par l'ion dysprosium  $\text{Dy}^{3+}$  a été effectué pour se concentrer sur l'émission à  $4,3\mu\text{m}$ .

## 7. Conclusion

La préparation des verres de chalcogénures est l'étape déterminante dans la réalisation d'un capteur infrarouge, que ce soit pour les fibres optiques ou pour les couches minces. Il est donc nécessaire d'obtenir des verres avec le minimum d'impuretés (S-H et Se-H notamment) pour obtenir les propriétés optiques nécessaires à une bonne détection du dioxyde de carbone. Ce chapitre rapporte donc les méthodes de synthèse employées pour s'affranchir de ces impuretés.

De plus, outre la réalisation de verres de chalcogénures employés en optique dite « passive », ce chapitre a montré qu'une deuxième possibilité de détection était envisageable avec l'utilisation de l'optique dite « active », c'est-à-dire la création d'un rayonnement dans le moyen infrarouge par la fluorescence de terres rares dopant les verres de chalcogénures.

Enfin, deux voies ont été dégagées quant au développement d'un capteur  $\text{CO}_2$  : le guide planaire et la fibre optique. Le chapitre suivant développera donc la mise en forme des verres de départ selon ces deux finalités.

**Remarque importante** : Le travail effectué sur la partie concernant la luminescence des terres rares, à savoir : synthèse des verres dopés, obtention des fibres et des couches, caractérisation des matériaux et essais de détection du  $\text{CO}_2$  par ce procédé, fait l'objet d'un dépôt de brevet. Par conséquent, le chapitre 5 ne pourra pas être présenté dans cette version du manuscrit.

**Références :**

- [1] J Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. Ed., 1982.
- [2] J Barton; C Guillemet, *Le verre : Science et Technologie*. Ed., 2005.
- [3] Michel Poulain; Marcel Poulain; Jacques Lucas, "Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes optiques d'un verre dope au Nd<sup>3+</sup>", *Materials Research Bulletin*, 10, (4), 243-246, (1975).
- [4] A. R. Hilton, "Nonoxide chalcogenide glasses as infrared optical materials", *Applied Optics*, 5, (12), 1877, (1966).
- [5] Rudolf Frerichs, "New optical glasses with good transparency in the infrared", *J. Opt. Soc. Am.*, 43, (12), 1153, (1953).
- [6] A. R. Hilton; C. E. Jones; M. Brau, "New high temperature infrared transmitting glasses", *Infrared Physics*, 4, (4), 213-&, (1964).
- [7] A. Ray Hilton, "Nonoxide chalcogenide glasses as infrared optical materials", *Appl. Opt.*, 5, (12), 1877, (1966).
- [8] J. A. Savage; S. Nielsen, "Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20 [ $\mu$ ] -- a state of the art review", *Infrared Physics*, 5, (4), 195-204, (1965).
- [9] Bruno Bureau; Xiang Hua Zhang; Frederic Smektala; Jean-Luc Adam; Johann Troles; Hong-li Ma; Catherine Boussard-Pledel; Jacques Lucas; Pierre Lucas; David Le Coq; Mark R. Riley; Joseph H. Simmons, "Recent advances in chalcogenide glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345-346, 276-283, (2004).
- [10] X. H. Zhang; Y. Guimond; Y. Bellec in: *Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging*, 13th International Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses, Pardubice, Czech Republic, Sep 09-13, 2002; Elsevier Science Bv: Pardubice, Czech Republic, 2002; pp 519-523.
- [11] Guimond. Y. "*Nouveaux verres à base de sulfure de germanium pour des applications infrarouges actives et passives*." université de Rennes1, (1999).
- [12] R. K. Watts; M. D. Wit; W. C. Holton, "Nonoxide chalcogenide glass-films for integrated optics", *Applied Optics*, 13, (10), 2329, (1974).
- [13] Virginie Nazabal; Michel Cathelinaud; Frederic Charpentier; Herve Lhermite; Marie-Laure Anne; Alain Moreac, "Chalcogenide coatings of Ge<sub>15</sub>Sb<sub>20</sub>S<sub>65</sub> and Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>", *Appl Opt*, 47, (13), C 114-23, (2008).
- [14] K. Michel; B. Bureau; C. Boussard-Pledel; T. Jouan; J. L. Adam; K. Staubmann; T. Baumann, "Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 101, (1-2), 252-259, (2004).
- [15] David Le Coq; Karine Michel; Julie Keirsse; Catherine Boussard-Plédel; Gilles Fonteneau; Bruno Bureau; Jean-Michel Le Quéré; Olivier Sire; Jacques Lucas, "Infrared glass fibers for in-situ sensing, chemical and biochemical reactions", *Comptes Rendus Chimie*, 5, (12), 907-913, (2002).
- [16] J. Keirsse; C. Boussard-Pledel; O. Loreal; O. Sire; B. Bureau; P. Leroyer; B. Turlin; J. Lucas, "IR optical fiber sensor for biomedical applications", *Vibrational Spectroscopy*, 32, (1), 23-32, (2003).
- [17] V. Nazabal; P. Nemeč; J. Jedelský; C. Duverger; J. Le Person; J. L. Adam; M. Frumar, "Dysprosium doped amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition", *Optical Materials*, 29, (2-3), 273-278, (2006).

- [18] Qiming Liu; Xiujian Zhao; Katsuhisa Tanaka; Aiko Narazaki; Kazuyuki Hirao; Fuxi Gan, "Second-harmonic generation in Ge-As-S glasses by electron beam irradiation and analysis of the poling mechanism", *Optics Communications*, 198, (1-3), 187-192, (2001).
- [19] Marie-Laure Anne. "*Guides d'ondes en verres de chalcogénures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques.*" Thèse de l'Université de Rennes 1, (2007).
- [20] Karine Michel. "*Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau.*" Thèse de l'université de Rennes 1, (2003).
- [21] M. Frumar; H. Ticha; M. Bures; L. Koudelka, "semiconducting glass of system Ge-Sb-S", *Zeitschrift Fur Chemie*, 15, (5), 199-200, (1975).
- [22] G. G. Devyatykh; M. F. Churbanov; I. V. Scripachev; E. M. Dianov; V. G. Plotnichenko, "Middle infrared As-S, As-Se, Ge-As-Se chalcogenide glass fibres", *International Journal of Optoelectronics*, 7, (2), 237-254, (1992).
- [23] J. Kobelke; J. Kirchhof; K. Schuster; A. Schwuchow, "Effects of carbon, hydrocarbon and hydroxide impurities on praseodymium doped arsenic sulfide based glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 284, (1-3), 123-127, (2001).
- [24] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome 13 (1) : oxygene, ozone, oxydes, eau oxygenee, la combustion, soufre, selenium, tellure, polonium.* Ed., 1960.
- [25] X. H. Zhang; H. L. Ma; C. Blanchetiere; J. Lucas, "Low-Loss Optical Fibers of the Tellurium Halide-Based Glasses, the Tex Glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 161, 327-330, (1993).
- [26] V.F. Kokorina, *Glasses for integrated optics.* Ed., 1996.
- [27] V. S. Shiryayev; M. F. Churbanov; E. M. Dianov; V. G. Plotnichenko; J. L. Adam; J. Lucas, "recent progress in preparation of chalcogenide As-Se-Te glasses with low impurity content", *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 7, (4), 1773-1779, (2005).
- [28] I. Inagawa; R. Iizuka; T. Yamagishi; R. Yokota, "Optical and thermal properties of chalcogenide Ge-As-Se-Te glasses for IR fibers", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 95-96, (Part 2), 801-808, (1987).
- [29] M. F. Churbanov, Scripachev, I. V., Shiryayev, V. S., Plotnichenko, V. G., Smetanin, S. V., E. B. Pyrkov, Y. N. Galagan, B. I. , "Chalcogenide glasses doped with Tb, Dy and Pr ions", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326, 301-305, (2003).
- [30] L. Shaw; B. Harbison; B. Cole; J. Sanghera; Ishwar Aggarwal, "Spectroscopy of the IR transitions in Pr<sup>3+</sup> doped heavy metal selenide glasses", *Opt. Express*, 1, (4), 87-96, (1997).
- [31] J. Le Person. "*verre de sulfures: spectroscopie des ions terres rares, fibres microstructurées et nouvelles compositions.*" Thèse de l'Université de Rennes 1, (2004).
- [32] Virginie Moizan. "*Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures*", Thèse de l'Université de Rennes 1, Collaboration avec le DOTA de l'ONERA et le CIRIL, (2008).
- [33] Y. Ohishi; A. Mori; T. Kanamori; K. Fujiura; S. Sudo, "Fabrication of Praseodymium-Doped Arsenic Sulfide Chalcogenide Fiber for 1.3-Mu-M Fiber Amplifiers", *Applied Physics Letters*, 65, (1), 13-15, (1994).

Chapitre 3 :

**MISE EN FORME DES  
MATÉRIAUX**

---

## CHAPITRE 3 : MISE EN FORME DES MATERIAUX

1. Introduction .....	38
2. Élaboration des couches minces.....	39
2.1. L'évaporation thermique .....	41
2.2. L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition- PLD) .....	41
2.3. La pulvérisation cathodique .....	42
2.4. Choix de la méthode et des conditions de dépôt .....	43
3. Caractérisations des couches minces.....	46
3.1. Analyse chimique des couches.....	46
3.2. Caractérisation morphologique et topographique .....	48
3.3. Caractérisation optique.....	50
3.4. Caractérisation structurale.....	57
3.5. Bilan sur les couches minces.....	59
4. Des fibres optiques pour l'infrarouge.....	60
4.1. Fibrage de la préforme .....	60
4.2. Des fibres effilées.....	62
4.3. Mesure d'atténuation.....	63
4.4. Purification des préformes .....	66
4.5. Fibres microstructurées .....	68
5. Conclusion.....	72

## 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, la synthèse des verres de chalcogénures a été détaillée en fonction de leur utilisation pour les couches minces ou pour les fibres optiques.

Les deux approches diffèrent légèrement du fait de leur avancée technologique respective. En effet, la fibre optique reste, à l'heure actuelle, la structure guidante la plus connue, développée et utilisée notamment dans les télécommunications avec, par exemple, l'essor de la fibre optique dans l'accès à internet. Dans ce cas, c'est la fibre en silice, issue de la technologie MCVD, qui est utilisée puisque, depuis quelques années, la maîtrise de ce type de matériau a permis d'atteindre les pertes minimales théoriques (0,15 dB/km). De ce point de vue, la fibre optique en silice est un outil idéal, enfin presque.

Car, malgré toutes les qualités de la fibre silice, les propriétés intrinsèques de la silice, notamment des énergies de phonons élevées limitant sa transparence optique dans le proche infrarouge, empêchent son application dans notre projet.

Les verres « exotiques » ont donc été explorés, notamment les verres de chalcogénures dont la transparence optique dans le moyen infrarouge répond parfaitement aux exigences de la détection du CO<sub>2</sub> dans l'infrarouge. Ainsi les premières études sur ces verres ont surtout cherché à démontrer la propagation du signal infrarouge dans ce nouveau type de fibre. Depuis plusieurs années, les fibres optiques en verre de chalcogénures ont montré d'excellentes propriétés de guidage dans le moyen infrarouge, et les applications se sont multipliées. On citera à titre d'exemple, l'amplification large bande, la commutation tout optique et, plus proche de notre objectif, la détection de molécules chimiques ou biochimiques par ondes évanescentes dans le moyen infrarouge.

La technologie des fibres optiques en verres de chalcogénures est donc suffisamment avancée pour envisager des essais de détection du dioxyde de carbone dans le moyen infrarouge. Ce chapitre présentera donc les méthodes pour acquérir des fibres optiques possédant les propriétés optiques appropriées à la détection du CO<sub>2</sub>.

Cependant, pour répondre aux besoins de miniaturisation, la technologie moderne s'est orientée vers la réalisation de composants optiques intégrés, déposés sur une même puce et interconnectés entre eux par des guides d'ondes. Les guides d'ondes planaires sont intéressants à plusieurs points de vue : coût de production peu élevé, faible encombrement des dispositifs et possibilité de coupler plusieurs fonctions sur un même composant.

De plus, l'intégration offre des avantages considérables de robustesse, de fiabilité, et, couplée à des fibres optiques en entrée et sortie du guide, une analyse déportée est également possible. Enfin les pertes optiques ne sont pas nécessairement un inconvénient majeur pour l'optique intégrée puisque les chemins optiques sont relativement réduits, comparativement aux fibres optiques.

Dans ce domaine de recherche, l'emploi des couches minces de chalcogénures amorphes est avantageux en raison des propriétés fondamentales associées à cette classe de matériaux inorganiques (transmission du visible au lointain IR, basses énergies de phonons, photosensibilité, indices de réfraction linéaire et non-linéaire élevés).

Les propriétés mentionnées font des chalcogénures amorphes des candidats très attractifs pour exploiter l'ensemble du domaine spectral proche et moyen infrarouge par des micro-composants optiques.

L'objectif de ce chapitre est donc de comparer les propriétés de différents matériaux déposés en guides planaires et/ou canalisés en vue d'un futur développement de capteur planaire adapté au moyen infrarouge.

En ce qui concerne les fibres optiques, l'objectif visé par le projet est de permettre la détection du CO<sub>2</sub> dans l'infrarouge. Ce chapitre concerne ainsi l'élaboration de différents modèles de fibres optiques en verre de chalcogénures, qui devront répondre au cahier des charges du projet. C'est-à-dire qu'elles devront avoir une atténuation minimale autour de 4,3 μm et permettre un maximum de sensibilité vis-à-vis du dioxyde de carbone.

## **2. Élaboration des couches minces**

Les travaux de recherche, dans le domaine des couches minces en verre à base de chalcogénures pour l'optique, sont très diversifiés et de nombreuses compositions ont été ou sont étudiées, déposées essentiellement par évaporation thermique, pulvérisation cathodique ou ablation laser. Le Tableau 1 résume les principales compositions étudiées par différents laboratoires ainsi que la méthode de déposition utilisée.

A la vue du nombre important de publications dans le domaine des couches minces de chalcogénures, cette liste est loin d'être exhaustive mais permet d'avoir un rapide aperçu des principales équipes impliquées dans ce domaine de recherche.

Composition	Technique de dépôt	Equipe de Recherche	Référence
Ge-S	Ablation laser	Université de Pardubice, Rép. Tchèque	[M. Frumar,[1]]
	CVD	Université Southampton, Royaume-Uni	[R.J. Curry,[2]] [C.C. Huang,[3]]
Ge-Sb-S	Evaporation	Université de Sofia, Bulgarie	[B. Monchev,[4]]
	Evaporation	MIT & Université de Clemson, Etats-Unis	[J. Hu,[5]]
	Pulvérisation	Université de Rennes 1, France	[J. Charrier,[6]]
	Ablation laser	Université de Pardubice	[V. Nazabal,[7]]
	Evaporation	Institut Fresnel, Marseille, France	[V. Nazabal,[7]]
	CVD	Université Southampton, Royaume-Uni	[C.C.Huang,[8]]
Ge-Sb-Se	Pulvérisation	Université de Montpellier II, France	[V. Balan,[9]]
	Evaporation	Université de Bethlehem, Etats-Unis	[A. Ganjoo,[10]]
	Evaporation	Université de Sofia, Bulgarie	[Z.G. Ivanova,[11]]
Ge-As-Se	Pulvérisation	NRL, Etats-Unis	[D.A. Turnbull,[12]]
	Ablation laser	CUDOS, Canberra, Australie,	[Y.L. Ruan,[13]]
Ge-As-S-Se	Pulvérisation	Université de l' Illinois, Etats-Unis	[S. Ramachandran,[14]]
As-S	Ablation laser	Université de Shiraz, Iran	[A. Zakery, [15]]
	Ablation laser	CUDOS, Canberra, Australie,	[Y.L. Ruan,[13]]
	Evaporation	Université de Pardubice, Rép. Tchèque	[M. Krbal,[16]]
	Spin coating	Université de Pardubice, Rép Tchèque	[T. Wagner,[17]]
As-Se	Evaporation	University of Alberta, Canada	[Ponnampalan,[18]]
		Université de Montpellier II, France	[C. Vigreux,[19]]
	Ablation laser	Université de Pardubice, Rép. Tchèque	[P. Nemeč,[20]]
As-S-Se	Spin coating	Université de Pardubice, Rép. Tchèque	[T. Kohoutek,[21]]
	Evaporation	Université de Laval, Canada & USA	[C. Lopez,[22]]
Te-As-Se	Pulvérisation	Université de Montpellier II, France	[C. Vigreux,[23]]
	Evaporation	Université de Montpellier II, France	[M. Krbal,[16]]
	Evaporation	Institut Fresnel, Marseille, France	[V. Nazabal,[7]]
	Ablation laser	Université de Pardubice, Rép. Tchèque	[V. Nazabal,[7]]
Ga-La-S	Ablation laser	Université Southampton, Royaume-Uni	[D.S. Gill,[24]]
		Université Southampton, Royaume-Uni	[K.E. Youden,[25]]
	Pulvérisation	NRL, Etats-Unis	[J. A. Frantz,[26]]
	Spin coating	Université de Surrey, Royaume-Uni	[R.J. Curry,[2]]
Ga-Ge-S	Evaporation	Université de Sofia, Bulgarie	[Z. Ivanova,[27]]
Ga-Ge-Sb-S	Pulvérisation	Université de Rennes 1, France	[M. Anne,[28]]
	Ablation laser	Université de Pardubice, Rép. Tchèque	[V. Nazabal,[29]]

**Tableau 1 : Récapitulatif des principales conditions étudiées et leurs techniques de dépôt**

Les techniques les plus couramment citées dans la littérature sont donc trois méthodes de déposition physique, à savoir l'évaporation thermique, l'ablation laser (PLD) et la pulvérisation cathodique. Dans l'industrie, ces techniques sont également utilisées. Saint-Gobain, par exemple, utilise la pulvérisation cathodique lors du dépôt de couches d'oxydes métalliques sur le verre pour réaliser ses systèmes antireflet, alors que SAGEM utilise l'évaporation thermique pour leurs applications.

Les trois méthodes (évaporation, PLD et pulvérisation) présentent chacune leurs propres avantages et inconvénients, qui vont être détaillés dans les prochains paragraphes.

### **2.1. L'évaporation thermique**

Il existe plusieurs méthodes d'évaporation plus ou moins complexes dont la plus simple est l'évaporation par effet Joule. Dans ce cas, le matériau à déposer (la cible) est placé dans un creuset et chauffé jusqu'à évaporation. Les atomes reçoivent de l'énergie calorifique, l'énergie de vibration dépasse alors l'énergie de liaison et le matériau est évaporé.

Les procédés de chauffe sont multiples : résistif, bombardement électronique, induction ou par un faisceau laser. Le processus se fait sous un vide secondaire pour que les atomes évaporés subissent peu de collisions. Le matériau ainsi évaporé va par la suite se déposer sur le substrat placé en vis-à-vis de la cible. L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas l'injection d'un gaz pour créer un plasma qui sert alors d'intermédiaire au dépôt.

Cependant, cette méthode simple à mettre en œuvre et permettant de grandes vitesses de dépôt, n'offre généralement pas aux couches une très bonne adhérence, et il existe des problèmes de stoechiométrie pour les matériaux déposés à partir de source multi-élément. Le problème réside dans la faible énergie des atomes évaporés lors de leur condensation sur le substrat [30]. Pour augmenter cette énergie et ainsi améliorer la qualité du dépôt, des techniques d'évaporation thermique assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assisted Deposition) ont été mises en place. La technique de dépôt reste donc l'évaporation de la cible à laquelle s'ajoute le bombardement par le faisceau d'ions énergétiques sur la couche mince en cours de croissance. Cet apport d'énergie facilite ainsi la formation de liaisons chimiques entre la couche et le substrat, d'où une meilleure adhérence que lors d'une simple évaporation. Cela permet aussi d'obtenir des couches minces avec une microstructure moins colonnaire, améliorant ainsi les propriétés mécaniques, optiques et électriques.

### **2.2. L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition- PLD)**

La PLD est également une technique de déposition sous vide, mais cette fois, l'énergie est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, typiquement laser excimère comme par exemple le laser KrF émettant à 248 nm et qui est pulsé pour avoir une puissance de crête suffisante.

La surface du matériau à évaporer est ainsi éjectée sous l'impact d'un faisceau laser, il se forme localement une "plume" de plasma et les particules éjectées hors équilibre thermodynamique viennent se condenser sur le substrat. Des lasers pulsés sont généralement utilisés pour obtenir les densités lumineuses nécessaires. Un des principaux avantages de l'ablation laser est de pouvoir transférer la

stœchiométrie entre la cible multicomposants et la couche, ce qui n'est pas forcément le cas pour une évaporation classique. Cette méthode présente également l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

Malheureusement, un des plus gros inconvénients de l'ablation laser est la production de micro particules provoquées par les impacts trop brutaux sur la cible. Ces « gouttelettes » ainsi formées ont des répercussions néfastes sur les propriétés optiques des couches minces.

Néanmoins, l'équipe du CUDOS (Center for Ultrahigh bandwidth Devices for Optical Systems) de l'université de Sydney semble avoir résolu ce problème en utilisant un nouveau type de PLD. Ils ont déposé des films en verre  $As_2S_3$  avec de faibles énergies (de l'ordre de quelques  $\mu J$ ), des pulses de laser inférieurs à 50 ns à des fréquences de répétitions très élevées ( $10^4$ - $10^7$  Hz).[15] Mais l'utilisation de ce type d'appareil reste rare.

### 2.3. La pulvérisation cathodique

Cette technique fonctionne suivant un procédé d'éjection de matériau à la surface d'un solide (cathode) par le bombardement de particules ionisées et énergétiques d'un gaz neutre (ions  $Ar^+$ ). Par simple choc élastique, les ions transfèrent une partie de leur énergie à un ou plusieurs atomes de la surface de la cible, rompent les liaisons et impriment une quantité de mouvement aux atomes arrachés qui se condensent ensuite sur le substrat (anode). L'arrachage des atomes de surface se produit lorsque l'énergie transférée dépasse l'énergie de liaison.[31]

La source des ions est un plasma à décharge luminescente, à l'intérieur d'une enceinte sous vide partiel, où un champ électrique entre l'anode et la cathode vient ioniser et accélérer les atomes d'argon, comme le représente la figure 1. Contrairement à la pulvérisation DC, la pulvérisation RF est réputée pour sa capacité à déposer des couches isolantes et a fortiori semi-conductrices. Cette fréquence alternative permet d'éviter une accumulation des charges à la surface de la cible isolante aboutissant à l'extinction du plasma. En effet, les électrons secondaires, formés lors de la collision des ions  $Ar^+$  sur la cible isolante, ne peuvent entretenir le plasma. A la fréquence considérée (13,56 MHz), les électrons oscillent à grande fréquence, par contre les ions sont quasi-immobiles du fait de leur masse beaucoup plus élevée. Les atomes sont ionisés par les chocs avec les électrons oscillants ce qui réduit la dépendance de la décharge vis à vis de l'émission d'électrons secondaires. La cible isolante n'évacuant pas les charges, il s'ensuit un excès limité de charges négatives créant une tension négative d'autopolarisation attirant les ions positifs qui vont ainsi pulvériser la cible.

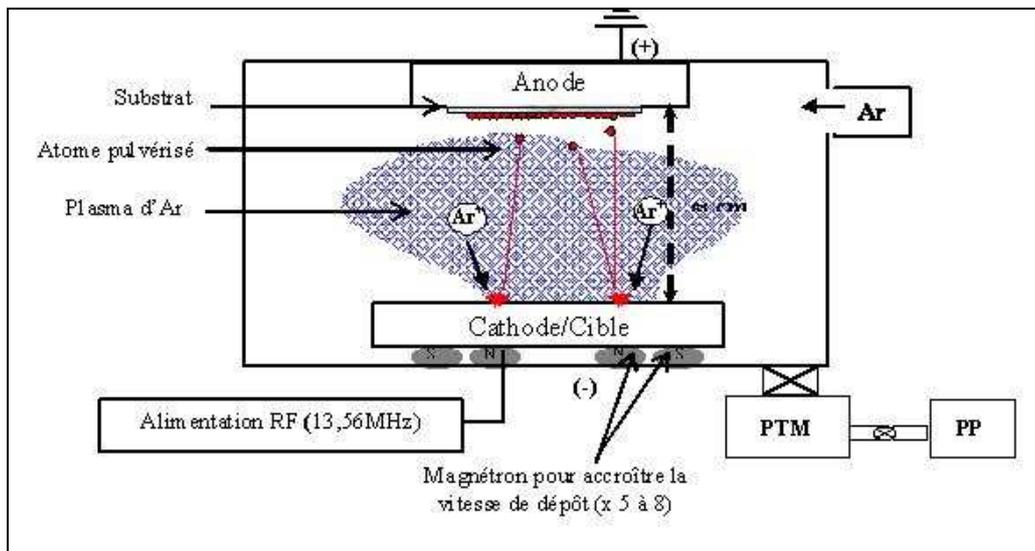


Figure 1 : Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique

Les grands avantages de la pulvérisation sont l'obtention d'une qualité optique et morphologique souvent supérieure à celle des films obtenus par simple évaporation, ainsi qu'un meilleur transfert de la stœchiométrie. Par contre, les vitesses de dépôt sont plus faibles, de l'ordre de la dizaine de nm/min, car le caractère isolant des verres de chalcogénures impose de travailler avec des puissances réduites.

#### 2.4. Choix de la méthode et des conditions de dépôt

Lors de cette thèse, deux techniques de dépôt ont été utilisées pour réaliser les différents films :

- la pulvérisation cathodique, bâti disponible au sein de l'équipe Verres et Céramiques
- l'ablation laser, bâti présent à l'université de Pardubice en République Tchèque (collaboration Programme d'échange PHC-Barrande)

En grande majorité, les différentes caractérisations réalisées sur les couches minces ont été effectuées avec des échantillons provenant des deux méthodes afin d'établir une comparaison.

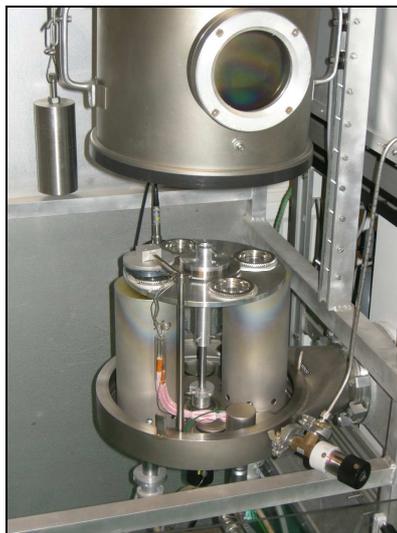
##### 2.4.1. Pulvérisation cathodique

Le dispositif utilisé est une enceinte de pulvérisation cathodique à radiofréquence (13,56 MHz), nos cibles n'étant pas conductrices. Ce bâti fonctionne avec le procédé magnétron, des aimants permanents sont positionnés sous la cible de manière à ce que les lignes de champ soient orientées pour former une boucle au dessus de la cible. Les électrons libres du plasma s'enroulent autour des lignes de champ augmentant la densité électronique au voisinage de la cible. Il en sera de même pour la densité ionique, ce qui a pour effet d'accroître significativement l'intensité du bombardement de la cible. Il en résulte un accroissement significatif de la vitesse de dépôt, la vitesse peut être multipliée par 10 par rapport au procédé diode simple.

La pulvérisation cathodique met en jeu de nombreux paramètres qui interviennent sur les caractéristiques des couches. Les paramètres les plus déterminants pour notre étude et dépendant essentiellement du bâti utilisé se sont révélés être : [30, 32]

- la puissance
- la pression dans l'enceinte
- la distance cible-substrat

Au cours de ces travaux, ces différents paramètres expérimentaux de dépôt ont été déterminés en optimisant un bâti de pulvérisation RF (Leybold Univex 300) possédant deux cathodes magnétron (Plassys) (cf. photographie 1). L'enceinte de dépôt dispose de deux porte-cibles de diamètre de cibles de 50 mm, offrant la possibilité de réaliser in situ des dépôts multicouches. Elle dispose également d'un porte-substrat rotatif contenant jusqu'à quatre substrats afin d'assurer une plus grande homogénéité en surface, et d'un chauffage pouvant élever jusqu'à 250°C la température des substrats.



**Photographie 1 : Bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron dédié au dépôt de chalcogénures dans l'équipe Verres & Céramiques**

Dans l'ensemble des études qui ont suivi la calibration du bâti, nous nous sommes placés dans le domaine de pression, de puissance et de distance entre la cible et le substrat permettant un bon accord entre les différentes propriétés physico-chimiques et morphologiques des couches et des vitesses de dépôts acceptables pour réaliser des couches entre 1 et 20  $\mu\text{m}$ . Ces paramètres ont été optimisés pour chaque composition vitreuse étudiée:

- la **pression dans l'enceinte** a un effet non négligeable sur la vitesse de déposition, provoquant une chute de cette dernière par augmentation de la pression, mais la morphologie des films et leur composition est également influencée par ce paramètre. Il faut donc trouver un bon compromis à adapter suivant les temps de dépôts et la composition. Le domaine sélectionné après plusieurs essais préalables est compris entre  $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$  mbar.

- **la puissance** appliquée à la cible varie entre 20-50 W, une puissance plus élevée entraîne la casse de la cible et une puissance plus faible diminue trop fortement la vitesse de déposition
- **la distance cible-substrat** influe, aussi, directement sur la vitesse de dépôt, une distance trop élevée diminue trop fortement la vitesse de dépôt et une distance trop faible entraîne la création de défauts de surface. Pour ces études nous avons fixé la distance à 5 centimètres pour atteindre des vitesses de dépôt de l'ordre de quelques dizaines de nm/min.

#### 2.4.2. Ablation laser (Pulsed Laser Deposition – PLD)

Ce bâti fonctionne avec un laser excimer KrF (248 nm) et une pression dans l'enceinte de  $2-5 \cdot 10^{-6}$  mbar. L'énergie du laser par pulse est de 200 mJ et la fluence du laser peut varier de 0,5 à  $2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Les pulses laser de 30 ns sont envoyés directement sur la cible à une fréquence de répétition de 20 Hz. Le diamètre des cibles utilisées ici est de 25 mm. Le porte cible est, comme pour la pulvérisation, fixe mais une rotation est également possible. Le laser se déplace au cours du dépôt pour balayer une surface rectangulaire de  $1 \times 1,2 \text{ cm}^2$ . Le porte substrat est mobile permettant ainsi une meilleure homogénéité par rotation autour d'un axe excentré par rapport à l'axe de la cible. La distance cible-substrat est imposée à 5 centimètres. La figure 2 présente le schéma du dispositif utilisé. La cible (2) visible sur la figure 3 a subi une ablation avec un balayage du faisceau laser sur sa surface.

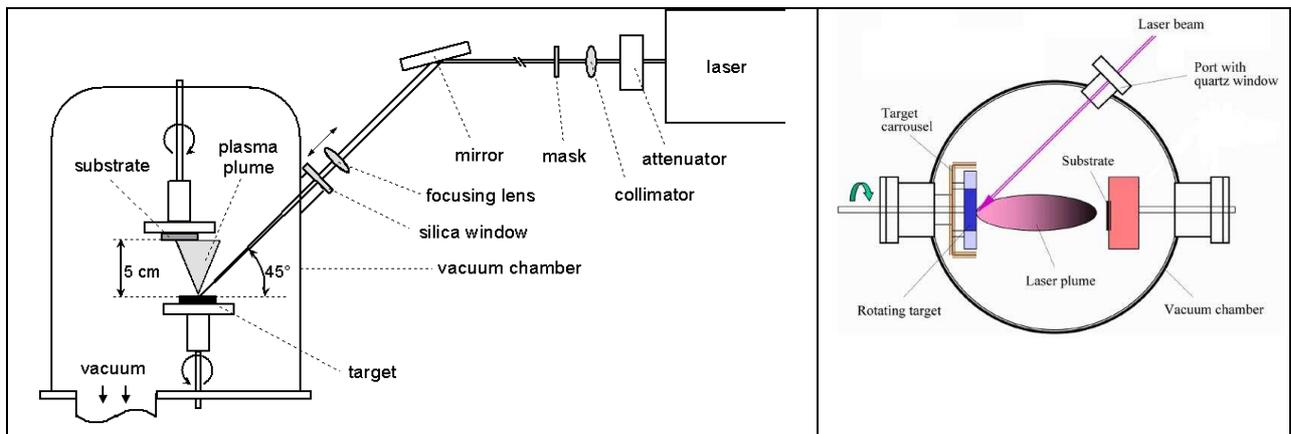


Figure 2 : Schéma d'un dispositif d'ablation laser.

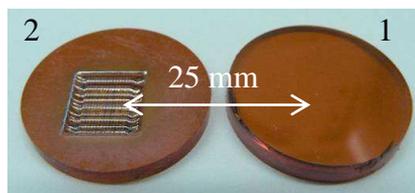


Figure 3 : Cible en verre 2S1G avant (1) et après (2) dépôt par ablation laser (PLD).

### 3. Caractérisations des couches minces

Les cibles destinées à la pulvérisation cathodique et la PLD sont obtenues à partir de verres massifs de compositions variées. Dans notre étude nous nous sommes focalisés sur deux compositions : le 2S1G ( $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ ) et le 2S1G-Se ( $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ ).

A noter que les deux cibles utilisées pour déposer des couches minces par pulvérisation cathodique et ablation laser (PLD) sont découpées dans le même verre massif. Cela permet de comparer au mieux les propriétés des films selon leur mode de dépôt.

En fonction de l'analyse souhaitée pour le film, différents types de substrat sont utilisés :

- Lame de verre (corning, de type aluminosilicate) pour les caractérisations en transmission
- Substrat silicium oxydé thermiquement sur 2,3  $\mu\text{m}$  ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ) pour les analyses MEB car cela permet l'écoulement de charges et ainsi de s'affranchir du caractère isolant de nos matériaux lors de l'analyse. Ces substrats servent également pour les caractérisations optiques. L'indice de  $\text{SiO}_2$  étant inférieur à celui de nos couches, une propagation de la lumière est rendue possible dans le proche IR ( $n_{\text{SiO}_2} = 1,45$  et  $n_{\text{Si}} = 3,4$  à  $\lambda = 1,54 \mu\text{m}$ )

Un grand soin est apporté au nettoyage des substrats avant l'étape de dépôt pour obtenir les meilleures couches minces possibles.

#### 3.1. Analyse chimique des couches

L'étude en composition a été réalisée par microanalyse EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie). Cette micro-analyse permet d'effectuer des analyses chimiques sur un volume au minimum de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Les tableaux suivants répertorient les analyses chimiques effectuées, sous une tension de 20kV, sur les verres massifs 2S1G sulfure et sélénure et les couches minces déposées par pulvérisation cathodique et ablation laser (PLD) (Tableau 2 et 3 pour le 2S1G et le 2S1G-Se, respectivement).

<b>2S1G sulfure : <math>\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}</math></b>				
	<b>Théorie</b>	<b>Verre massif</b>	<b>Film pulvé</b>	<b>Film PLD</b>
Éléments	% at. $\pm 0,5\%$	% at. $\pm 0,5\%$	% at. $\pm 0,5\%$	% at. $\pm 0,5\%$
<b>Ge</b>	25	24,5	27	26
<b>Sb</b>	10	10	9,5	14,6
<b>S</b>	65	65,5	63,5	59,4
R	1	1,02	0,93	0,80
m	2,60	2,59	2,63	2,66

**Tableau 2 : Compositions chimiques du verre massif 2S1G et des couches déposées par pulvérisation cathodique et PLD (épaisseur des couches d'environ 1,5  $\mu\text{m}$ ) ; R est l'écart à la stœchiométrie des atomes chalcogènes par rapport aux atomes non chalcogènes ; m est le nombre de coordination moyen**

Si l'on considère les métalloïdes uniquement (Ge et Sb), dans le cas des couches minces déposées par pulvérisation, on constate une concentration plus élevée en germanium comparativement au verre massif. Par contre, on peut remarquer que par ablation laser on dépose de façon privilégiée l'antimoine. Un déficit en soufre est observé pour ces deux techniques de dépôt physique, mais celui-ci est beaucoup plus marqué dans le cas de films déposés par ablation laser.

<b>2S1G-Se séléniure : Ge<sub>25</sub>Sb<sub>10</sub>Se<sub>65</sub></b>				
	<b>Théorie</b>	<b>Verre massif</b>	<b>Film pulvé</b>	<b>Film PLD</b>
Éléments	% at. ± 0,5%	% at. ± 0,5%	% at. ± 0,5%	% at. ± 0,5%
<b>Ge</b>	25	25,1	27	25,6
<b>Sb</b>	10	10,1	9,7	13,6
<b>Se</b>	65	64,7	63,3	60,8
<b>R</b>	1	0,99	0,92	0,85
<b>m</b>	2,60	2,60	2,64	2,65

**Tableau 3 : Compositions chimiques du verre massif 2S1G-Se et des couches déposées par pulvérisation cathodique et PLD (épaisseur des couches d'environ 1,5 µm) ; R est l'écart à la stœchiométrie des atomes chalcogènes par rapport aux atomes non chalcogènes ; m est le nombre de coordination moyen**

En ce qui concerne les couches sélénures, on observe des concentrations tout à fait équivalentes avec un dépôt présentant toujours un excès en germanium associé à un rendement plus élevé pour cet élément en considérant une cible chalcogénures. De même pour l'ablation laser, on peut noter des variations à la stœchiométrie de la cible analogues aux couches sulfures. Le déficit en sélénium est quant à lui moins important que le déficit en soufre observé précédemment. Ceci est vraisemblablement lié à une volatilité plus faible du sélénium par rapport à celle du soufre. Par contre, l'antimoine semble, comme pour les couches sulfures, se déposer plus facilement par ablation laser, d'où une concentration plus élevée.

Néanmoins, ces variations en concentration se limitent à quelques pourcents et ne sont donc pas dommageables pour la suite de cette étude, d'une part car ces écarts à la stœchiométrie sont reproductibles, réduits dans le cas de la pulvérisation cathodique et éventuellement compensables en faisant varier la composition du matériau cible.

La dépendance des propriétés d'un verre en fonction de la composition représente un aspect particulièrement important dans l'étude des verres de chalcogénures. Il a ainsi été démontré que les propriétés physiques des verres de chalcogénures pouvaient être liées au nombre de coordination moyen, noté m, selon le modèle topologique des contraintes de Phillips.[33-35]

Ce nombre de coordination représente la dimensionnalité du réseau, que l'on peut aussi interpréter comme le degré de réticulation du réseau. Il permet ainsi de connaître approximativement le type de d'arrangement spatial des atomes dans le verre, c'est-à-dire monodimensionnel (Se, TeX), bidimensionnel (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), ou tridimensionnel (GeS<sub>2</sub>).

Afin de pouvoir comparer les résultats, le nombre de coordination moyen et l'écart par rapport à la stœchiométrie ont été calculés. Dans le verre  $Ge_xSb_yS_z$ , le nombre de coordination moyen, noté  $m$ , est défini par la relation suivante :

$$m = xN_c(Ge) + yN_c(Sb) + zN_c(S)$$

Avec : -  $N_c(A)$  : nombre de coordination de l'atome A

-  $N_c(Ge) = 4$ ,  $N_c(Sb) = 3$ ,  $N_c(S) = 2$

-  $x, y, z, w$ : fraction molaire  $x+y+z+w = 1$

Tanaka [33] a également observé une valeur seuil au-delà de laquelle le verre passerait d'une structure 2D en couche à une structure 3D, pour  $m=2,67$ . Nos valeurs sont toujours inférieures à cette valeur seuil, tout en étant proche (2,59 à 2,66). On peut donc en conclure que la dimensionnalité de nos couches n'évolue pas par rapport à celle des cibles.

Le paramètre  $R$  qui détermine l'écart en fonction de la stœchiométrie des atomes chalcogènes par rapport aux atomes non chalcogènes, est aussi reporté dans les tableaux 2 et 3. L'expression utilisée pour le définir est :

$$R = \frac{zN_c(S)}{xN_c(Ge) + yN_c(Sb)}$$

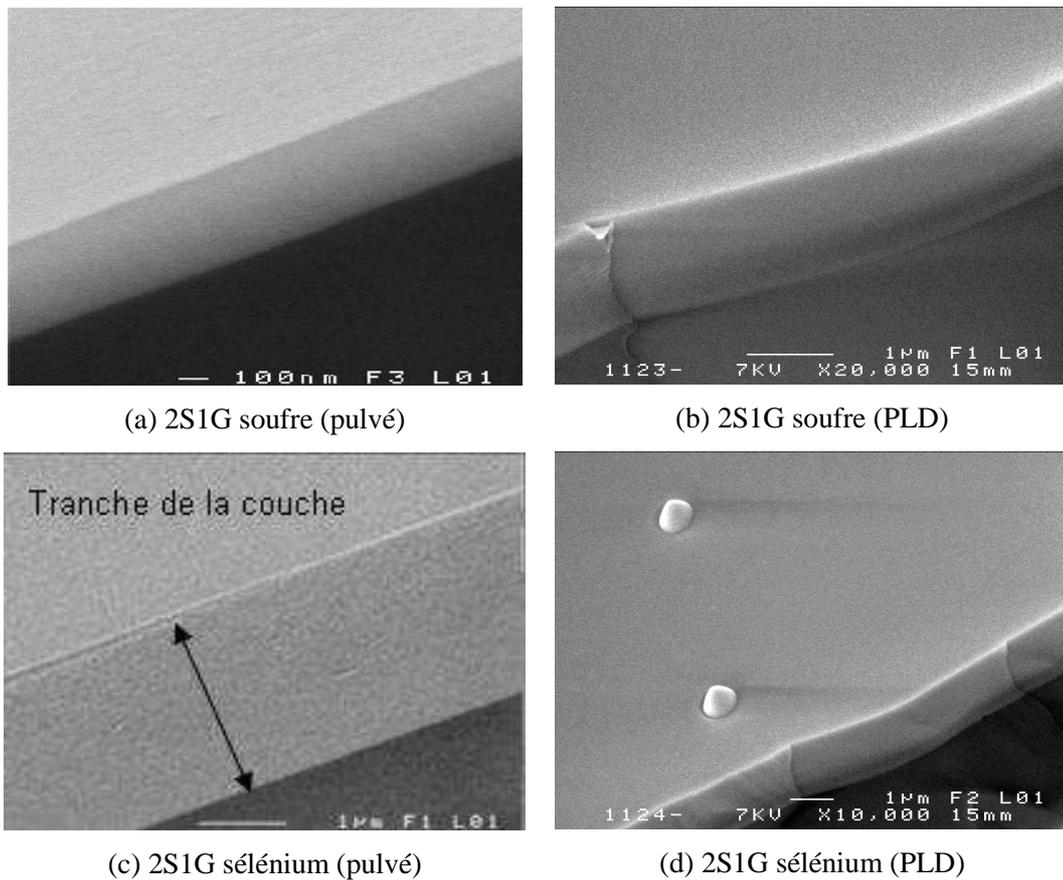
Dans notre cas,  $R$  est toujours inférieur à 1, cela indique des couches déficientes en élément chalcogène (le soufre et sélénium), et donc que les liaisons homopolaires S-S et Se-Se sont exclues comparativement au verre massif, notamment pour les couches PLD où le déficit en chalcogène est grand.

### 3.2. Caractérisation morphologique et topographique

#### 3.2.1. Par microscopie à balayage électronique (MEB)

La morphologie des couches minces obtenues par PLD ou pulvérisation cathodique est systématiquement étudiées par microscopie électronique à balayage. Cela constitue la première étape dans la caractérisation des films. La surface et la tranche de la couche mince sont ainsi observées. Les images démontrent clairement qu'il n'y a pas d'aspect granulaire ou de craquelure en surface, tandis que les images de la tranche montrent que la structure n'est pas colonnaire. Ceci reste vrai pour les couches de composition 2S1G soufre obtenues par pulvérisation et PLD et les couches 2S1G sélénium obtenues par pulvérisation cathodique.

Pour les couches 2S1G sélénium, on observe de fines gouttelettes sur la surface des films PLD. Des ajustements sur les conditions de dépôts devront permettre de régler ce problème et ainsi obtenir des couches minces denses avec une bonne qualité surfacique.



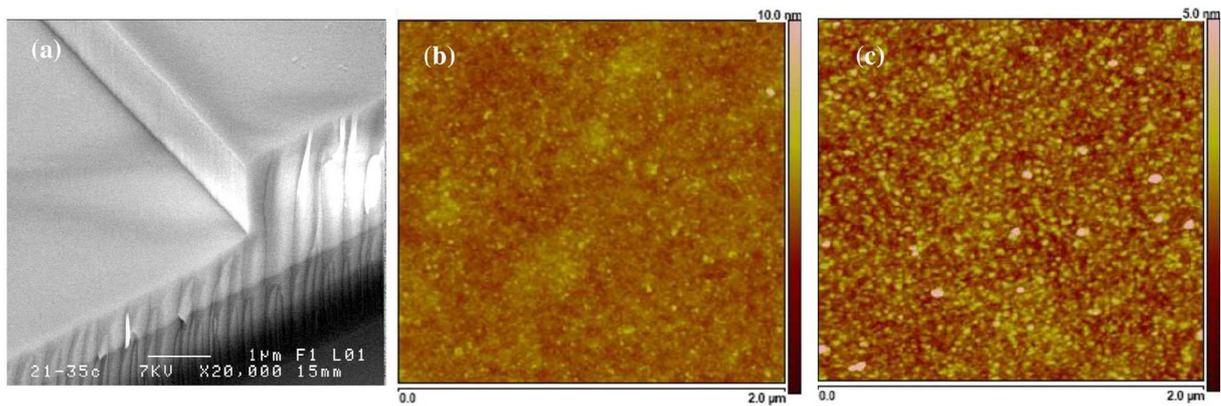
**Figure 4 : Images MEB de couches 2S1G soufre et sélénium déposées par pulvérisation cathodique (pulvé) et ablation laser (PLD)**

### 3.2.2. Par microscopie à force atomique (AFM)

La surface des couches peut être plus précisément analysée par microscopie à force atomique (AFM) en mode « tapping » sur des surfaces de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  (Model Nanoscope III, Digital Instruments, Tonowanda, NY). Ce travail est réalisé en collaboration avec Jean-Pierre Guin du laboratoire LARMAUR de Rennes pour les verres 2S1G soufre et sélénium.

Les mesures sur les différentes couches minces sont en cours et ne peuvent être présentées ici.

Néanmoins, cette analyse a également été réalisée pour vérifier l'évolution de la rugosité de la couche avant et après la gravure de guides canalisés. L'étude sur la gravure des guides est expliquée ultérieurement dans ce chapitre. Les mesures montrent que la rugosité pour une couche 2S1G pulvérisée de  $1,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur n'évolue quasiment pas sous l'effet de la gravure physique des guides. En effet la rugosité sur le fond de gravure passe de  $0,20 \text{ nm}$  avant la gravure à  $0,25 \text{ nm}$  après. (Figure 5)



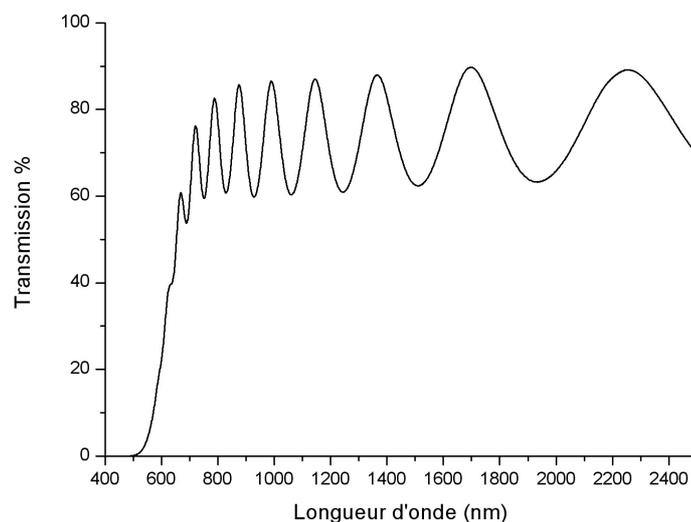
**Figure 5 :** Images MEB montrant les guides rubans de 2S1G déposé par pulvérisation cathodique et AFM d'une aire de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , a) surface gravée du guide d'onde, b) surface du guide planaire avant gravure, et c) surface du guide ruban après gravure.

### 3.3. Caractérisation optique

Suite à l'observation de l'état morphologique d'une couche mince, les propriétés optiques des films sulfures et sélénures déposés par pulvérisation cathodique et ablation laser sont déterminées par différentes méthodes complémentaires. Ces dernières sont nécessairement comparées aux propriétés optiques des verres massifs dont sont issues les couches minces.

#### 3.3.1. Transmission optique

Les spectres de transmission ont été enregistrés dans le domaine UV-Visible et proche infrarouge par un spectrophotomètre Cary Varian 5. La figure 6 donne un exemple d'un spectre de transmission d'une couche mince en verre 2S1G déposée par ablation laser (PLD).



**Figure 6 :** Spectre de transmission d'une couche mince 2S1G déposée par PLD ( $e = 1,5 \mu\text{m}$ )

Un ensemble couche mince-substrat présente trois interfaces différentes : Air-Couche, Couche-Substrat et Substrat-Air. Ces milieux ont des indices de réfraction différents, ce qui donne lieu à des réflexions multiples. Les rayons transmis ont donc des différences de marche dues au fait que les chemins optiques parcourus ne sont pas identiques, un changement de phase se produisant à chaque réflexion. Il en résulte

un système d'interférences, dépendant de la longueur d'onde de la lumière incidente, de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de la couche mince. Manifacier et Swanapoel [36] ont ainsi mis au point une méthode, dite des enveloppes, qui permet de remonter à ces valeurs – épaisseur et indice – à partir du spectre de transmission d'une couche mince. En l'appliquant dans la zone de transparence, on obtient les expressions suivantes de l'indice de réfraction (n) et de l'épaisseur du film (e) :

$$n = [M + (M^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \text{ avec } M = \frac{2n_s}{T_m} - \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (\text{III.1})$$

$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{III.2})$$

Cette méthode rudimentaire permet d'avoir de façon rapide une première évaluation de ces deux paramètres, mais des mesures plus précises ont été effectuées régulièrement pour mesurer l'épaisseur de nos couches (MEB) et l'indice de réfraction (M-lines, Metricon).

On peut également avoir une estimation de la valeur du gap optique par le spectre de transmission. Le calcul d'énergie du gap optique  $E_{opt}$  a été effectué selon le modèle développé par Tauc [37], dans la zone de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), siège des transitions de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans cette zone le coefficient d'absorption obéit à la relation de Tauc (III.3):

$$\alpha_{UV}(\nu) = \delta \frac{(h\nu - E_{opt})^2}{h\nu} \quad (\text{III.3})$$

Avec  $\delta$  : une constante qui dépend de la probabilité de transition

$\nu$  : la fréquence du photon incident

$E_{opt}$  (eV) : le gap optique

Afin de déterminer le gap optique, on trace la courbe  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f[h\nu \text{ (eV)}]$  pour les différentes couches minces et leurs régressions linéaires. La figure 7 montre un exemple de la courbe permettant de remonter à la valeur du gap optique pour une couche mince 2S1G sulfure déposée par PLD.

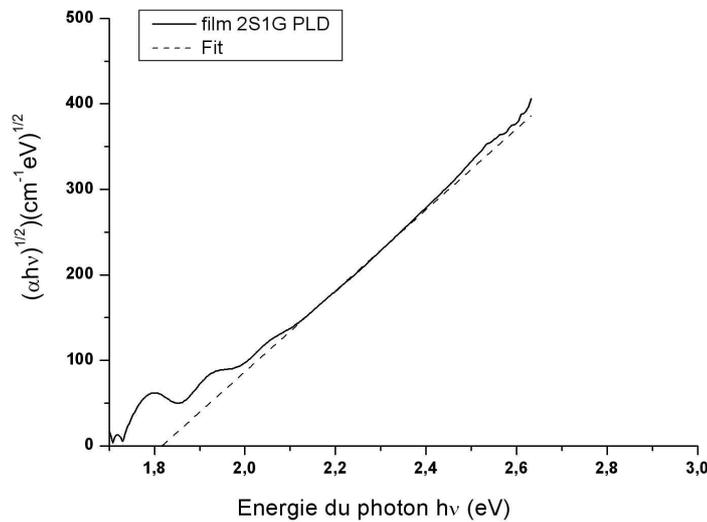


Figure 7 : courbe  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f[h\nu \text{ (eV)}]$  donnant la valeur du gap optique pour une couche mince 2S1G déposée par PLD

Le tableau suivant répertorie les valeurs du gap optique pour les différentes couches minces.

Matériaux	Technique de dépôt	$E_{opt} (\pm 0,01 \text{ eV})$
2S1G	PLD	1,82
	Pulvé.	2,47
2S1G-Se	PLD	1,73
	Pulvé.	1,83

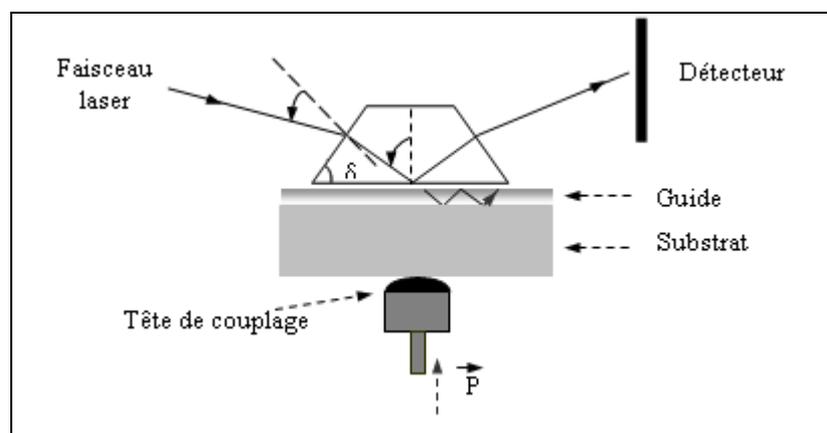
**Tableau 4 : Énergie du gap optique en fonction de la méthode de dépôt et du matériau déterminée à partir des spectres de transmission**

A noter que, pour une même composition chimique pour la cible de départ, les valeurs d'énergie du gap optique divergent en fonction de la méthode de dépôt utilisée. Ainsi les couches déposées PLD possèdent des valeurs de gap optique plus faibles ce qui est en accord avec une apparence plus sombre, à épaisseur comparable, que pour les couches déposées par pulvérisation cathodique. Étant donné les résultats obtenus en EDS, on peut supposer que ces valeurs  $E_{opt}$  pour les couches déposées par PLD sont le résultat de la création de liaisons homopolaires de type Sb-Sb ou Ge-Ge, qui déplacent le band-gap des couches.

### 3.3.2. Indice de réfraction

On a démontré qu'une valeur de l'indice de réfraction et du gap optique pouvait être obtenue rapidement par l'analyse de spectre de transmission. Mais des mesures plus précises sont régulièrement réalisées à l'aide de la technique du couplage par prisme avec la propagation de modes dans la couche mince (M-lines, Metricon) ou par ellipsométrie VASE.

Pour le couplage par prisme, l'échantillon à analyser est placé entre un prisme de rutile ( $n_p = 2,70$  à 590 nm) et une tête pivotante. Le faisceau incident émis par la source laser pénètre dans le prisme en contact avec l'échantillon à analyser. Après réflexion à l'interface prisme-verre, le faisceau sort du prisme et est recueilli par un photodétecteur.



**Figure 8 : Principe du couplage par prisme pour mesurer l'indice de réfraction.**

Le faisceau est ainsi totalement réfléchi jusqu'à ce que l'angle d'incidence  $\theta$  atteigne la valeur de l'angle critique  $\theta_c$  donnée par la relation (III.4) :

$$\theta_c = \text{Arc sin} \left( \frac{n}{n_p} \right) \quad (\text{III.4})$$

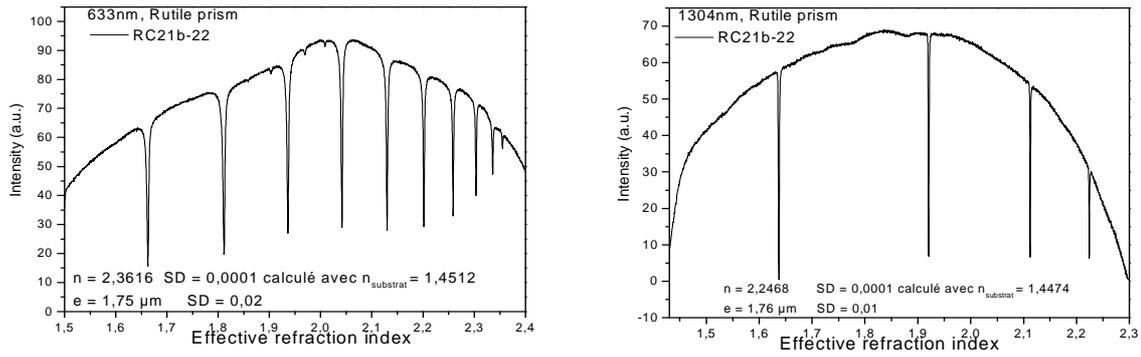
La valeur de l'angle critique  $\theta_c$  peut alors être mesurée sur la courbe représentant l'intensité lumineuse enregistrée par le photodétecteur en fonction de l'angle d'incidence. On peut alors déterminer l'indice de réfraction  $n$  de l'échantillon à l'aide de la relation (III.4), connaissant l'indice de réfraction du prisme  $n_p$ .

Lorsque le couplage optique est optimal, un transfert d'énergie du signal incident peut s'effectuer vers le guide. Ceci n'est vrai que pour certaines valeurs discrètes de l'angle d'incidence  $\theta_i$  du faisceau, appelées angles de modes. Ce transfert d'énergie se réalise par l'intermédiaire d'une onde évanescente créée dans la lame d'air entre le prisme et le guide. L'excitation des modes de la structure guidante est appelée "effet de tunnel optique". Le faisceau réfléchi à la base du prisme est incomplet, dû au couplage de l'onde évanescente avec les modes guidés. Le spot lumineux observé sur l'écran présente alors  $m$  raies noires, chacune correspondant à l'absence d'un rayon réfléchi. Il existe donc  $m$  modes guidés. L'aspect des lignes noires est conditionné par la qualité des guides. En effet, elles sont d'autant plus fines que le guide est de bonne qualité.

Lorsque le faisceau réfléchi à la sortie du prisme est analysé à l'aide d'un photodétecteur, le transfert d'énergie induit une chute d'intensité de la lumière atteignant le détecteur (Figure 9). L'angle d'incidence ( $\theta_m$ ) d'un mode d'ordre  $m$  détermine l'indice effectif  $n_{eff}$  de ce mode suivant la relation :

$$n_{eff} = n_p \sin(\delta + \arcsin(\frac{\sin \theta_m}{n_p})) \quad \text{avec } \begin{array}{l} n_p : \text{l'indice du} \\ \text{prisme} \\ \delta : \text{l'angle du prisme} \end{array}$$

La spectroscopie des  $m$ -lines permet l'analyse de structures guidantes, en déterminant les valeurs des indices effectifs pour les modes TE et TM, ainsi que l'épaisseur du guide. Ces deux paramètres sont déterminés à partir des équations de dispersion. L'efficacité du couplage dépend non seulement de la qualité de la structure guidante, mais également de la focalisation du signal optique au niveau du point de contact guide-prisme, du profil de l'onde incidente ainsi que de l'épaisseur de la lame d'air.



**Figure 9: Intensité réfléchie à la sortie du prisme en fonction de l'indice de réfraction effectif (variation de l'angle du faisceau incident) à 633 nm et 1311 nm pour une couche mince 2S1G d'environ 1,75μm.**

Les mesures sont effectuées à cinq longueurs d'ondes ( $\lambda = 633, 825, 1060, 1311$  et  $1511$  nm). Les résultats des mesures des indices de réfraction sont donnés dans le tableau suivant.

	$n \pm 0,001$				
	$\lambda = 633$ nm	$\lambda = 825$ nm	$\lambda = 1060$ nm	$\lambda = 1311$ nm	$\lambda = 1511$ nm
Verre 2S1G (e = 3,81 mm)	2,295	2,243	2,216	2,203	2,197
Film 2S1G pulvé	-	2,325	-	2,274	2,264
Verre 2S1G-Se (e = 2,71 mm)	-	-	-	2,545	2,531
Film 2S1G-Se pulvé	-	-	-	2,573	2,557

**Tableau 5: Indices de réfraction, du verre 2S1G et 2S1G-Se et d'une couche mince de ces matériaux déposés par pulvérisation, mesurés au Metricon (e = 1,5 μm)**

Tout d'abord, l'utilisation du prisme silicium adapté pour la mesure des indices des couches 2S1G-Se, empêche des mesures aux longueurs d'ondes inférieures à 1311 nm. Ensuite, les couches déposées par PLD n'ont pour le moment pu être analysées du fait de leur plus mauvaise adhérence au substrat et de la possibilité d'obtenir des gouttelettes de taille micrométrique à leur surface. Des mesures sur couche PLD de composition  $As_2Se_3$  de très bonne qualité se sont révélées possibles et permettent d'envisager d'étendre cette technique de caractérisation à d'autres compositions.

Pour les couches pulvérisées, on constate clairement que les indices de réfraction sont plus élevés pour les couches minces (quelque soit la composition) que pour les verres cibles. La déficience en soufre et sélénium des couches par rapport aux verres cibles semble expliquer cette augmentation des indices de réfraction.

Donc des analyses ont été réalisées par ellipsométrie VASE pour avoir une méthode de caractérisation optique applicable à tous les échantillons.

L'ellipsométrie est, quant à elle, une méthode d'analyse optique basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane. Une onde lumineuse polarisée est envoyée sur l'échantillon et on analyse la modification de polarisation introduite par l'échantillon. Le principe est représenté en figure 10.

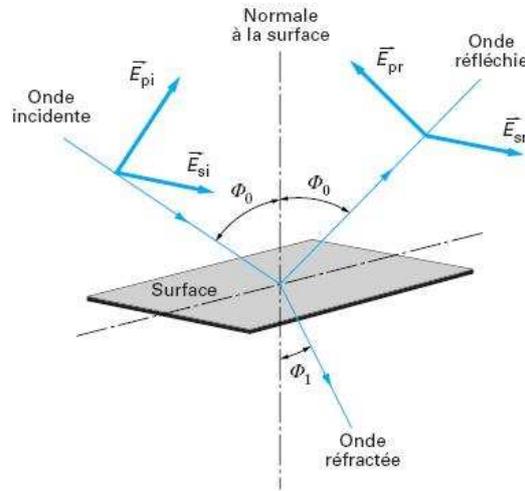


Figure 10: Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon

Après réflexion sur l'échantillon, l'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse que l'on peut caractériser par deux paramètres. L'ellipticité qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe,  $\tan(\Psi)$ , est liée à ce rapport. L'angle de rotation  $\Theta$  entre le grand axe et l'axe de polarisation P,  $\Delta$  est lui aussi lié à ce rapport.

$$\rho = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_{rs} - \delta_{rp})} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \tag{III.5}$$

Avec :  $\tan(\Psi)$  représente le rapport des modules des coefficients de réflexion

$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$  est la différence de phase introduite par la réflexion

$\Psi$  et  $\Delta$  sont des angles que l'on peut mesurer de façon indépendante, c'est une mesure absolue qui ne nécessite aucune référence. Les mesures sont effectuées entre 380 et 2400 nm avec un pas de 5 nm.

Ces mesures d'ellipsométrie permettent de remonter aux valeurs précises de l'épaisseur  $e$ , du gap optique  $E_{opt}$  et de l'indice de réfraction  $n$  de la couche mince par l'intermédiaire d'un modèle pour la simulation des indices adapté aux couches de chalcogénures.

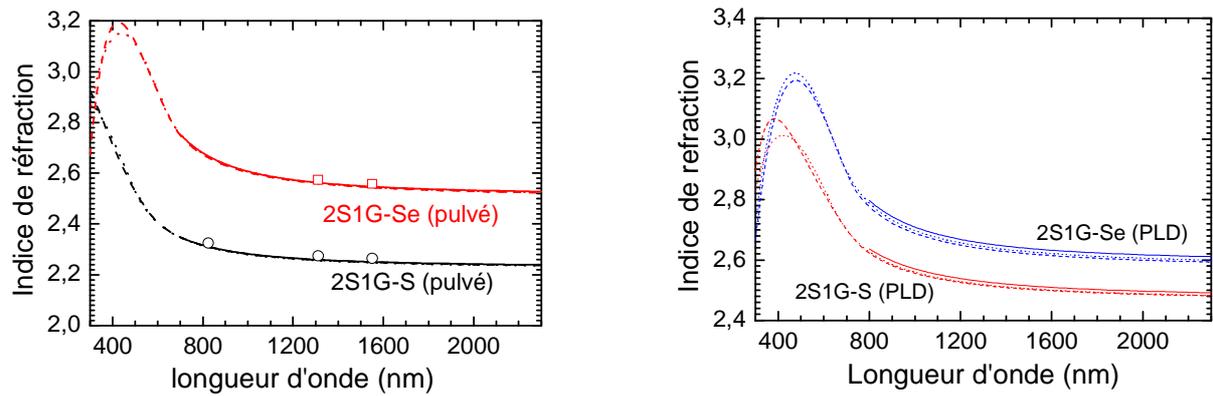


Figure 11 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les couches 2S1G (sulfure) et 2S1G-Se (sélénure) déposées par pulvérisation (à gauche,  $e = 1,5 \mu\text{m}$ ) et par PLD (à droite,  $e = 1,7 \mu\text{m}$ )

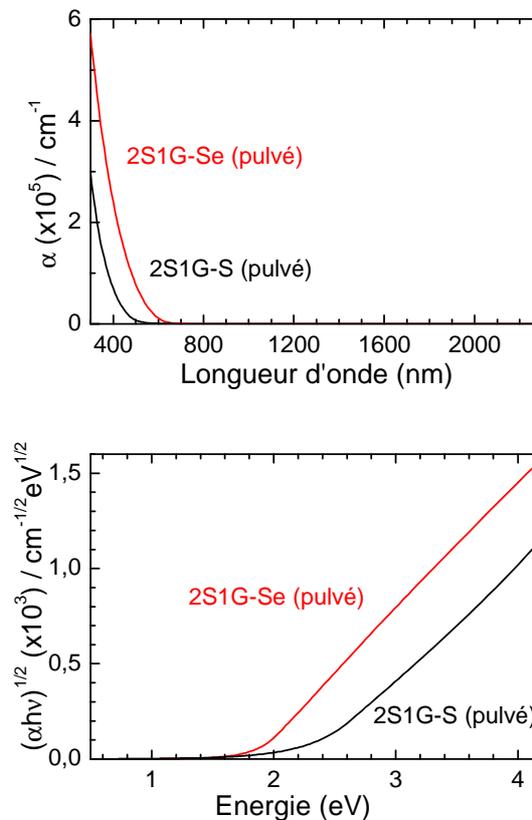


Figure 12 : Absorption  $\alpha$  (en haut) et band gap optique  $E_{\text{opt}}$  (en bas) des couches déposées 2S1G et 2S1G-Se déposées par pulvérisation cathodique ( $e = 1,5 \mu\text{m}$ )

En ce qui concerne les indices de réfraction, on observe que les valeurs mesurées par le Metricon et par ellipsométrie des couches déposées par pulvérisation cathodique sont relativement proches. A titre d'exemples, pour la couche sulfure, à 1311 nm, l'indice de réfraction est égal à 2,274 au Metricon et 2,256 à l'ellipsomètre.

Par ailleurs, ces mesures ont mis en évidence que les indices de réfraction des couches déposées par PLD sont nettement supérieures à ceux obtenus par pulvérisation cathodique. Ce comportement a déjà été observé [38, 39] et peut s'expliquer par l'importante énergie cinétique véhiculée par les particules de plasma, causée par une énergie excessive des impulsions laser utilisées en PLD. Ce phénomène peut

provoquer une densification de la structure des films, une déficience en chalcogène des films par rapport à la cible, la présence de liaisons homopolaires expliquant l'augmentation des indices de réfraction.

### 3.4. Caractérisation structurale

La spectroscopie de diffusion Raman permet de caractériser la structure locale des verres et ainsi de pouvoir interpréter l'évolution des différentes propriétés physiques, thermiques et optiques, c'est pourquoi nous avons décidé d'étudier l'organisation structurale de nos verres par cette technique.

La spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique de la lumière par les molécules. Lorsqu'un faisceau lumineux, d'énergie  $h\nu_0$ , interagit avec une molécule, le cas le plus probable est la diffusion élastique de la lumière par cette dernière, c'est la diffusion Rayleigh. La molécule réémet alors le quantum d'énergie  $h\nu_0$ . Un autre phénomène, moins probable, est la diffusion inélastique de la lumière par la molécule, c'est la diffusion Raman. A température ambiante, les molécules sont majoritairement dans un état vibrationnel fondamental. De par la diffusion inélastique de la lumière, elles se retrouvent dans un état excité, le quantum d'énergie réémis est  $h\nu_R^- = h\nu_0 - h\nu_S$ ,  $\nu_S$  étant l'énergie d'excitation vibrationnelle de la molécule. Selon Boltzmann, une faible proportion des molécules se trouve déjà dans l'état excité à température ambiante, le quantum d'énergie réémis devient  $h\nu_R^+ = h\nu_0 + h\nu_S$ . L'échantillon soumis à une lumière de fréquence  $\nu_0$  émet une forte bande Rayleigh à la fréquence de la radiation excitatrice et de petites raies à des fréquences décalées de  $\nu_S$  par des quantum d'énergie, c'est le spectre Raman décrit par la Figure 13.

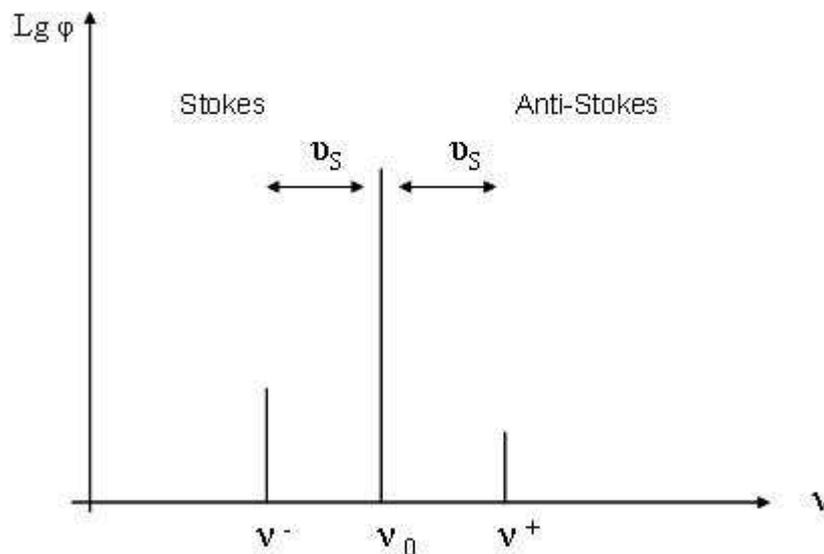


Figure 13 : Schématisation d'un spectre Raman, mettant en évidence la raie Rayleigh ( $\nu_0$ ) et les deux raies Raman ( $\nu_R^-$  et  $\nu_R^+$ ).

Dans le cas des verres  $\text{GeS}_2$ , l'unité structurale de base est le tétraèdre  $[\text{GeS}_4]$  connecté par un atome de soufre pour créer un réseau tridimensionnel. Les verres déficitaires en soufre sont partiellement connectés par des liaisons Ge-Ge tandis que les verres présentant un excès de soufre sont connectés par des courtes chaînes de 2 ou 4 Soufre. Dans le cas d'un fort excès de soufre, l'ensemble forme des anneaux de soufre  $\text{S}_8$ . Il existe quatre modes de vibrations bien distincts des tétraèdres, donnant naissance en Raman, à

quatre bandes en accord avec la prédiction associées à un modèle moléculaire[40, 41]. L'absorption fondamentale du réseau est centrée sur  $340\text{ cm}^{-1}$ . Ce mode appelé  $\nu_1$ , prépondérant en Raman, correspond à une vibration d'élongation symétrique des tétraèdres  $\text{GeS}_4$ . Les liaisons dans les tétraèdres  $[\text{GeS}_{4/2}]$  sont également soumises à des vibrations de déformation symétrique ( $\nu_2 = 114\text{ cm}^{-1}$ ), d'élongation antisymétrique ( $\nu_3 = 390\text{ cm}^{-1}$ ) et de déformation antisymétrique ( $\nu_4 = 149\text{ cm}^{-1}$ )[40]. La figure 14 montre les différents modes de vibration des tétraèdres  $[\text{MS}_4]$ [42].

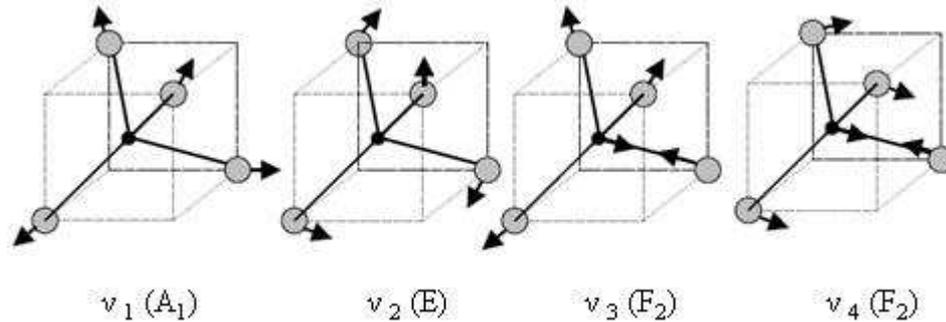


Figure 14: Modes de vibration dans les tétraèdres  $\text{GeS}_4$  isolés

Il existe également une bande autour de  $250\text{-}260\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée d'après Lucovsky *et al* [40] à la vibration d'élongation de liaisons Ge-Ge provenant de la formation d'unités  $\text{GeS}_{6/2}$ . [43]

Les spectres Raman présentés sur la figure 15 ont été enregistrés avec un micro-spectromètre de diffusion Raman confocal, grâce à une collaboration avec Alain Moréac du laboratoire IPR de l'Université de Rennes 1 (Plateforme ONIS). La source excitatrice est issue d'un laser titane: saphir émettant à  $730\text{ nm}$  de puissance en sortie laser de  $300/400\text{ mW}$  dont l'intensité sur les films est réduite grâce à l'utilisation de filtres.

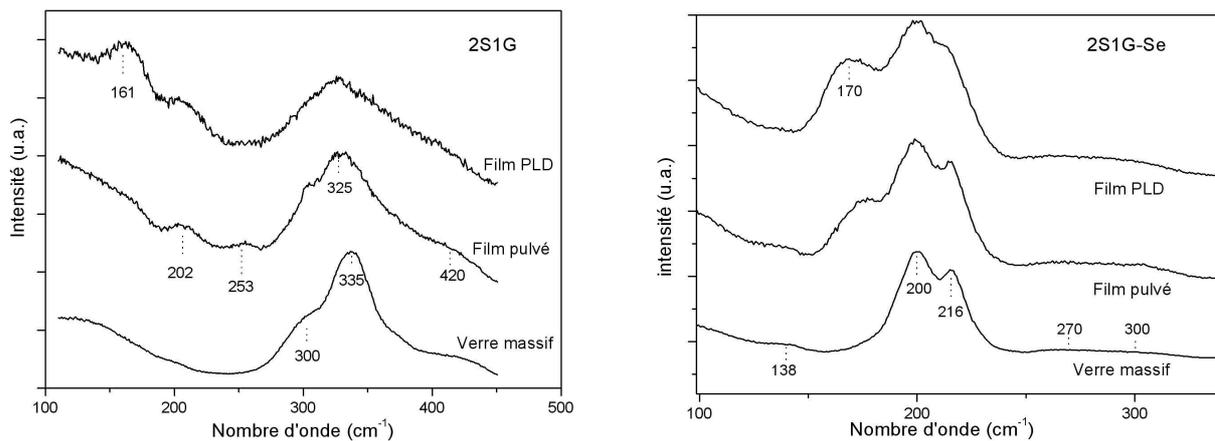


Figure 15 : Spectres Raman du verre 2S1G, 2S1G-Se et les films déposés par pulvérisation et PLD.

Les spectres Raman des couches minces sont, quelque soit la composition chimique, semblables à ceux du verre, avec tout de même des différences plus marquées pour les couches déposées par PLD.

Pour le 2S1G (soufre), le déplacement du maximum de la bande dominante sur le spectre vers des énergies plus faibles (de  $335$  à  $325\text{ cm}^{-1}$ ) peut s'expliquer par des vibrateurs influencés par un

environnement à moyenne distance légèrement différent entre le verre massif et les couches minces. Cette bande principale présente également un élargissement de  $260\text{ cm}^{-1}$  à  $420\text{ cm}^{-1}$ , clairement marqué dans le cas des films PLD, correspondant au chevauchement des principaux modes de vibration associés à  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Les films ayant une déficience en soufre, présentent un spectre possédant des bandes de vibration dans la région  $150\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est également très prononcé pour les dépôts par PLD. L'origine de ces bandes est la formation de liaisons homopolaires Ge-Ge ou Sb-Sb[44]. Par exemple pour les couches PLD, la bande située à  $161\text{ cm}^{-1}$  peut être reliée à la vibration homopolaire Sb-Sb [40]. Ce résultat confirme les analyses EDS ainsi que les calculs de R et de m précédemment exposés. (cf paragraphe 3.1)

La bande de vibration située à  $202\text{ cm}^{-1}$  est associée à la vibration de liaisons entre deux éléments dissimilaires tels que Sb-Ge.

On retrouve dans les analyses Raman de films  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , deux bandes (une faible à  $170\text{ cm}^{-1}$  et une forte à  $290\text{ cm}^{-1}$ ) liées aux modes de vibration d'élongation symétrique de pyramides [ $\text{SbS}_3/2$ ] et aux vibrations des liaisons Sb-Sb dans les unités structurales  $\text{S}_2\text{Sb-SbS}_2$  [45]. On peut donc penser que l'épaule à  $300\text{ cm}^{-1}$  présent sur les spectres de la cible 2S1G (soufre) et de la couche déposée par pulvérisation est certainement lié aux vibrations d'élongations symétriques des pyramides [ $\text{SbS}_3/2$ ].

On en conclut que pour les couches déposées par pulvérisation, il n'y a pas de changement notable au point de vue de la microstructure. Par contre, pour les couches PLD, la perte plus grande en soufre lors du dépôt induit une modification de la microstructure, avec notamment l'augmentation du nombre de liaisons homopolaires Sb-Sb.

Pour le verre 2S1G-Se, la bande principale, située à  $200\text{ cm}^{-1}$ , peut être attribuée au mode de vibration  $\nu_1$  de tétraèdres [ $\text{GeSe}_4/2$ ] liés par les sommets et s'accompagne d'un « pic compagnon » à  $216\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au mode de vibration de tétraèdres [ $\text{GeSe}_4/2$ ] ayant une arrête commune.[46]

La bande large à  $265\text{ cm}^{-1}$  est associée au mode de vibration des liaisons Se-Se présentes dans la cible. L'élargissement de cette bande provient de la grande disparité des modes de vibration Se-Se suivant les angles de liaison, les longueurs et/ou les distorsions présents dans l'état amorphe. On notera également une contribution des modes de vibrations des liaisons Ge-Ge qui présentent une bande à  $270\text{ cm}^{-1}$ [46]. Ces liaisons Ge-Ge s'accompagnent également d'un épaulement à  $170\text{ cm}^{-1}$  auquel contribuent les modes de vibration d'élongation des liaisons Ge-Ge au sein d'unités structurales telles que [ $\text{Ge}_2\text{Se}_6/2$ ][47]

De plus, une bande située à  $138\text{ cm}^{-1}$  apparaît sur les spectres Raman des films PLD et correspond à la présence de liaisons Sb-Sb dans les unités structurales  $\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$ [40]. Enfin, la bande située à  $300\text{ cm}^{-1}$  est reliée aux modes de vibration asymétrique des tétraèdres  $\text{GeSe}_4$ . [46, 47]

Une nouvelle fois encore, ce sont les films PLD qui subissent le plus de modification au niveau de leur microstructure avec une diminution du nombre de liaisons Se-Se et une augmentation des liaisons M-M (avec  $M = \text{Ge}$  et  $\text{Sb}$ ) et Sb-Se.

### 3.5. Bilan sur les couches minces

Deux compositions vitreuses ont été déposées selon deux méthodes de dépôt pour comparer les propriétés physico-chimiques des couches minces obtenues. Il a ainsi été montré qu'à ce stade de l'étude, les

couches minces 2S1G sulfure présentent les meilleures propriétés pour le développement d'un micro-capteur optique en verres de chalcogénures. La suite de cette étude est détaillée dans le chapitre suivant.

#### 4. Des fibres optiques pour l'infrarouge

La fabrication de fibres optiques en verres de chalcogénures permettant de guider et de transporter la lumière infrarouge est une opération complexe. Elle s'effectue en plusieurs étapes, dont la première est la fabrication d'une préforme, résultat des différentes synthèses décrites au chapitre 1.

Les verres au sélénium  $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$  (TAS),  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$  (AsSe) et  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$  ( $\text{GeSe}_4$ ) ont alors été choisis pour l'élaboration de fibres optiques monoindices et microstructurées pour la détection du  $\text{CO}_2$  par spectroscopie infrarouge. (cf. chapitre 4)

Selon le type de fibre à fabriquer, la préparation de la préforme est plus ou moins complexe. Les préformes de fibres monoindices sont les plus simples à préparer puisqu'il s'agit de barreaux de verre monolithiques. En revanche, les fibres microstructurées nécessitent une préparation complexe de la préforme, avant de procéder au fibrage.

##### 4.1. Fibrage de la préforme

Quelque soit le type de préforme, l'élaboration des fibres optiques s'effectue grâce à une tour de fibrage, décrite figure 16, entièrement conçue au laboratoire.

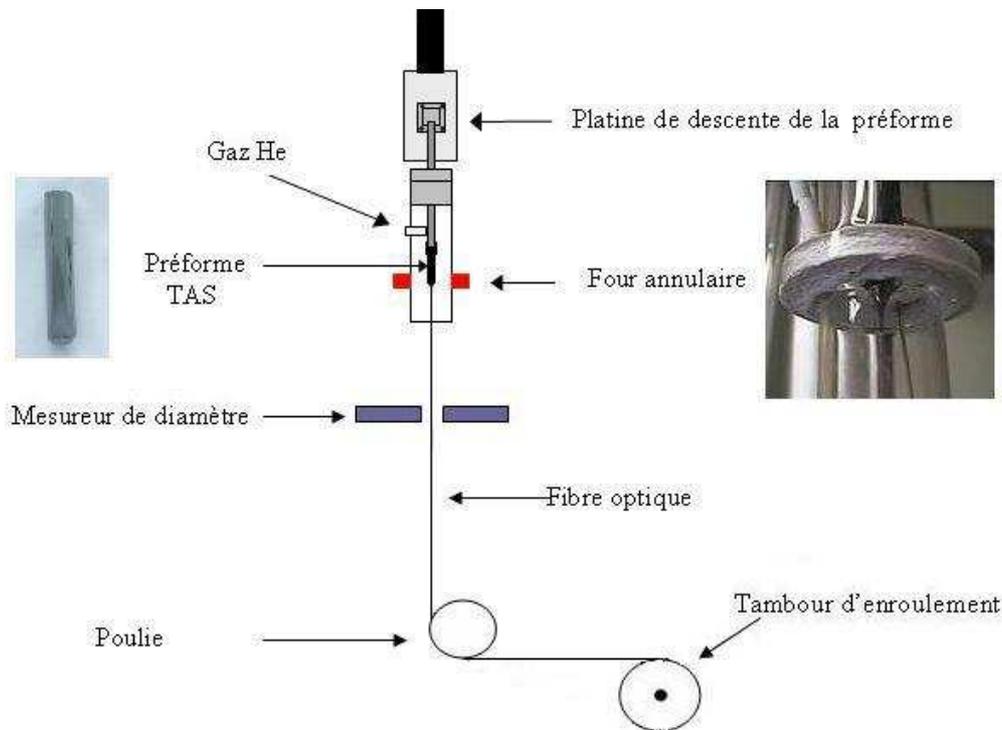


Figure 16 : Schéma de la tour de fibrage de l'équipe « Verres et Céramiques »

La technique de fibrage consiste à étirer la préforme par chauffage au dessus de la température de transition vitreuse afin de former une fibre.

La préforme est maintenue verticalement dans l'enceinte de fibrage à l'aide d'une pince. Sa position est ajustée de manière à ce que son extrémité inférieure se trouve au centre du four annulaire. L'enceinte de fibrage est balayée pendant plusieurs heures avant le chauffage par un flux d'hélium (3L/min), afin d'éliminer les traces d'humidité dans l'enceinte et en surface de préforme. Le flux d'hélium est maintenu durant toute la mise en forme pour éviter l'oxydation du verre en surface. La conductivité thermique du flux gazeux permet de maintenir une température homogène au niveau du four annulaire. L'extrémité de la préforme est chauffée lentement (10°C/min) jusqu'à la température de fibrage.

Après quelques minutes, le verre se ramollit et une goutte de verre se forme à l'extrémité de la préforme. Sous l'effet de la gravité, la goutte tombe, amorce le fibrage entraînant avec elle un fil de verre que l'on fixe sur le tambour d'enroulement.

Le diamètre de la fibre ( $\varnothing_f$ ) est lié au diamètre de la préforme ( $\varnothing_p$ ) par la relation suivante :

$$\varnothing_p^2 \cdot v_p = \varnothing_f^2 \cdot v_f \quad (\text{III.6})$$

Dans cette équation,  $v_p$  est la vitesse de descente préforme et  $v_f$  est la vitesse d'enroulement de la fibre sur le tambour. Le diamètre de la fibre est alors contrôlé par deux paramètres :

- la descente de la préforme : en augmentant la vitesse de la descente dans le four, on augmente l'apport de matière dans le four et donc le diamètre de la fibre
- la vitesse d'enroulement du tambour : en augmentant la vitesse de rotation du tambour, on diminue le diamètre de la fibre.

Le diamètre choisi pour les fibres monoindices est de l'ordre de 400  $\mu\text{m}$ . Les paramètres de fibrage pour les différents verres sont regroupés dans le tableau 6 suivant.

	<b>TAS</b>	<b>AsSe</b>	<b>GeSe<sub>4</sub></b>
Débit du gaz d'hélium	2,5 L/min	2,5 L/min	2,5 L/min
Diamètre de la préforme	10 ou 12 mm	10 ou 12 mm	10 ou 12 mm
Longueur de la préforme	10 cm	10 cm	10 cm
Diamètre de la fibre	400 $\mu\text{m}$	400 $\mu\text{m}$	400 $\mu\text{m}$
Température de fibrage	280°C	340 °C	380°C
Tension	10-20 g	10-20 g	10-20 g
Vitesse de descente préforme	2 mm/min	2 mm/min	2 mm/min
Vitesse de tambour	1,76 mm/min	1,76 mm/min	1,76 mm/min

**Tableau 6 : paramètres de fibrage des fibres monoindices des verres TAS, AsSe et GeSe<sub>4</sub>**

#### 4.2. Des fibres effilées

Des études antérieures ont montré que le fait de réduire le diamètre d'une fibre augmentait la sensibilité de la détection. Néanmoins, ces études portaient sur la détection dans des liquides ou tissus biologiques. Nous avons donc transposé cette particularité à la détection du dioxyde de carbone.

Ces fibres présentent une zone d'une dizaine de centimètres dont le diamètre est réduit à environ 100  $\mu\text{m}$  par une accélération brutale de la vitesse de rotation du tambour lors du fibrage. Les fibres ainsi effilées présentent un profil de diamètre de 400-100-400  $\mu\text{m}$ .

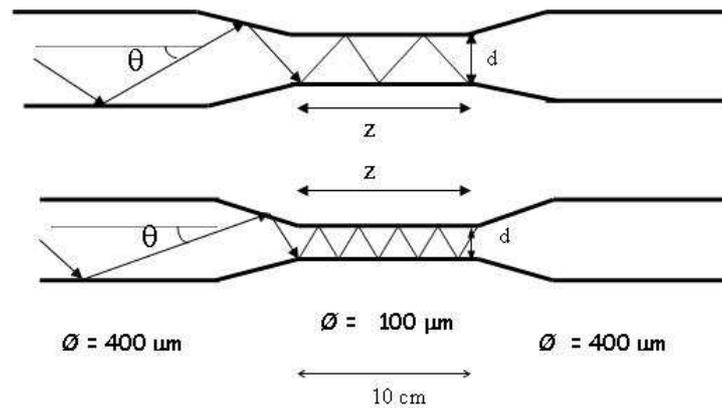


Figure 17 : Effet de la réduction du diamètre de la fibre dans la zone effilée sur la propagation du signal lumineux.

Dans cette configuration, le nombre de réflexion  $N$  à l'intérieur de la fibre augmente quand le diamètre  $d$  de la fibre diminue, selon la relation suivante :

$$N = z \frac{\tan(90 - \theta)}{d} \quad (\text{III.7})$$

Avec  $\theta$  : angle d'incidence  
 $z$  : longueur de zones effilées  
 $d$  : diamètre de la fibre

En conclusion, la diminution du diamètre de la fibre augmente le nombre de réflexions et par là même la sensibilité du capteur chimique.

Par contre, l'intensité lumineuse dans la fibre est proportionnelle au carré de son diamètre d'où la nécessité, pour les parties de la fibre servant de guide d'onde et non de capteur, d'acquérir un diamètre suffisant pour assurer un bon rapport signal/bruit.

Pour maximiser l'efficacité de la fibre en tant que guide d'onde et capteur, nous utiliserons donc, dans la plupart de nos expérimentations, une fibre de diamètre alterné 400-100-400  $\mu\text{m}$  comme le représente la figure 18 où la zone effilée servira de senseur, en contact avec le dioxyde de carbone.

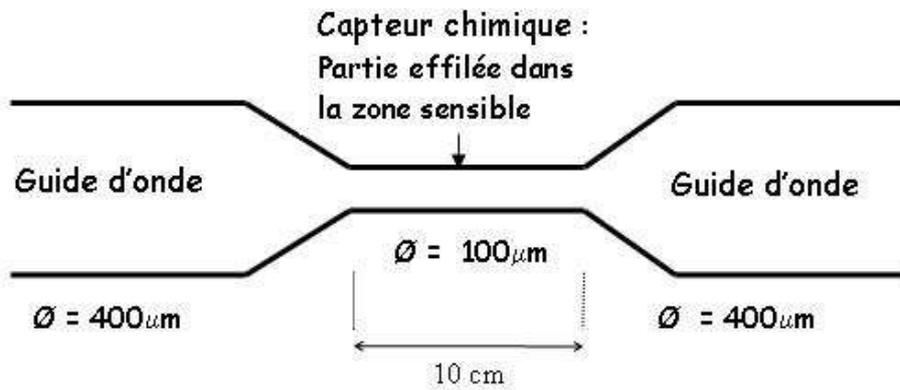


Figure 18 : Configuration du capteur utilisant une fibre effilée.

### 4.3. Mesure d'atténuation

#### 4.3.1. Méthode de mesure

Plusieurs paramètres contribuent aux pertes d'énergie lumineuse dans une fibre. Les phénomènes à l'origine des pertes optiques sont la diffusion et l'absorption. L'atténuation du signal dans une fibre peut être évaluée par la méthode du "cut-back" :

- Un signal lumineux est injecté à l'entrée de la fibre d'une longueur  $L_1$ . Les paramètres d'injection sont optimisés pour que l'intensité de l'onde transmise par la fibre soit maximale et le spectre de transmission  $I_1(\lambda)$  est enregistré.
- L'extrémité de la fibre correspondant à la sortie du signal lumineux est ensuite coupée (les conditions d'injections sont ainsi conservées), et, un nouveau spectre de transmission  $I_2(\lambda)$  pour une longueur de fibre  $L_2$  plus courte est enregistré.

À partir de ces enregistrements et de l'équation (III.8), on exprime l'atténuation  $\alpha$  (en dB/m) de la fibre en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

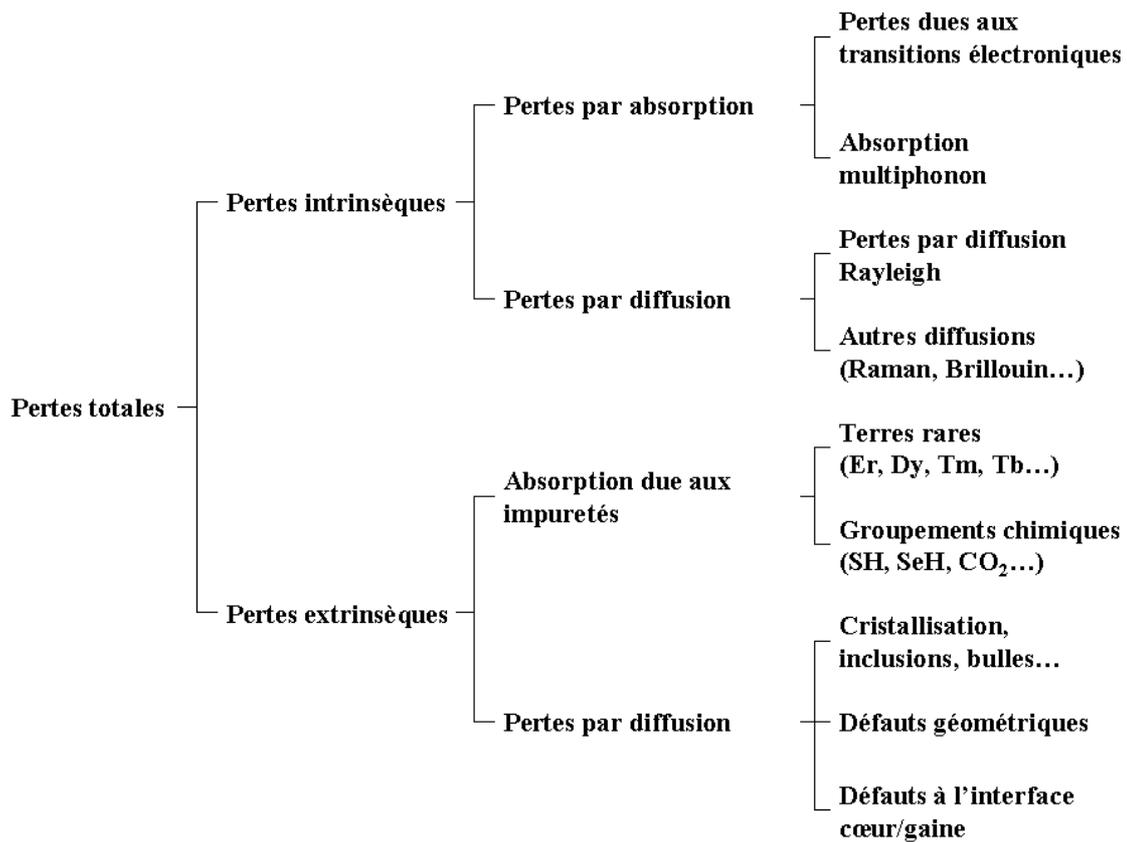
$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_1 - L_2} \text{Log}_{10} \frac{I_2(\lambda)}{I_1(\lambda)} \quad (\text{III.8})$$

Les spectres d'atténuation ont tous été réalisés avec un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier (Bruker, Vector 22).

#### 4.3.2. Origine des pertes optiques

Selon qu'elles soient inhérentes au matériau constitutif de la fibre ou dues à la présence de défauts, les pertes par transmission (Figure 19) sont classées dans deux catégories :

- les pertes intrinsèques qui comprennent les pertes par absorption et par diffusion,
- les pertes extrinsèques qui comprennent les pertes par absorption dues aux impuretés et les pertes par diffusion dues aux imperfections structurales.



**Figure 19 : Pertes optiques dans les fibres verres de chalcogénures.**

Parmi les pertes optiques les plus importantes, on distingue particulièrement les pertes par diffusion intrinsèque, par diffusion extrinsèque et par absorption dues aux impuretés.

Les pertes intrinsèques par diffusion Rayleigh sont dues aux fluctuations locales de l'indice de réfraction qui diffuse la lumière dans toutes les directions. Elles sont d'autant plus importantes que la longueur d'onde est courte, et sont proportionnelles à  $1/\lambda^4$ . Ceci explique pourquoi les communications optiques se font dans l'infrarouge. Ce type de diffusion étant intrinsèque, il détermine la limite ultime de pertes atteignable dans une fibre.

La diffusion extrinsèque est associée à des centres diffusants discrets comme des particules ou des cristallites. Les défauts occasionnent des changements ponctuels de l'indice de réfraction et créent de la diffusion. Les pertes par diffusion dépendent de la longueur d'onde du faisceau diffusé et de la taille des centres diffusants. La présence de particules de tailles de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente crée de la diffusion Mie [48] qui varie en  $1/\lambda^2$ . Si les particules sont plus grosses (bulles de gaz ou cristallites), la diffusion est indépendante de la longueur d'onde.

Les pertes par absorption dues aux impuretés, abordées au chapitre 1, peuvent être importantes à certaines longueurs d'onde. Dans le moyen infrarouge, ces bandes d'absorption sont principalement attribuées aux vibrations des liaisons d'entités chimiques de type O-H, S-H, Se-H, CO<sub>2</sub>, C-S ou H<sub>2</sub>O.

Dans le cas des verres de chalcogénures, les pertes extrinsèques sont prédominantes et la synthèse des préformes nécessite donc d'être réalisée avec soin et avec des produits de départ de grande pureté.

### 4.3.3. Spectre d'atténuation du $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ (TAS)

L'atténuation du TAS, dont la synthèse a été décrite dans le chapitre précédent, est donnée par la figure 20. La mesure a été réalisée à partir d'une fibre de 400  $\mu\text{m}$  et une différence de longueur d'un mètre environ.

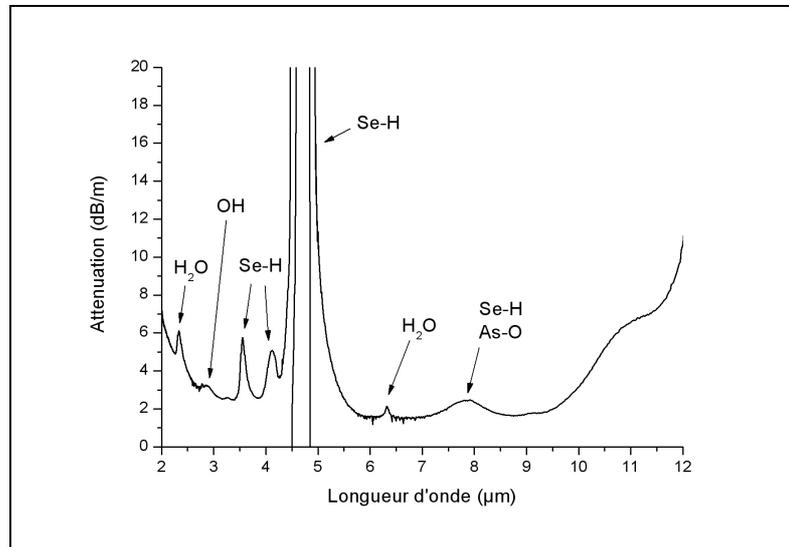


Figure 20 : Spectre d'atténuation de la fibre monoindice TAS

Le spectre montre que la fenêtre de transmission s'étend entre 2,5  $\mu\text{m}$  et 11  $\mu\text{m}$ . L'observation du spectre indique la présence de bandes d'absorption dues à la présence d'impuretés dans le verre malgré le soin apporté à la synthèse de la préforme.

Les bandes correspondent à la liaison Se-H, la plus intense, située à 4,5  $\mu\text{m}$ , due à l'allongement fondamentale de la liaison et les plus faibles absorptions à 3,5 et 4,1  $\mu\text{m}$  correspondent à des combinaisons relatives aux vibrations Se-H [49].

L'atténuation autour de 4,3  $\mu\text{m}$  est proche des 4 dB/m, ce qui est trop élevé pour envisager d'utiliser cette fibre pour la détection du dioxyde de carbone.

Il est donc nécessaire de purifier plus efficacement les verres de chalcogénures, notamment pour la bande Se-H qui est l'impureté la plus gênante avec une absorption forte à 4,5  $\mu\text{m}$ .

### 4.3.4. Spectre d'atténuation du $GeSe_4$

Sur la figure 21, on constate que l'atténuation du verre  $GeSe_4$  est plus faible que pour le verre TAS. Certes, il réside toujours la bande Se-H à 4,5  $\mu\text{m}$ , mais cette dernière est beaucoup plus faible (de l'ordre de 6 dB).

La fenêtre de transparence optique s'étend ici de 1,5 à 9  $\mu\text{m}$  avec une atténuation autour de 4,3  $\mu\text{m}$  inférieure à 0,5 dB/m.

Cette valeur relativement faible va permettre de faire les premiers essais de détection  $\text{CO}_2$  par spectroscopie infrarouge basée sur la transmission du signal infrarouge d'une fibre à une autre. (cf. chapitre 4)

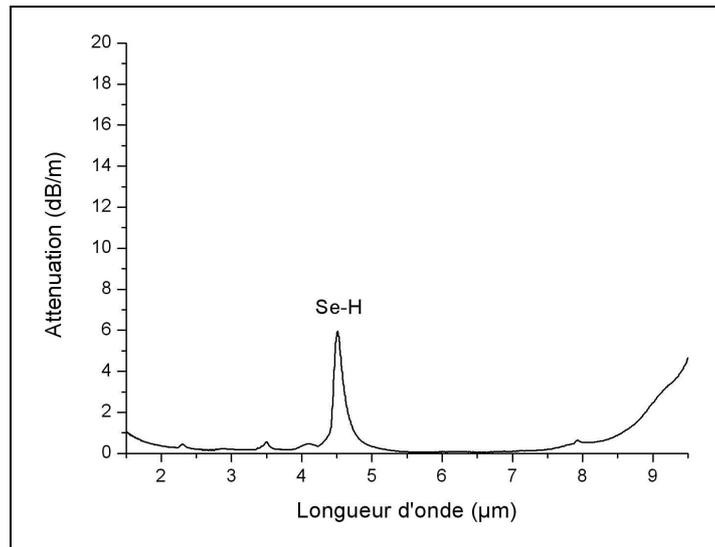


Figure 21 : Spectre d'atténuation de la fibre monoinde  $\text{GeSe}_4$

Ces faibles pertes s'expliquent par le procédé de synthèse qui amène à une purification poussée du sélénium. En effet, lors de la synthèse, le sélénium subit un reflux et deux distillations dynamiques qui ont pour but d'éliminer les espèces réfractaires comme le carbone mais également les espèces volatiles. Ceci explique donc la faible teneur en Se-H dans le verre ainsi que le fond continu très bas. A noter qu'atteindre de telles valeurs est un véritable challenge. [50]

#### 4.4. Purification des préformes

Tout au long de ces travaux de thèse, un soin particulier a été apporté à l'élaboration de fibres optiques ayant les meilleures caractéristiques pour être utilisées pour la détection du  $\text{CO}_2$ . Un effort particulier a ainsi été porté pour diminuer la bande d'absorption Se-H.

##### 4.4.1. Purification du verre TAS

Pour atteindre des atténuations suffisamment faibles pour permettre la détection du dioxyde de carbone, une nouvelle étape de purification a été appliquée au verre TAS.

Le nouveau procédé de synthèse est divisé en deux étapes.

La première consiste tout d'abord à faire réagir les éléments constituant le verre avec des agents chimiques tels que l'aluminium et le  $\text{TeCl}_4$ . L'aluminium va servir de capteur d'oxygène pour former de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) alors que le  $\text{TeCl}_4$  réagit avec les hydrogènes pour former du HCl [51-54].

La dernière étape est composée d'une distillation dynamique puis d'une distillation statique du verre contenant les impuretés afin d'éliminer les espèces volatiles et réfractaires précédemment formées.

La nouvelle préforme est alors fibrée selon le même protocole de fibrage que précédemment. La figure 22 présente alors le spectre d'atténuation obtenu pour la fibre TAS purifiée d'un diamètre de 400  $\mu\text{m}$ .

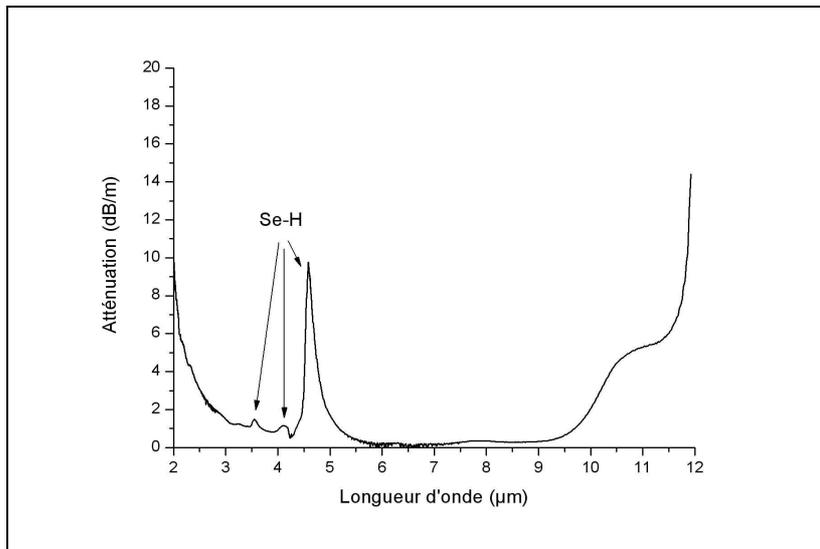


Figure 22 : Spectre d'atténuation de la fibre TAS purifiée

La fenêtre de transparence s'étend toujours de 2,5 à 11  $\mu\text{m}$  environ. Par contre le fond continu et la bande Se-H ont très fortement diminué.

L'atténuation, aux environs de 4,3  $\mu\text{m}$ , est inférieure à 1dB/m, ce qui va permettre de réaliser des essais de détection de dioxyde de carbone.

Des zones effilées ont donc été réalisées pour entreprendre des essais de détection par la technique FEWS (Fiber Evanescent Wave Spectroscopy), dont les principaux résultats sont donnés dans le chapitre 4.

#### 4.4.2. Purification du verre $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$

Pour ce verre, l'objectif était de pousser au maximum la purification pour avoir le fond continu le plus bas possible aux environs de 4,3  $\mu\text{m}$ , zone d'absorption du dioxyde de carbone.

La purification a donc été essentiellement portée sur la réduction de la bande Se-H.

Pour cela, seul le  $\text{TeCl}_4$  est ajouté au sélénium et arsenic dans le tube de départ.

La suite du procédé est similaire à celui appliqué au verre TAS avec successivement une distillation dynamique puis statique pour éliminer les impuretés.

Le spectre d'atténuation de la fibre AsSe ainsi préparée est donné par la figure 23.

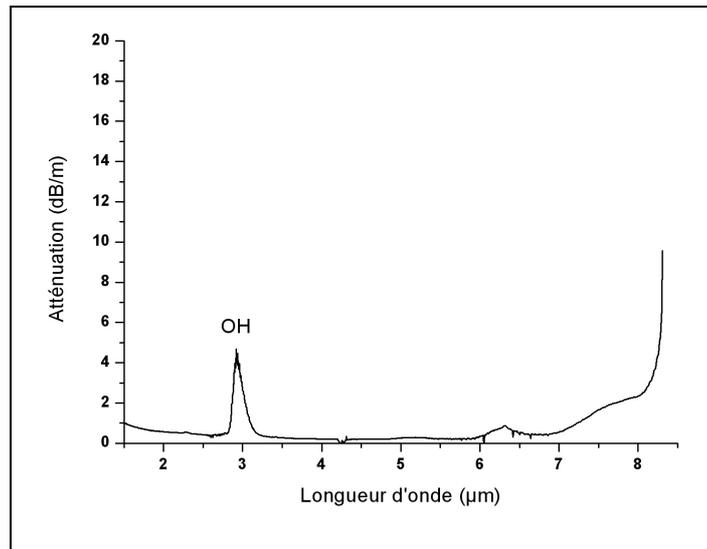


Figure 23 : Spectre d'atténuation de la fibre AsSe purifiée

On remarque tout de suite que la bande d'absorption due au groupement Se-H est absente, ce qui est un excellent résultat pour une utilisation de cette fibre pour la détection du dioxyde de carbone.

Seule l'absorption des groupes OH est visible ici mais n'est en aucun cas gênante pour la détection du CO<sub>2</sub>.

Cette fibre a été utilisée pour les essais de détection CO<sub>2</sub> réalisés en milieu naturel.

#### 4.5. Fibres microstructurées

Un nouveau type de fibre innovante est développé depuis quelques années au sein de l'équipe Verres et Céramiques. Il s'agit des fibres microstructurées. [55]

Ces fibres ont été réalisées en collaboration avec Laurent Brilland, Patrick Houizot, Quentin Coulombier et Johann Troles de l'équipe Verres et Céramiques.

Les fibres microstructurées, constituées d'un arrangement périodique de tubes d'air parallèles à l'axe de propagation de l'onde optique, ont connu un développement très récent et commencent à être commercialisées sous forme de prototype. Elles offrent une panoplie d'applications très importante:

- les fibres « creuses » promettant des pertes de transmission très faibles,
- les fibres à petit cœur dont les non-linéarités induisent des fonctionnalités nouvelles de traitement du signal tout-optique,
- les fibres monomodes à cœur large transportant des puissances extrêmement élevées.

Les domaines d'applications de ces nouvelles fibres recouvrent de nombreux usages et services : capteur pour environnement, instrument embarqué pour le test ou pour l'éclairage dans les véhicules, transport de puissance pour la médecine, et bien sûr réseaux haut débit de télécommunications.

Elles demandent également un long travail de préparation de la préforme avant l'étape du fibrage.

La technique employée est celle de l'assemblage-étirage (« Stack and Draw ») qui consiste à étirer à haute température un arrangement de capillaires et de tubes de verres. Ce procédé est décrit en détails dans les prochains paragraphes.

Ces fibres ont été étudiées lors de cette thèse car elles doivent présenter une interaction plus forte avec le dioxyde de carbone. En effet, l'objectif est de remplir de gaz l'ensemble des cavités composant la microstructure. Ainsi, avec une technique basée également sur le FEWS où la fibre sert à la fois à transmettre la lumière et à sonder le milieu environnant, les fibres microstructurées devraient avoir une interaction lumière/gaz maximisée et donc une sensibilité plus importante que les fibres monoindices.

#### 4.5.1. Préparation d'un tube de verre

Les capillaires en verre sont réalisés à partir d'un tube qui est étiré sur une tour de fibrage. La formation d'un tube en verre peut être faite selon différentes techniques : le perçage, l'extrusion ou le rotational casting. C'est cette dernière qui est utilisée au laboratoire, cette technique consiste à centrifuger le verre. (Figure 24)

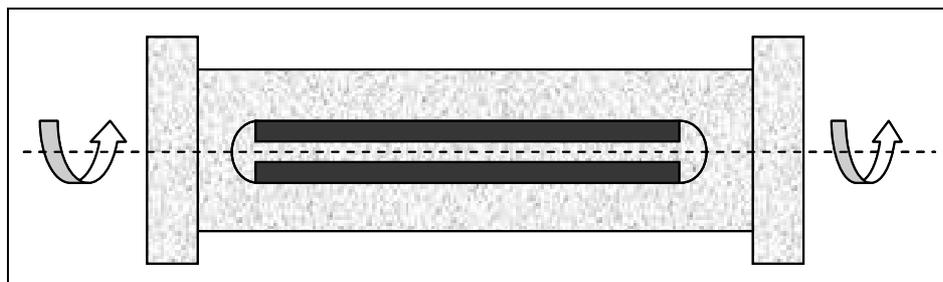


Figure 24 : principe du « rotational casting »

Le verre contenu dans une ampoule en silice scellée sous vide est inséré dans un moule en acier inoxydable (Inconel), puis il est porté à une température à laquelle il est très peu visqueux (typiquement 550 °C pour le  $\text{GeSe}_4$  et 500°C pour le verre  $\text{AsSe}$ ). La centrifugation se fait sur un tour présenté sur la figure 25 (à gauche) à une vitesse de rotation de 3000 rpm. Cette opération a lieu à l'extérieur du four, à température ambiante. Le verre se refroidit progressivement et se fige sur les parois de la silice en formant un tube (à droite sur la figure 25) qui sera recuit pour dissiper les contraintes.



Figure 25 : À gauche, dispositif de « rotational casting » et à droite, tube de verre AsSe

Les dimensions du tube dépendent du volume de l'ampoule de silice et de la masse de verre. Pour des dimensions fixées et une masse volumique du verre connue, on calcule la masse de verre nécessaire par la relation :

$$m_{\text{verre}} = \pi.l.\rho.\left[\left(\frac{\phi_{\text{ext}}}{2}\right)^2 - \left(\frac{\phi_{\text{int}}}{2}\right)^2\right] \quad (\text{III.9})$$

$l$  : longueur du tube en cm

$\rho$  : masse volumique du verre en g.cm<sup>3</sup>

$\phi_{\text{ext}}$  : diamètre extérieur du tube en cm

$\phi_{\text{int}}$  : diamètre intérieur du tube en cm

#### 4.5.2. Empilement des capillaires

L'empilement classique est la configuration triangulaire. Cette configuration a également été choisie pour les fibres en verre de chalcogénures. L'empilement peut être constitué de plusieurs couronnes de capillaires, sachant que chacune d'entre elles doit contenir un nombre de capillaires multiple de six pour être dans une configuration triangulaire. Après fibrage, les capillaires sont sectionnés en segment d'une longueur comparable à celle du tube manchon qui viendra entourer l'empilement de capillaires. La longueur des capillaires est différente pour chaque couronne. Leur longueur diminue à mesure que l'on s'éloigne du cœur. Cette différence de longueur entre chaque couronne permet de les attacher indépendamment les unes des autres afin de maintenir le stack, pour cela on utilise des rubans de Teflon®. La figure 26 schématise cette procédure. Les capillaires sont empilés selon une symétrie triangulaire (hexagonale) autour du cœur et le stack obtenu est inséré dans le tube manchon.

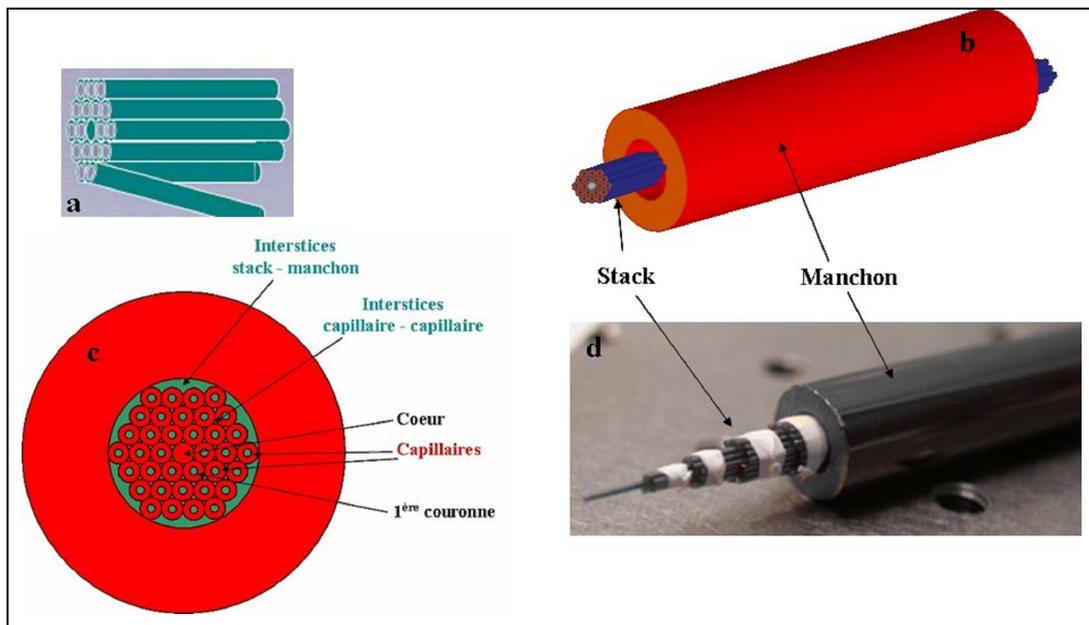


Figure 26 : préparation d'une préforme microstructurée par empilement de capillaires

#### 4.5.3. Exemples de fibres microstructurées

La préforme microstructurée est fibrée à l'aide de la même tour de fibrage que celle utilisée pour les préformes classiques.

Lors du fibrage, une pression est appliquée dans les capillaires pour modifier la géométrie de la microstructure. Ainsi pour une même composition chimique, diverses microstructures ont pu être testées pour la détection du dioxyde de carbone. Ainsi une fibre microstructurée a pu être déclinée selon deux configurations en fonction de la pression appliquée dans les capillaires lors du fibrage. (Figure 27)

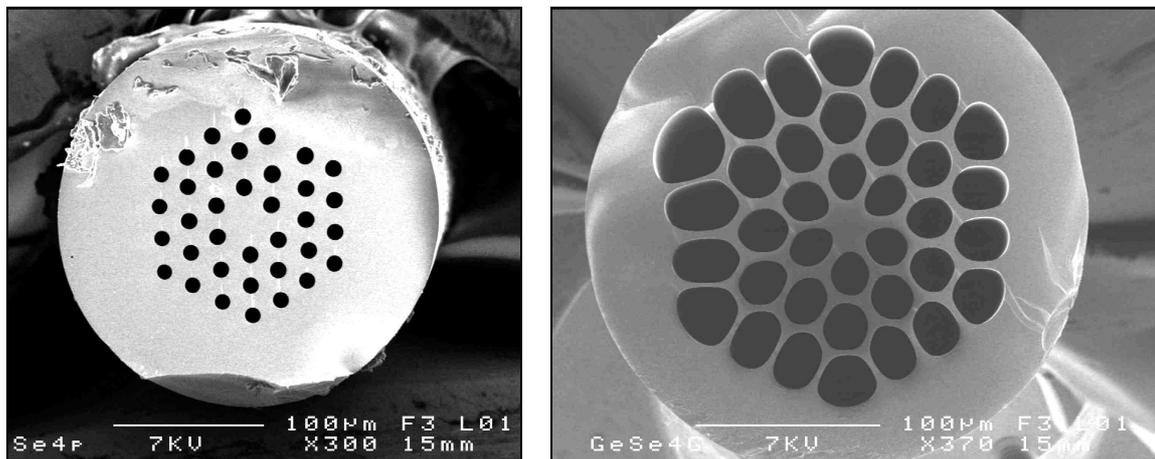


Figure 27 : Images MEB de deux fibres microstructurées provenant du même barreau.

Les résultats obtenus en détection du dioxyde de carbone avec ce nouveau type de fibre sont détaillés dans le chapitre 4.

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, les deux voies envisagées pour la réalisation d'un capteur, à savoir les couches minces et les fibres optiques en verre de chalcogénures, ont été présentées.

La première partie concerne l'étude de faisabilité d'un capteur planaire. Deux matériaux différents (2S1G et 2S1G-Se) ont ainsi été déposés en couches minces selon deux techniques de dépôt et leurs propriétés ont alors été comparées. Le verre au soufre a été choisi pour nous permettre une caractérisation des couches plus aisée dans le proche infrarouge, tandis que le développement de films en verre 2S1G sélénium doit accroître la fenêtre de transmission vers les grandes longueurs d'onde.

Ainsi, les deux matériaux ont été utilisés pour obtenir des guides d'ondes canalisés de type ruban par une technique de gravure physique. On a ainsi démontré que ce sont les guides en verre 2S1G, déposés par pulvérisation cathodique, qui présentent les pertes optiques les plus faibles et semblent, pour le moment, les mieux adaptés pour réaliser un capteur planaire.

La suite de ces travaux sur les avancées obtenues en vue d'une application en tant que capteur est développée dans le chapitre suivant.

En ce qui concerne les fibres optiques, cette voie est déjà plus aboutie puisqu'elle a déjà été utilisée au laboratoire pour la détection d'espèces biochimiques en phase liquide dans de précédents travaux de thèse. Néanmoins, les fibres optiques en verre de chalcogénures n'ont jamais été utilisées pour détecter un gaz. Le choix des matériaux a ici été guidé par la recherche d'un minimum d'atténuation de la fibre optique près de la zone d'absorption du dioxyde de carbone, c'est-à-dire aux environ de 4,3  $\mu\text{m}$ . C'est donc vers les verres au sélénium, dont la principale bande d'impuretés est la bande d'absorption liée au groupement [Se-H] centrée à 4,5  $\mu\text{m}$ , que les recherches ont été menées. Les verres au soufre sont exclus puisque que l'absorption des groupes [S-H] est centrée à 4  $\mu\text{m}$  et empêche toute utilisation pour la détection du  $\text{CO}_2$ .

Un gros effort de purification a donc été entrepris sur les verres au sélénium tout au long de cette thèse pour diminuer cette bande d'absorption. Finalement, c'est le verre  $\text{As}_2\text{Se}_3$  purifié qui offre les meilleurs résultats avec une absence totale de bande Se-H, et donc une fenêtre optique 3-5  $\mu\text{m}$  totalement dégagée, idéale pour la détection du  $\text{CO}_2$ . De plus, la fibre issue du verre  $\text{As}_2\text{Se}_3$  présente un niveau d'atténuation très faible de l'ordre de 0,2 dB/m à 4,2  $\mu\text{m}$  permettant une détection du  $\text{CO}_2$  déportée de plusieurs dizaines de mètres.

Outre cet effort de purification, un grand nombre de profils de fibre a été envisagé pour la détection du dioxyde de carbone, avec notamment les fibres effilées sur une courte longueur pour augmenter la sensibilité. Des fibres optiques microstructurées en verre de chalcogénures ont également été réalisées en espérant voir la sensibilité augmenter par une interaction plus grande entre la lumière et le gaz, si ce dernier est directement injecté dans la microstructure de la fibre.

Tous les résultats de détection du  $\text{CO}_2$  dans l'infrarouge par l'utilisation de fibres optiques en verre de chalcogénures seront détaillés dans le chapitre suivant.

## Références

- [1] M. Frumar; B. Frumarova; P. Nemeč; T. Wagner; J. Jedelsky; M. Hrdlicka, "Thin chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition - new amorphous materials applicable in optoelectronics and chemical sensors", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, (6-7), 544-561, (2006).
- [2] R. J. Curry, Mairaj, A. K., Huang, C. C., Eason, R. W., Grivas, C., Hewak, D. W., Badding, J. V., "Chalcogenide glass thin films and planar waveguides", *Journal of the American Ceramic Society*, 88, (9), 2451-2455, (2005).
- [3] C. C. Huang, Hewak, D. W., "Silver-doped germanium sulphide glass channel waveguides fabricated by chemical vapour deposition and photo-dissolution process", *Thin Solid Films*, 500, (1-2), 247-251, (2006).
- [4] B. Monchev; D. Filenko; N. Nikolov; C. Popov; T. Ivanov; P. Petkov; I. W. Rangelow, "Investigation of the sorption properties of thin Ge-S-AgI films deposited on cantilever-based gas sensor", *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 87, (1), 31-36, (2007).
- [5] J. Hu; V. Tarasov; A. Agarwal; L. Kimerling; N. Carlie; L. Petit; K. Richardson, "Fabrication and testing of planar chalcogenide waveguide integrated microfluidic sensor", *Optics Express*, 15, (5), 2307-2314, (2007).
- [6] J. Charrier; M.L. Anne; H. Lhermite; V. Nazabal; J.P. Guin; T. Jouan; F. Henrio; D. Bosc; J.L. Adam, "Sulphide  $GaxGe_{25-x}Sb_{10}S_{65}$  ( $x = 0, 5$ ) sputtered films: elaboration and optical characterisation of planar and rib optical waveguides", *Journal of Applied Physics*, 104, 073110, (2008).
- [7] Virginie Nazabal; Michel Cathelinaud; Frederic Charpentier; Herve Lhermite; Marie-Laure Anne; Alain Moreac, "Chalcogenide coatings of  $Ge_{15}Sb_{20}S_{65}$  and  $Te_{20}As_{30}Se_{50}$ ", *Appl Opt*, 47, (13), C 114-23, (2008).
- [8] C. C. Huang; K. Knight; D. W. Hewak, "Antimony germanium sulphide amorphous thin films fabricated by chemical vapour deposition", *Optical Materials*, 29, (11), 1344-1347, (2007).
- [9] V. Balan; C. Vigreux; A. Pradel; A. Llobera; C. Dominguez; M. I. Alonso; M. Garriga, "Chalcogenide glass-based rib ARROW waveguide", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326, 455-459, (2003).
- [10] A. Ganjoo; H. Jain; C. Yu; R. Song; J. V. Ryan; J. Irudayaraj; Y. J. Ding; C. G. Pantano, "Planar chalcogenide glass waveguides for IR evanescent wave sensors", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, (6-7), 584-588, (2006).
- [11] Z. G. Ivanova; V. Pamukchieva; M. Vlcek, "On the structural phase transformations in  $GexSb_{40-x}Se_{60}$  glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295, 580-585, (2001).
- [12] D. A. Turnbull; J. S. Sanghera; V. Nguyen; I. D. Aggarwal, "Fabrication of waveguides in sputtered films of GeAsSe glass via photodarkening with above bandgap light", *Materials Letters*, 58, (1-2), 51-54, (2003).
- [13] Yinlan Ruan; Weitang Li; Ruth Jarvis; Nathan Madsen; Andrei Rode; Barry Luther-Davies, "Fabrication and characterization of low loss rib chalcogenide waveguides made by dry etching", *Opt. Express*, 12, (21), 5140-5145, (2004).
- [14] S. Ramachandran; S. G. Bishop, "Low loss photoinduced waveguides in rapid thermally annealed films of chalcogenide glasses", *Applied Physics Letters*, 74, (1), 13-15, (1999).
- [15] A. Zakery; Y. Ruan; A. V. Rode; M. Samoc; B. Luther-Davies, "Low-loss waveguides in ultrafast laser-deposited  $As_2S_3$  chalcogenide films", *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 20, (9), 1844-1852, (2003).

- [16] M. Krbal; T. Wagner; T. Kohoutek; M. Vlcek; M. Vlcek; M. Frumar, "Optical properties and structure of amorphous  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.67})(100-x)$  films prepared by optically-induced diffusion and dissolution of silver into spin-coated amorphous  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  films", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5, (5), 1147-1153, (2003).
- [17] T. Wagner; T. Kohoutek; M. Vlcek; M. Vlcek; M. Munzar; M. Frumar, "Spin-coated  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.67})(100-x)$  films: preparation and structure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326, 165-169, (2003).
- [18] N. Ponnampalam; R. DeCorby; H. Nguyen; P. Dwivedi; C. Haugen; J. McMullin; S. Kasap, "Small core rib waveguides with embedded gratings in  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass", *Opt. Express*, 12, (25), 6270-6277, (2004).
- [19] C. Vigreux-Bercovici; L. Labadie; J. E. Broquin; P. Kern; A. Pradel, "Selenide and telluride thick films for mid and thermal infrared applications", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7, (5), 2625-2634, (2005).
- [20] P. Nemeč; J. Jedelsky; M. Frumar; M. Stabl; M. Vlcek; Chalcogenide system, "Structure, thermally and optically induced effects in amorphous  $\text{As}_2\text{Se}_3$  films prepared by pulsed laser deposition", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, (7), 1253-1258, (2004).
- [21] T. Kohoutek; T. Wagner; J. Orava; M. Krbal; A. Fejfar; T. Mates; S. O. Kasap; M. Frumar, "Surface morphology of spin-coated As-S-Se chalcogenide thin films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, (13-15), 1437-1440, (2007).
- [22] C. Lopez; K. A. Richardson; M. de Castro; S. Seal; D. K. Verma; A. Shulte; C. Rivero; A. Villeneuve; T. V. Gastian; K. Turcotte; A. Saliminia; J. Laniel, "Processing and characterization of bulk chalcogenide glasses used for waveguide applications", *Journal of the American Ceramic Society*, 85, (6), 1372-1376, (2002).
- [23] C. Vigreux-Bercovici; V. Ranieri; L. Labadie; J. E. Broquin; P. Kern; A. Pradel, "Waveguides based on  $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$  thick films for spatial interferometry", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, (23-25), 2416-2419, (2006).
- [24] D. S. Gill; R. W. Eason; C. Zaldo; H. N. Rutt; N. A. Vainos, "Characterization of Ga-La-S Chalcogenide Glass Thin-Film Optical Wave-Guides, Fabricated by Pulsed-Laser Deposition", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191, (3), 321-326, (1995).
- [25] K. E. Youden; T. Grevatt; R. W. Eason; H. N. Rutt; R. S. Deol; G. Wylangowski, "Pulsed-Laser Deposition of Ga-La-S Chalcogenide Glass Thin-Film Optical Wave-Guides", *Applied Physics Letters*, 63, (12), 1601-1603, (1993).
- [26] J. A. Frantz, Shaw, L. B., Sanghera, J. S., Aggarwal, I. D., "Waveguide amplifiers in sputtered films of  $\text{Er}^{3+}$ -doped gallium lanthanum sulfide glass", *Optics Express*, 14, (5), 1797-1803, (2006).
- [27] Z. G. Ivanova; K. Koughia; D. Tonchev; J. C. Pivin; S. O. Kasap; Rare earth, "Photoluminescence in Er-implanted amorphous Ge-S-Ga thin films", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7, (3), 1271-1276, (2005).
- [28] M. L. Anne; V. Nazabal; V. Moizan; C. Boussard-Pledel; B. Bureau; J. L. Adam; P. Nemeč; M. Frumar; A. Moreac; H. Lhermite; P. Camy; J. L. Doualan; J. P. Guin; J. Le Person; F. Colas; C. Compere; M. Lehaitre; F. Henrio; D. Bosc; J. Charrier; A.-M. Jurdyc; B. Jacquier, "Chalcogenide waveguide for IR optical range", *Proc. SPIE*, 6475, 647508, (2007).
- [29] V. Nazabal; P. Nemeč; J. Jedelsky; C. Duverger; J. Le Person; J. L. Adam; M. Frumar, "Dysprosium doped amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition", *Optical Materials*, 29, (2-3), 273-278, (2006).

- [30] A. Richard; A.M. Durand, *La pratique du vide et des dépôts de couches minces*. Ed. In Fine,
- [31] J.P. Manaud, *Traitement des surfaces*. Ed. PVD, 2001.
- [32] A. Richard; A.M. Durand, *LE VIDE: Les couches minces, Les couches dures*. Ed. In Fine,
- [33] Keiji Tanaka, "Structural phase transitions in chalcogenide glasses", *Physical Review B*, 39, (2), 1270, (1989).
- [34] S. Sen; B. G. Aitken; S. Khalid, "Short-range structure and chemical order in In-Ge sulfide and selenide glasses by X-ray absorption fine structure spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, (19-20), 1710-1715, (2005).
- [35] J. C. Phillips; M. F. Thorpe, "Constraint Theory, Vector Percolation and Glass-Formation", *Solid State Communications*, 53, (8), 699-702, (1985).
- [36] R. Swanepoel, "Determining refractive index and thickness of thin films from wavelength measurements only", *J. Opt. Soc. Am. A*, 2, (8), 1339-1343, (1985).
- [37] J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors," in: *J. Tauc (Ed.), Plenum, New York*, (1974.).
- [38] V. Nazabal; P. Nemeč; J. Jedelský; C. Duverger; J. Le Person; J. L. Adam; M. Frumar, "Dysprosium doped amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition", *Optical Materials*, 29, (2-3), 273-278, (2006).
- [39] V. Nazabal; M. Cathelinaud; W. Shen; P. Nemeč; F. Charpentier; H. Lhermite; M. -L. Anne; J. Capoulade; F. Grasset; A. Moreac; S. Inoue; M. Frumar; J. -L. Adam; M. Lequime; C. Amra, "Chalcogenide coatings of Ge<sub>15</sub>Sb<sub>20</sub>S<sub>65</sub> and Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>", *Appl. Opt.*, 47, (13), C114-C123, (2008).
- [40] G. Lucovsky; F. L. Galeener; R. C. Keezer; R. H. Geils; H. A. Six, "Structural interpretation of the infrared and Raman spectroscopy of glasses in the alloy system Ge<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>", *Physical Review B*, 10, (12), 5134-5146, (1974).
- [41] Gerhard Herzberg; Bryce L. Crawford, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", *The Journal of Physical Chemistry*, 50, (3), 288-288, (1946).
- [42] N. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Ed. 4<sup>th</sup>, 1978.
- [43] Y. Kawamoto; C. Kawashima, "INFRARED AND RAMAN-SPECTROSCOPIC STUDIES ON SHORT-RANGE STRUCTURE OF VITREOUS GeS<sub>2</sub>", *Materials Research Bulletin*, 17, (12), 1511-1516, (1982).
- [44] B. G. Aitken; C. W. Ponader, "Physical properties and Raman spectroscopy of GeAs sulphide glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 257, 143-148, (1999).
- [45] I. Watanabe; S. Noguchi; T. Shimizu, "Study on local structure in amorphous Sb-S films by Raman scattering", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58, 35, (1983).
- [46] K. Jackson; A. Briley; S. Grossman; D. V. Porezag; M. R. Pederson; Chalcogenide system, "Raman-active modes of a-GeSe<sub>2</sub> and a-GeS<sub>2</sub>: A first-principles study", *Physical Review B*, 60, (22), R14985-R14989, (1999).
- [47] P. Boolchand; X. Feng; W. J. Bresser, "Rigidity transitions in binary Ge-Se glasses and the intermediate phase", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295, 348-356, (2001).
- [48] H.C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*. Ed., 1981.

- [49] C. T. Moynihan; P. B. Macedo; M. S. Maklad; R. K. Mohr; R. E. Howard, "Intrinsic and impurity infrared absorption in As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 17, (3), 369-385, (1975).
- [50] Toshio Katsuyama; Shin Satoh; Hiroyoshi Matsumura, "Scattering loss characteristics of selenide-based chalcogenide glass optical fibers", *Journal of Applied Physics*, 71, (9), 4132-4135, (1992).
- [51] G. G. Devyatykh; M. F. Churbanov; I. V. Scripachev; E. M. Dianov; V. G. Plotnichenko, "Middle infrared As-S, As-Se, Ge-As-Se chalcogenide glass fibres", *International Journal of Optoelectronics*, 7, (2), 237-254, (1992).
- [52] V. Q. Nguyen; J. S. Sanghera; B. Cole; P. Pureza; F. H. Kung; I. D. Aggarwal, "Fabrication of Arsenic Sulfide Optical Fiber with Low Hydrogen Impurities", *Journal of the American Ceramic Society*, 85, (8), 2056-2058, (2002).
- [53] V. S. Shiryayev, Churbanov, M. F., Dianov, E. M., Plotnichenko, V. G., Adam, J. L., Lucas, J., "Recent progress in preparation of chalcogenide As-Ae-Te glasses with low impurity content", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7, (4), 1773-1779, (2005).
- [54] T. Katsuyama; K. Ishida; S. Satoh; H. Matsumura, "Low loss Ge-Se chalcogenide glass optical fibers", *Applied Physics Letters*, 45, (9), 925-927, (1984).
- [55] Desevedavy. "Fibres optiques microstructurées à base de verres de chalcogénures pour applications dans le domaine des télécommunications et moyen IR." Université de Rennes, (2008).

Chapitre 4 :

DÉTECTION INFRAROUGE DU  
CO<sub>2</sub>

---

# CHAPITRE 4 : DETECTION DU CO<sub>2</sub> PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

1. Introduction .....	78
2. Spectroscopie FEWS pour la détection du CO <sub>2</sub> .....	79
2.1. Principe de la détection d'une substance.....	79
2.2. Montage et principe de la mesure .....	82
2.3. Résultats .....	83
3. Les fibres microstructurées pour la détection du CO <sub>2</sub> .....	85
3.1. Protocole expérimental.....	85
3.2. Essai préliminaire avec un capillaire.....	85
3.3. Détection du CO <sub>2</sub> avec des fibres microstructurées .....	86
4. Transmission du signal infrarouge entre deux fibres pour la détection du CO <sub>2</sub> .....	90
4.1. Principe.....	90
4.2. Protocole expérimental.....	90
4.3. Seuil de détection .....	91
4.4. Temps de réponse et réversibilité du système.....	93
4.5. Bilan de ces essais de détection par transmission du signal infrarouge.....	94
5. Campagne de mesure sur site naturel .....	95
5.1. Conditions de mesure .....	95
5.2. Montage expérimental.....	96
5.3. Résultats .....	98
5.4. Bilan des essais.....	101
6. Vers la détection du CO <sub>2</sub> par voie planaire .....	101
6.1. État de l'art des micro-capteurs pour la détection biochimique sélective.....	101
6.2. La gravure de guides canalisés en verres de chalcogénures.....	105
6.3. Techniques de gravure sélectionnées pour ces travaux.....	106
6.4. Caractérisation optique en champ proche et mesures de pertes .....	112
6.5. Gravure de guides à jonction Y en vue d'une application capteur.....	118
7. Etude des caractéristiques opto-géométriques à 3,39 et 4,23 μm des guides .....	122
7.1. Les structures multicouches .....	123
7.2. Les structures avec dépôt sur substrat CaF <sub>2</sub> .....	126
7.3. Simulation d'un micro-capteur pour le CO <sub>2</sub> .....	128
8. Conclusion.....	132

## 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons détaillé le mode de fabrication de fibres optiques et couches minces en verre de chalcogénures.

Pour les fibres optiques, nous avons démontré qu'elles possédaient les propriétés optiques requises à la réalisation d'un capteur pour la détection du dioxyde de carbone.

En effet, les pertes optiques des fibres de chalcogénures, inférieures à 1 dB.m<sup>-1</sup> entre 3 et 6 μm, permettent des applications aux courtes et moyennes distances. Dans le cas des capteurs, les fibres optiques servent au transport de la lumière sur quelques mètres et au niveau de la tête de mesure, à la détection infrarouge des substances chimiques environnantes. Puisque chaque composé chimique possède sa propre signature dans l'infrarouge, il est donc possible de détecter sélectivement la molécule de dioxyde de carbone.

Dans ce chapitre, deux méthodes de détection basées sur la spectroscopie infrarouge (c'est-à-dire l'optique « passive ») utilisant les fibres monoindices vont être détaillées : la détection par transmission du signal infrarouge entre deux fibres et le FEWS pour Fiber Evanescent Wave Spectroscopy.

Ces techniques présentent l'avantage de déporter le signal infrarouge du spectromètre vers le lieu d'analyse et permettent des analyses in-situ rapide et en continu, comme demandé dans le cadre du captage et stockage du CO<sub>2</sub>.

Le FEWS sera la première méthode décrite pour la détection du CO<sub>2</sub>. Elle tire profit des ondes évanescentes s'échappant de quelques micromètres de la fibre quand celle-ci est parcourue par un flux de lumière infrarouge. L'absorption de ces ondes évanescentes lors de la mise en contact avec la substance à analyser permet la détection. Cette technique a plusieurs fois été mise au point au sein de l'équipe Verres et Céramiques dans le domaine de l'environnement [1], de la biologie [2] et la médecine[3], mais la fibre était alors mise en contact avec un liquide[1, 4-6]. Le FEWS peut également être mis en œuvre à partir de fibres polycristallines pour la détection dans le moyen infrarouge [7, 8], mais très rarement en milieux gazeux et avec une sensibilité peu convaincante [9]. Pour la première fois, nous utiliserons donc ces fibres en verre de chalcogénures pour effectuer des mesures de ce type en vue de la détection d'un gaz dans un cadre partenarial et sociétal ambitieux. Au cours de ce chapitre sont exposés les principaux résultats de détection CO<sub>2</sub> par la technique FEWS.

En complément des résultats obtenus avec des fibres monoindices, des essais de détection du dioxyde de carbone ont été réalisés avec des fibres microstructurées en verres de chalcogénures. La fabrication de ces fibres sophistiquées à partir de verre de chalcogénures reste un challenge, dont le laboratoire reste un des rares dépositaires. Des résultats ont en effet démontré la pertinence de l'utilisation des fibres microstructurées en verre de silice pour étudier des liquides [10] et détecter des gaz [11], mais aucune étude ne concerne le moyen infrarouge. Avec ce type de fibre, on attend une interaction entre le champ évanescent se propageant dans la microstructure et le gaz s'y écoulant.

La seconde technique décrite dans cette partie consiste à transmettre le faisceau infrarouge entre deux fibres, tandis que dans l'espace laissé libre, circule le dioxyde de carbone.

Cette technique a récemment été utilisée pour la détection de gaz d'échappement [12, 13] mais la zone de mesure était beaucoup plus grande que celle envisagée dans ce chapitre.

Finalement, les résultats obtenus lors d'une campagne de mesures effectuées sur le terrain seront rapportés. Ceux-ci ont permis de valider avec succès tout le travail effectué au laboratoire.

Les différents capteurs développés lors de ces travaux seront jugés selon trois critères essentiels :

- Le seuil de détection : limite la plus basse pour laquelle il y a un signal visible de détection
- Le temps de réponse : temps nécessaire au capteur pour détecter le CO<sub>2</sub>
- La réversibilité du système : capacité du capteur à retourner à son état initial à la fin de la perturbation (ici le contact avec le CO<sub>2</sub>)

Pour les guides planaires, l'étude menée dans le chapitre précédent a démontré que les couches 2S1G sulfure déposées par pulvérisation cathodique étaient, pour le moment, les mieux adaptées pour la conception d'un micro-capteur.

Après un aperçu des avancées obtenues en termes de détection chimique par des capteurs planaires et canalisés en verre de chalcogénures, ce chapitre traitera des avancées réalisées au laboratoire concernant la gravure et la caractérisation optique de guides canalisés de type ruban. Mais en vue d'une application en tant que micro-capteur adapté au moyen infrarouge, des guides canalisés à jonction Y ont également été étudiés. Les principaux résultats sont présentés dans ce chapitre.

## 2. Spectroscopie FEWS pour la détection du CO<sub>2</sub>

### 2.1. Principe de la détection d'une substance

#### 2.1.1. Milieu non absorbant : réflexion totale

Dans une fibre optique, la lumière se propage tout au long de la fibre, après réflexion totale sur les parois. Que la fibre soit monomode, ou comme dans le cas de cette étude, multimode, un rayon lumineux est d'autant mieux guidé qu'il parvient sous une incidence presque normale à la face d'entrée de la fibre [14-16]. Il existe un angle limite  $\theta_l$  qui détermine le cône d'entrée au-delà duquel le rayon n'est plus accepté et guidé par la fibre. Cet angle définit l'ouverture numérique (O.N) de la fibre.

Tous les rayons d'entrée situés dans le cône vont se propager dans la fibre par réflexion totale sans perte d'énergie. Tous les rayons en dehors du cône vont se réfracter partiellement à chaque réflexion et finir par totalement disparaître avant la sortie de la fibre.

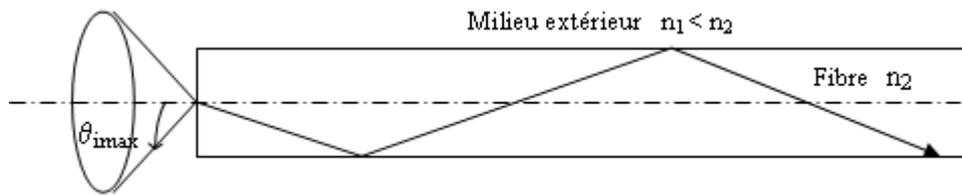


Figure 1: Ouverture numérique permettant le guidage de la lumière par réflexion totale

L'ouverture numérique est définie par [17] :  $ON = \sin \theta_{i,max} \sqrt{(n_2^2 - n_1^2)} \approx \sqrt{(2\eta\Delta n)}$

avec 
$$\eta = \frac{(n_2 + n_1)}{2}$$

Les verres de chalcogénures ont des indices de réfraction élevés, supérieurs à 2. Le milieu non absorbant, l'air, entourant la fibre a un indice de réfraction égal à 1. On en déduit donc que dans le cas des fibres mono-indice, tous les rayons incidents sont propagés dans la fibre, le cône d'acceptance s'étendant alors à l'ensemble du demi-espace.

Chaque réflexion à l'interface verre/air génère un champ électromagnétique qui induit un champ évanescent à la surface de la fibre comme indiqué à la Figure 2 [17].

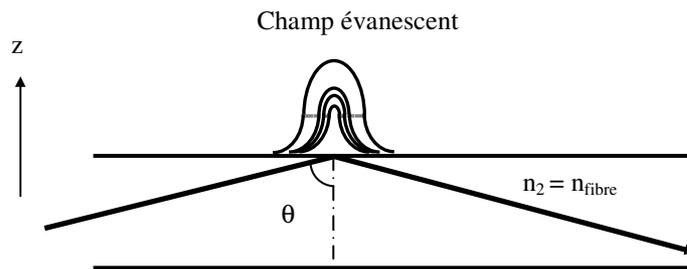


Figure 2 : Représentation schématique du champ évanescent induit par réflexions totales dans un milieu non absorbant.

La profondeur de pénétration (dp) des ondes évanescentes dépend de plusieurs facteurs : la longueur d'onde, l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'intérieur de la fibre  $\theta$  et des indices des deux milieux  $n_1$  et  $n_2$ . D'après Harrick [18], on peut écrire la relation IV.1:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_2^2 \sin^2 \theta - n_1^2}} \quad \Bigg| \quad \text{IV.1}$$

La profondeur de pénétration dans le cas d'une chalcogénure est de l'ordre du micron pour des longueurs d'ondes comprises entre 2 et 12  $\mu\text{m}$ , le champ évanescent reste donc localisé au voisinage immédiat de l'interface. L'expérience montre que cette valeur est suffisante pour permettre l'utilisation de ces fibres pour la spectroscopie par onde évanescente dans des contextes variés. [19, 20]

## 2.1.2. Milieu absorbant : réflexion totale atténuée

Dans le cas d'un milieu non absorbant, comme l'air, l'indice de réfraction du milieu est réel et son coefficient de réflexion  $R = 1$ . Par contre, à l'interface fibre-milieu absorbant à analyser, c'est-à-dire lorsque la partie la plus fine de la fibre, appelée partie sensible, est au contact d'une substance, le coefficient de réflexion prend la forme d'un nombre complexe dont le module n'est plus égal à 1 : sa valeur est fonction des fréquences  $\nu$  d'absorption du milieu étudié. De même, l'indice de réfraction  $\tilde{n}$ , dans un milieu absorbant, est complexe ( $\tilde{n} = n + ik$ ). En présence d'un milieu absorbant, une partie de l'intensité lumineuse s'échappe alors à l'extérieur de la fibre ( $I_{\text{fuite}}(\nu)$ ) et les champs électromagnétiques (E) correspondants sont absorbés par le milieu environnant. Il s'agit de la réflexion totale atténuée ou ATR (Attenuated Total Reflection). L'intensité du signal récupéré en sortie de fibre,  $I_0 - I_{\text{fuite}}(\nu)$ , constitue une signature infrarouge du milieu mis en contact avec la fibre. L'étude de ce signal, sous la forme d'un spectre, permet d'identifier et de quantifier les substances à analyser. Le spectre d'absorption est donné par la relation suivante :

$$A = \log_{10} \frac{I_{\text{ref}}}{I_{\text{ech}}} \quad \text{IV.2}$$

$I_{\text{ref}}$  représente l'intensité mesurée lorsque la fibre est dans l'air, selon l'expression :

$$I_{\text{ref}}(\theta, \lambda) = R^N(\theta, n_{\text{fibre}}, k_{\text{fibre}}, n_{\text{air}}, k_{\text{air}}) \times I_0(\theta, \lambda) \quad \text{IV.3}$$

avec :

- N correspondant au nombre de réflexions
- $I_0$  à l'intensité injectée
- La partie imaginaire, k, de l'indice de réfraction  $\tilde{n}$  est directement reliée au coefficient d'absorption du matériau absorbant  $\alpha(\lambda)$  par la relation :  $\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda}$

$I_{\text{ech}}$  représente l'intensité mesurée lorsque la fibre est au contact de la substance absorbante tel que :

$$I_{\text{ech}}(\theta, \lambda) = R^N(\theta, n_{\text{fibre}}, k_{\text{fibre}}, n_{\text{ech}}, k_{\text{ech}}) \times I_0(\theta, \lambda) \quad \text{IV.4}$$

Ce principe de détection du signal est le même que pour un cristal ATR. Cependant, pour éviter les confusions avec les cristaux ATR, on utilise l'acronyme FEWS (Fiber Evanescent Wave Spectroscopy) lorsqu'une fibre optique est utilisée pour la mesure.

## 2.2. Montage et principe de la mesure

### 2.2.1. Protocole expérimental

Le système expérimental est tout d'abord constitué d'un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier (FTIR) de type Bruker Vector 22, couplé à un détecteur Hg-Cd-Te refroidi à l'azote liquide qui permet d'enregistrer les spectres dans le mIR. Une fibre TAS (Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>) effilée sur une zone de 10 cm de long présentant un diamètre de 100 μm (400 μm pour la zone non-effilée) est ensuite connectée au FTIR et mise en contact avec le (ou les) gaz dans une enceinte en pyrex spécialement conçue pour ces essais.

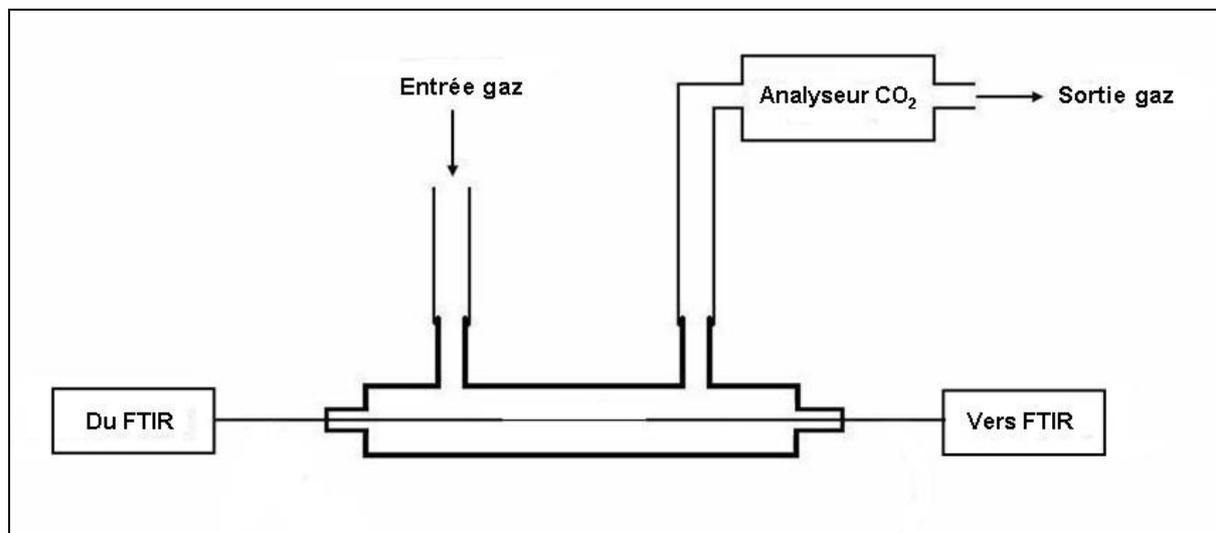


Figure 3 : Schéma du montage utilisé pour la détection du CO<sub>2</sub> par FEWS

Le gaz est envoyé dans la cellule en pyrex pour entrer en contact avec la fibre, puis récupéré par un analyseur CO<sub>2</sub> de type LFG-20 afin de contrôler la composition en CO<sub>2</sub> des mélanges gazeux.

En effet, le CO<sub>2</sub> est dilué dans de l'argon afin d'effectuer les essais déterminant le seuil limite de détection pouvant être atteint avec ce système.

Enfin, la partie du spectrophotomètre, comprenant tout le chemin optique entre la fibre et la source infrarouge ainsi que la fibre et le détecteur, est purgée par un flux d'azote afin de s'affranchir de toute contribution du dioxyde de carbone atmosphérique.

### 2.2.2. Enregistrement des spectres

Les mesures étant réalisées en transmittance, un spectre de référence est enregistré en faisant circuler un flux d'argon dans la cellule. Les spectres suivants sont alors obtenus en variant la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'enceinte en pyrex, cette dernière étant contrôlée par l'analyseur LFG-20. Enfin, on enregistre un dernier spectre sous flux d'argon (on parle alors de purge) pour vérifier que le système retrouve son état initial.

La résolution spectrale est fixée à 4cm<sup>-1</sup> avec une co-addition de 30 scans pour optimiser le rapport signal/bruit.

### 2.3. Résultats

#### 2.3.1. Seuil de détection

Différents flux à concentration variable en CO<sub>2</sub> sont mis en contact avec la fibre effilée et les spectres obtenus sont présentés en figure 4.

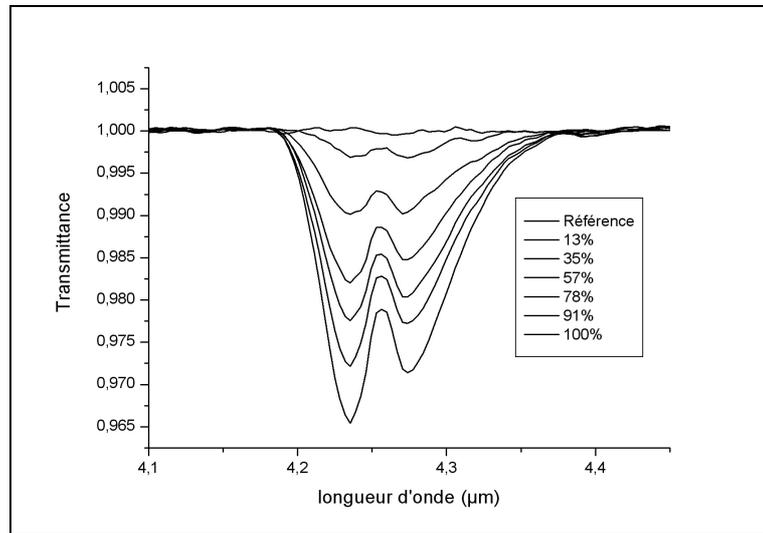
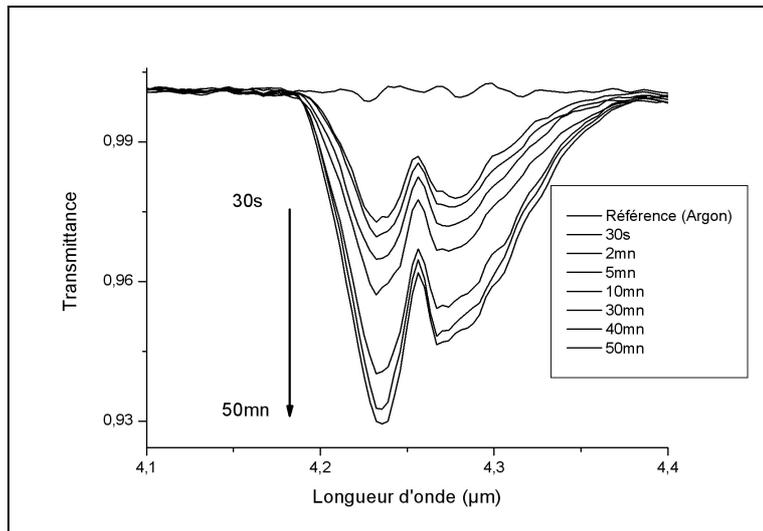


Figure 4 : Spectres de transmittance pour des concentrations en CO<sub>2</sub> allant de 13 à 100%

La réponse obtenue est de faible intensité, avec une absorption du signal transmis de l'ordre de 4% quand la fibre est en contact avec le dioxyde de carbone pur. Ces différents spectres permettent d'évaluer un seuil de détection aux environs de 10% en volume. Rappelons que le taux de CO<sub>2</sub> dans l'air est de 0,038% et qu'il peut causer des maux de tête à partir de 5%, des troubles visuels à partir de 10% et la mort dès 25% en volume (Source : fiche toxicologique n°238-INRS). Le seuil de 10% reste donc trop élevé pour une application en tant que capteur pour le monitoring du CO<sub>2</sub>, néanmoins cela démontre la faisabilité de détecter un gaz avec une fibre optique par la technique FEWS dans le moyen infrarouge.

#### 2.3.2. Temps de réponse et réversibilité du système

Concernant le temps de réponse, une mise en contact prolongée entre la fibre et le dioxyde de carbone pur a été effectuée. Les spectres de transmittance ont ainsi été enregistrés pour des temps variant de 30 secondes à 50 minutes. (Figure 5).



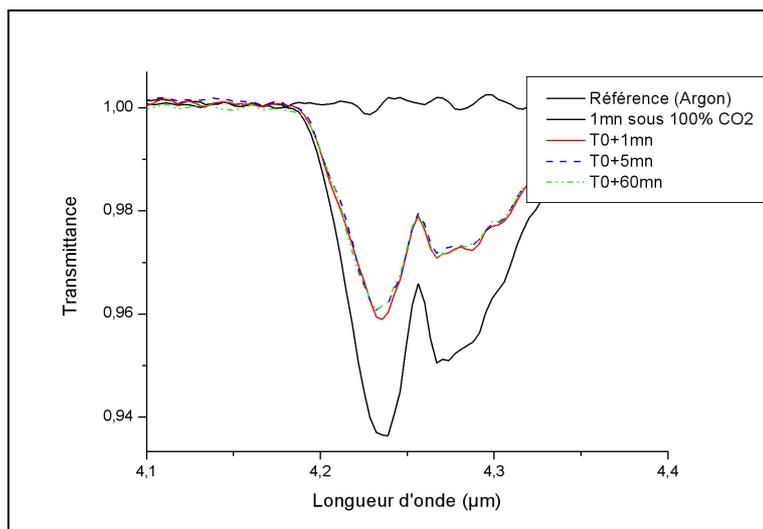
**Figure 5 : Spectres de transmittance pour 100% en volume de CO<sub>2</sub> pour des temps de contact gaz/fibre de 30s à 50mn**

On observe ainsi que l'intensité du pic croît avec le temps de contact avec la fibre jusqu'à se stabiliser après 50 minutes. Le temps de réponse est donc de l'ordre d'une heure environ.

Enfin, la réversibilité de notre capteur a également été étudiée afin de constater s'il est possible au système de retrouver une ligne de référence identique à la ligne de base initiale après un contact avec le dioxyde de carbone.

Pour cela, la fibre est placée en contact avec le dioxyde de carbone pendant environ une minute, puis l'enceinte est à nouveau balayée par un flux d'argon pendant plusieurs dizaines de minutes. Des spectres sont alors enregistrés à intervalles réguliers pour contrôler la réversibilité du système. (Figure 6)

Le temps noté T0 sur la figure 6 correspond à l'instant où le balayage de dioxyde de carbone pur est arrêté et où le balayage d'argon commence.



**Figure 6 : Spectres de transmittance pour 1, 5 et 60 minutes après le retour sous balayage d'argon**

Cette figure montre clairement que la réversibilité n'est pas totale quelque soit la durée de la purge d'argon. Il réside toujours une quantité de CO<sub>2</sub>, fixe dans le temps, qui reste en contact avec la fibre TAS et dont on observe la signature sur les spectres.

Il s'agit là probablement d'un phénomène d'adsorption du gaz à la surface de la fibre TAS, mais peu de données sur ce sujet sont disponibles dans la littérature. Ceci ne semble pas lié à la composition chimique du verre utilisé puisque ce phénomène a également été constaté avec des compositions chimiques différentes du TAS, telles que les fibres en verre As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> et GeSe<sub>4</sub>.

Cette réversibilité partielle est préjudiciable à l'utilisation de cette technique pour la réalisation d'un capteur permettant le monitoring du CO<sub>2</sub>.

Une voie alternative pour la détection de CO<sub>2</sub> consiste alors à utiliser des fibres microstructurées en verres de chalcogénures. Compte tenu de la plus grande interaction lumière gaz, un gain en sensibilité est attendu par rapport à l'utilisation de fibre classique monoindice.

### 3. Les fibres microstructurées pour la détection du CO<sub>2</sub>

#### 3.1. Protocole expérimental

Toutes les fibres microstructurées ont été testées suivant le même protocole expérimental. On utilise, comme précédemment, le spectrophotomètre de type Bruker pour faire l'acquisition des spectres de transmittance. La fibre est donc connectée au spectrophotomètre pour enregistrer le spectre de référence avant que l'on y injecte le dioxyde de carbone pur. Un nouveau spectre est alors enregistré pour mesurer la réponse du système à la présence de CO<sub>2</sub>.

Eventuellement, une purge d'argon est ensuite réalisée pour contrôler la réversibilité du système.

#### 3.2. Essai préliminaire avec un capillaire

##### 3.2.1. Présentation

Avant d'entreprendre la réalisation d'une fibre microstructurée, un essai préliminaire a été effectué en utilisant un unique capillaire en verre GeSe<sub>4</sub>. Le capillaire de 450µm de diamètre est obtenu lors de l'étirage d'un tube de verre, lui-même obtenu lors de l'étape de rotational casting. Une image (Figure 7) prise au microscope optique montre la géométrie de ce capillaire (diamètre de 450µm pour un trou de 200µm environ).

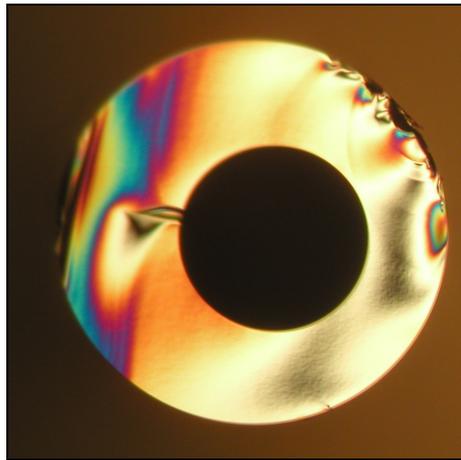


Figure 7 : Image prise au microscope optique du capillaire GeSe<sub>4</sub> (diamètre 450µm)

Le spectre alors obtenu est présenté en figure 8. Son intensité est faible (de l'ordre de 1%) mais ce spectre montre qu'il est possible de détecter le dioxyde de carbone avec un tel capillaire. Des essais plus poussés avec des fibres microstructurées peuvent être à présent effectués.

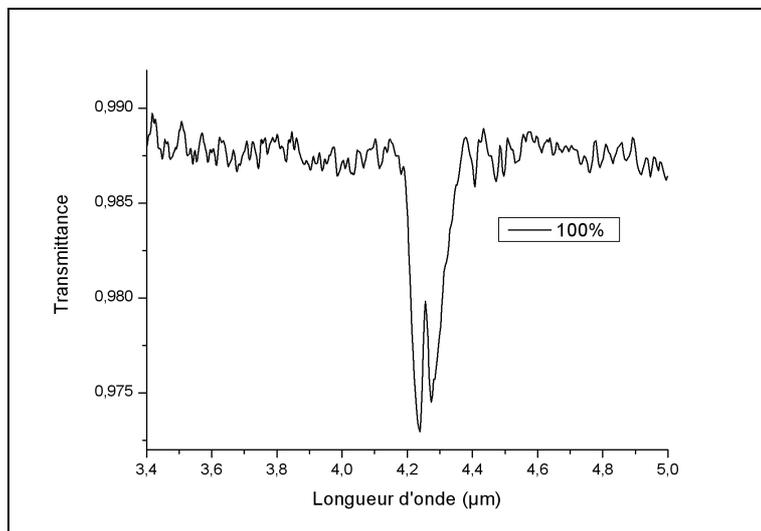


Figure 8 : Spectre de transmittance avec un capillaire GeSe<sub>4</sub> pour 100% de CO<sub>2</sub>

### 3.3. Détection du CO<sub>2</sub> avec des fibres microstructurées

Comme présenté dans le chapitre précédent, les fibres microstructurées sont obtenues par la technique « Stack and Draw ». Plusieurs fibres avec des compositions chimiques et des arrangements de trous différents ont ainsi été réalisées au sein de l'équipe Verres et Céramiques. Une fibre microstructurée en verre As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> et deux fibres microstructurées GeSe<sub>4</sub> ont ainsi pu être testées pour la détection de CO<sub>2</sub>.

### 3.3.1. Fibre microstructurée en verre As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>

Cette fibre possède 36 trous arrangés périodiquement comme le montre l'image prise au microscope optique (Figure 9).

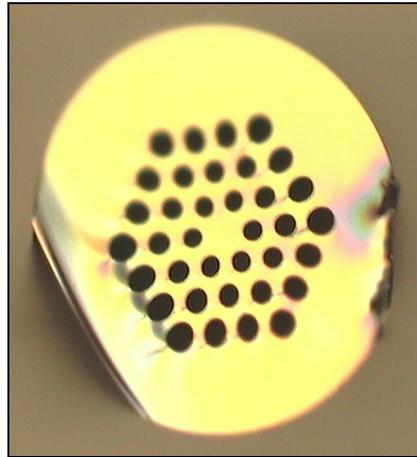


Figure 9 : Image prise au microscope optique de la fibre microstructurée As-Se

Le spectre obtenu montre une augmentation de l'intensité du signal par rapport à celui enregistré pour le capillaire, puisque celle-ci atteint 12% du signal transmis. Cela montre qu'il y a aussi un gain pour la détection du CO<sub>2</sub> par la technique FEWS, décrite précédemment.

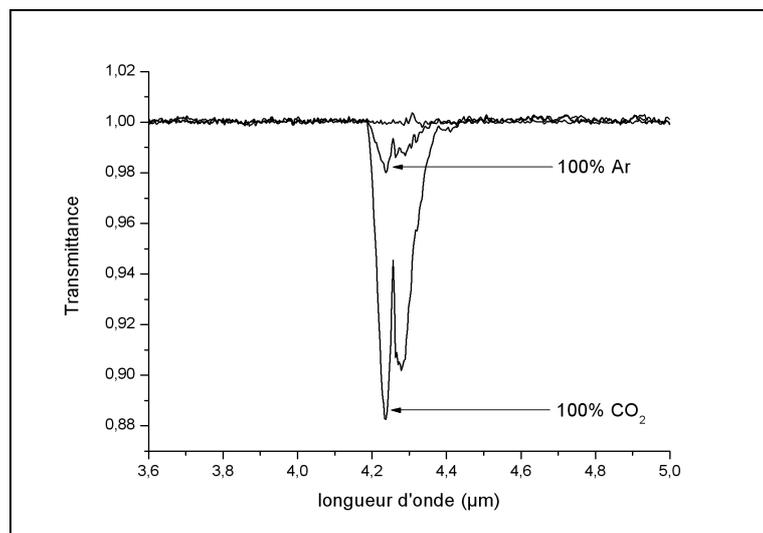


Figure 10 : Spectre de transmittance avec une fibre microstructurée As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> pour 100% de CO<sub>2</sub>

Malheureusement, comme lors de l'utilisation de fibre classique monoindice pour la détection du CO<sub>2</sub> par la technique du FEWS, on constate que la réversibilité n'est que partielle lorsque l'on purge la microstructure avec un flux d'argon.

Nous avons finalement essayé de modifier la composition chimique du verre ainsi que le design de la microstructure pour améliorer la réponse du capteur.

### 3.3.2. Fibre microstructurée en verre GeSe<sub>4</sub>

Pour ce verre, deux fibres avec des diamètres différents (250 et 320 $\mu$ m) et deux arrangements de trous différents ont été obtenus lors du fibrage de la même préforme GeSe<sub>4</sub>. Ils diffèrent essentiellement par des trous de tailles différentes (10  $\mu$ m pour les plus petits et 30  $\mu$ m environ pour la seconde microstructure) comme le montre les images MEB des figures 11 et 12.

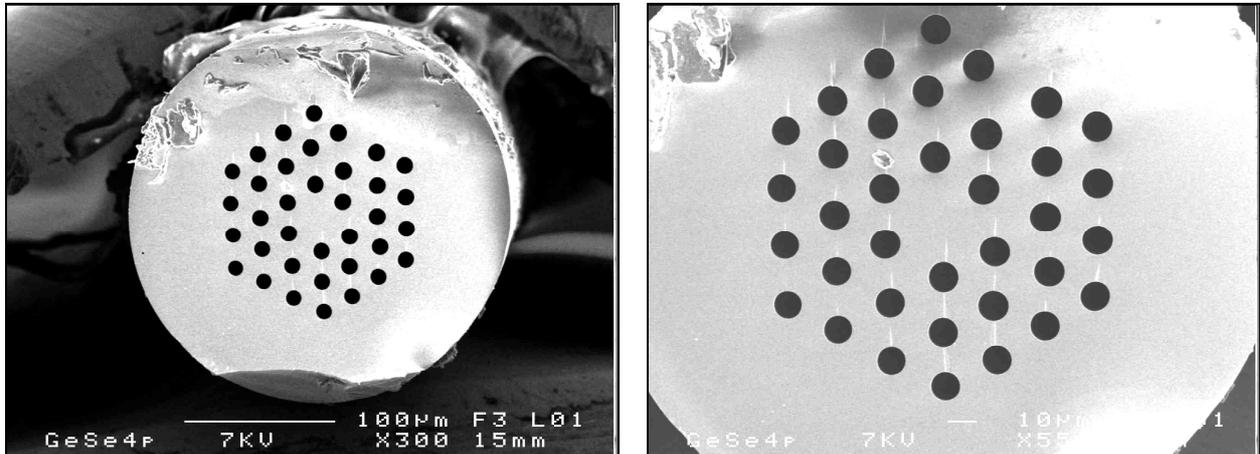


Figure 11 : Images MEB du premier design (250  $\mu$ m de diamètre et trous de 10  $\mu$ m environ) de la fibre microstructurée GeSe<sub>4</sub>

Cette différence de taille de trous s'explique par des différences de pression appliquée dans les capillaires lors du fibrage. Typiquement, le premier design correspond à une pression de l'ordre de 15 mbar, tandis que le second correspond à environ 30 mbar de pression.

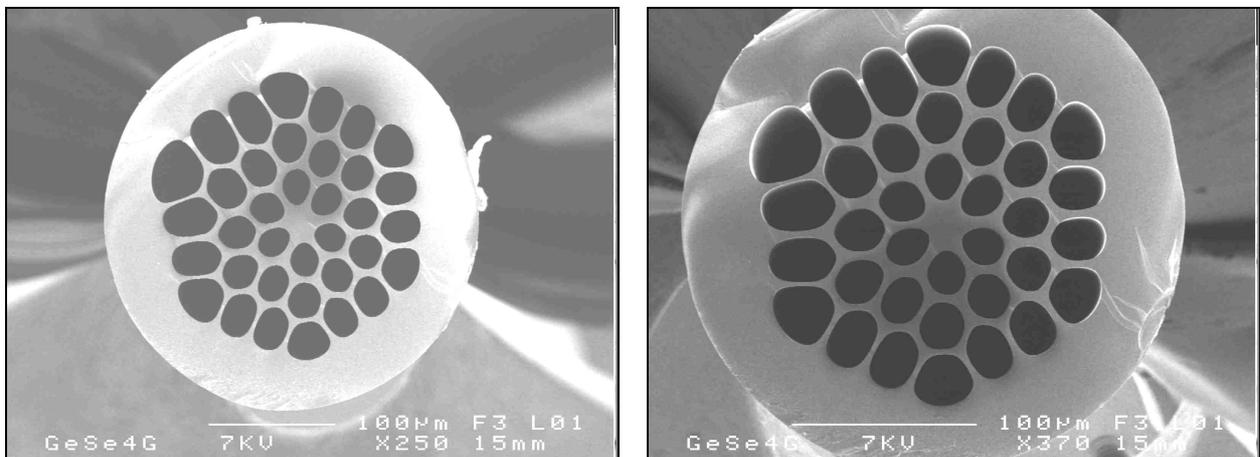


Figure 12 : Images MEB du second design (320  $\mu$ m de diamètre et trous de 30  $\mu$ m environ) de la fibre microstructurée GeSe<sub>4</sub>

Des essais de détection du CO<sub>2</sub> ont donc été entrepris sur ces deux fibres suivant le protocole expliqué précédemment.

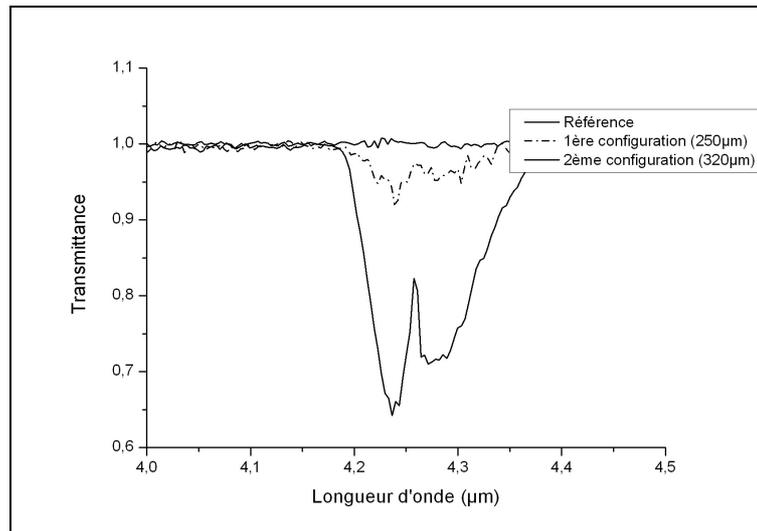


Figure 13 : Spectres de transmittance en fonction des deux configurations de fibre pour 100% de CO<sub>2</sub>

On montre ainsi aisément que la microstructure possédant des trous plus gros (configuration de microstructure n°2) offre un pic CO<sub>2</sub> relativement intense de l'ordre de 30% du signal transmis, soit plus de deux fois supérieur à celui obtenu avec la fibre microstructurée en verre As-Se.

Malheureusement, un pic de CO<sub>2</sub> résiduel est encore observé après une purge de la microstructure avec un balayage prolongé d'argon. La réversibilité n'est donc que partielle.

### 3.3.3. Guidage de l'énergie dans les deux fibres microstructurées GeSe<sub>4</sub>

Afin de visualiser le guidage de l'énergie aux longueurs d'onde proches de celle du dioxyde de carbone, des images en champ proche en sortie de fibre ont été réalisées à 3,39 µm pour les deux configurations de microstructure de la fibre GeSe<sub>4</sub>. (Figure 14)

Pour cela, on utilise un laser à gaz He-Ne, un objectif en germanium ainsi qu'une caméra infrarouge FLIR fonctionnant dans la gamme 3-5 µm.

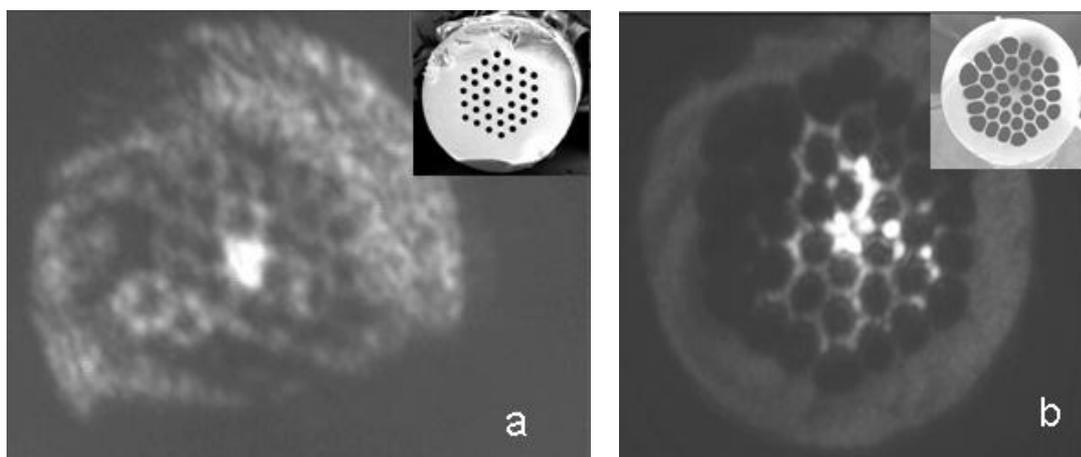


Figure 14 : Image en champ proche du guidage à 3,39 µm pour la fibre GeSe<sub>4</sub> microstructurée : a) 1<sup>ère</sup> configuration avec petits trous et b) 2<sup>ème</sup> configuration avec gros trous

On remarque que pour la 1<sup>ère</sup> configuration, la lumière est principalement confinée dans le cœur de la microstructure même si une faible partie parvient le long de la microstructure, ce qui conjugué à la taille réduite des trous, ne permet pas une forte interaction gaz/lumière dans cette fibre.

En revanche, la deuxième capture en champ proche permet de constater que la lumière est plus diffusée dans la microstructure, avec l'apparition de multiples cœurs permettant, semble-t-il, la création de champs évanescents plus nombreux et/ou plus intense. Associée à une taille de trou plus importante, cela explique la sensibilité plus importante pour le dioxyde de carbone dans le cas de cette deuxième microstructure.

Nous avons donc montré que le design de la microstructure était l'élément essentiel pour une meilleure sensibilité lors des essais de détection du dioxyde de carbone. Pour affiner ce travail, des modélisations de microstructure, en collaboration avec Gilles Renversez de l'institut Fresnel de Marseille, vont donc être réalisées pour déterminer la géométrie idéale de la microstructure pour une détection du CO<sub>2</sub> à 4,3 μm.

#### 4. Transmission du signal infrarouge entre deux fibres pour la détection du CO<sub>2</sub>

##### 4.1. Principe

Ce mode opératoire nécessite deux fibres GeSe<sub>4</sub> distinctes. La première apporte le signal infrarouge émis par la source du spectrophotomètre FTIR tandis que la seconde collecte la lumière de la première fibre et la transmet jusqu'au détecteur du même spectrophotomètre. Entre les deux fibres, un espace libre est préservé au sein duquel le gaz peut circuler.

Cette méthode repose donc sur la simple absorption du signal à 4,3 μm par le dioxyde de carbone selon la loi de Beer-Lambert dont la formule est rappelée ici pour la transmittance :

$$T = \frac{I_{ech}}{I_0} = e^{-\alpha c l} \quad \text{IV.7}$$

Avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>),  $l$  la longueur du chemin optique (cm) et  $c$  la concentration molaire (mol.L<sup>-1</sup>).

On peut également l'exprimer en fonction de l'absorbance  $A$ , du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), de la longueur du chemin optique  $l$  (cm) et de  $c$  la concentration molaire (mol.L<sup>-1</sup>).

$$A = \epsilon \times l \times c \quad \text{IV.8}$$

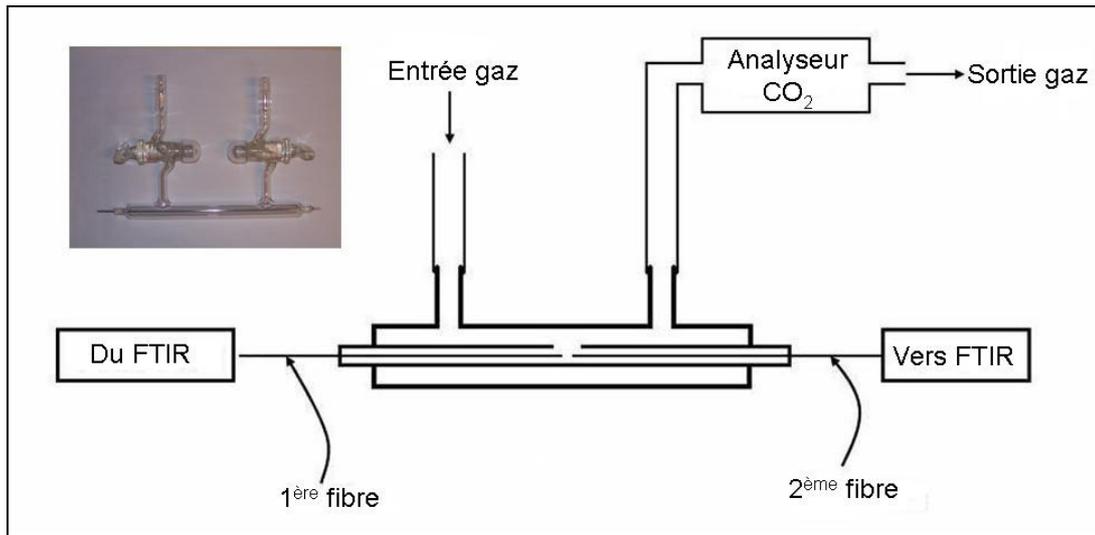
Pour les essais de détection CO<sub>2</sub>, les critères essentiels pour caractériser la sensibilité sont donc la concentration du gaz injecté entre les fibres et la longueur du chemin optique, c'est-à-dire la longueur de l'espacement entre ces deux fibres. Ainsi l'évolution des spectres lors de variations de la longueur du chemin optique et/ou de la concentration en CO<sub>2</sub> devrait être linéaire pour être en accord avec la loi de Beer-Lambert.

##### 4.2. Protocole expérimental

###### 4.2.1. Montage expérimental

Deux fibres monoindices GeSe<sub>4</sub> de diamètre 400μm sont connectées à l'entrée et à la sortie du spectrophotomètre FTIR de type Bruker Vector 22. Les fibres sont ensuite placées en vis-à-vis dans un

tube en inox percé permettant à la fois l'alignement des fibres et la circulation du gaz entre les fibres. Le tout est isolé dans un montage en pyrex avec une entrée et une sortie de gaz. (Figure 15)



**Figure 15 : Schéma du montage utilisé pour les essais de détection en transmission. La photo du montage est visible.**

En sortie de montage, le flux de gaz traverse un analyseur CO<sub>2</sub> de type Telegan LFG 20 permettant de contrôler la concentration en CO<sub>2</sub> présente dans notre montage au moment de la mesure.

#### 4.2.2. Enregistrement des spectres

La méthode employée est identique à celle décrite pour les essais de détection par la technique FEWS (cf 2.3.2). Des mesures sont ainsi enregistrées en diminuant la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'enceinte en pyrex afin de déterminer le seuil de détection.

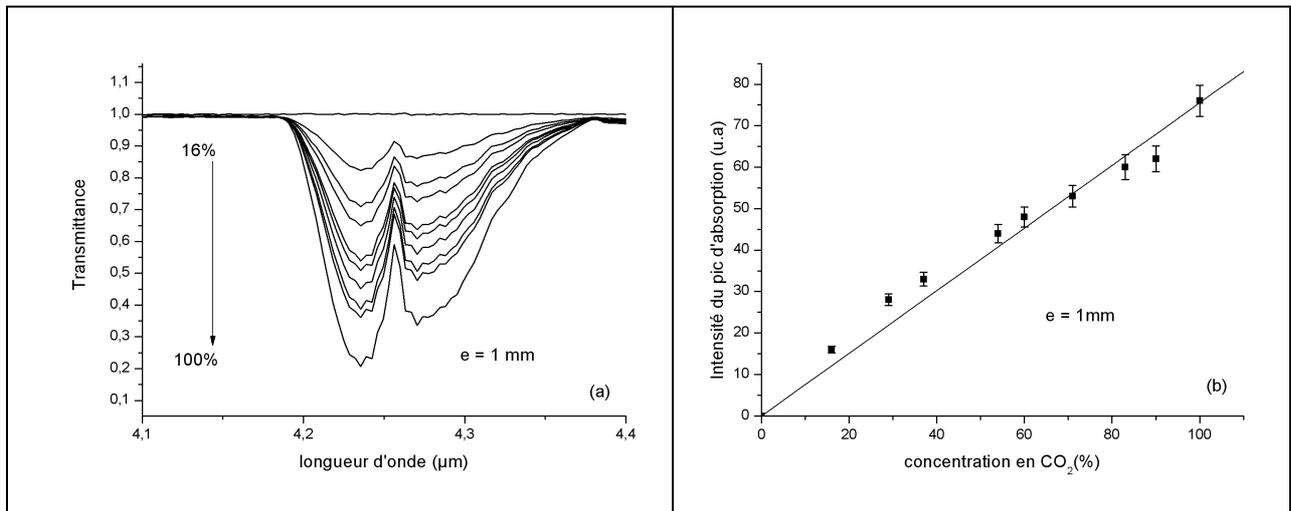
Des essais ont aussi été effectués à concentration constante en gaz et en augmentant la distance séparant les fibres pour évaluer la sensibilité.

Enfin, l'étude de la dynamique du système, à savoir la réversibilité et le temps de réponse, a été effectuée.

### 4.3. Seuil de détection

Les premiers essais ont été réalisés en espaçant les fibres de 1 mm environ. Les spectres en transmittance sont alors enregistrés pour des concentrations en CO<sub>2</sub> de 100, 90, 83, 71, 60, 54, 37, 29 et 16% en volume.

La courbe de calibration du système est alors tracée en reportant la valeur de l'intensité du pic d'absorption du CO<sub>2</sub> à 4,23 $\mu$ m en fonction de la concentration en CO<sub>2</sub>.

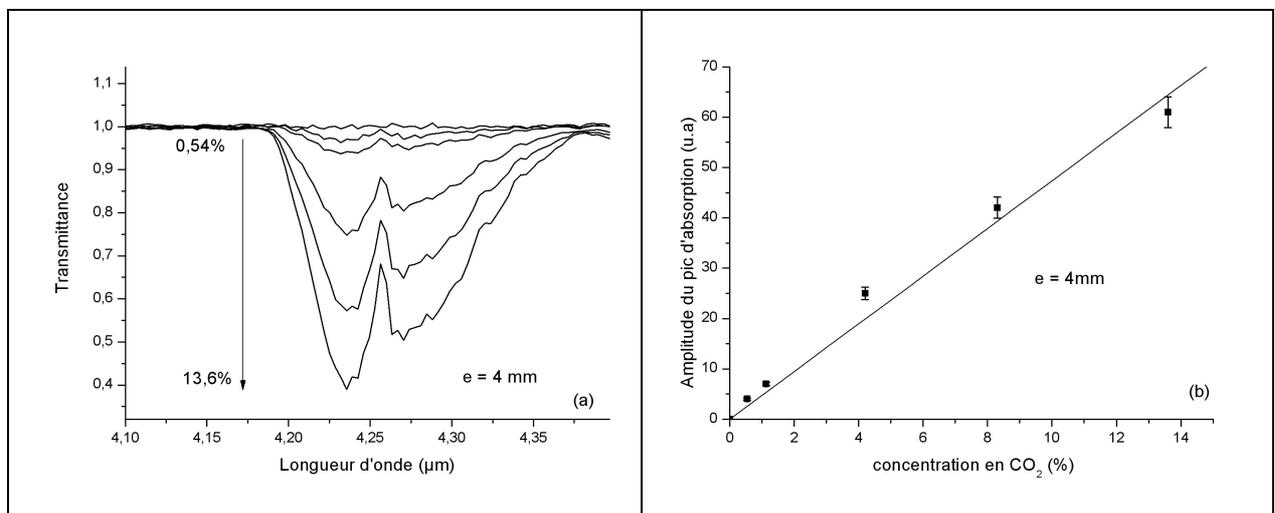


**Figure 16 : (a) : Spectres de transmittance pour des concentrations en CO<sub>2</sub> allant de 100 à 16% en volume et un écart entre les fibres de 1 mm. (b) : courbe de calibration du système**

La variation obtenue selon la concentration en dioxyde de carbone adopte une tendance linéaire respectant bien la loi de Beer-Lambert. Pour un écartement de fibres de 1 mm environ, la limite de détection à l'œil doit avoisiner les 10% de CO<sub>2</sub> en volume, ce qui n'est là encore pas suffisant.

Afin d'améliorer cette sensibilité, la distance séparant les fibres a été ajustée entre 1 et 4 mm et de nouveaux spectres ont ainsi été enregistrés.

Les spectres obtenus pour des concentrations de 13,6 ; 8,3 ; 4,2 ; 1,1 et 0,5% de CO<sub>2</sub> en volume ainsi que la courbe de calibration pour ces essais sont représentés sur la figure 17.



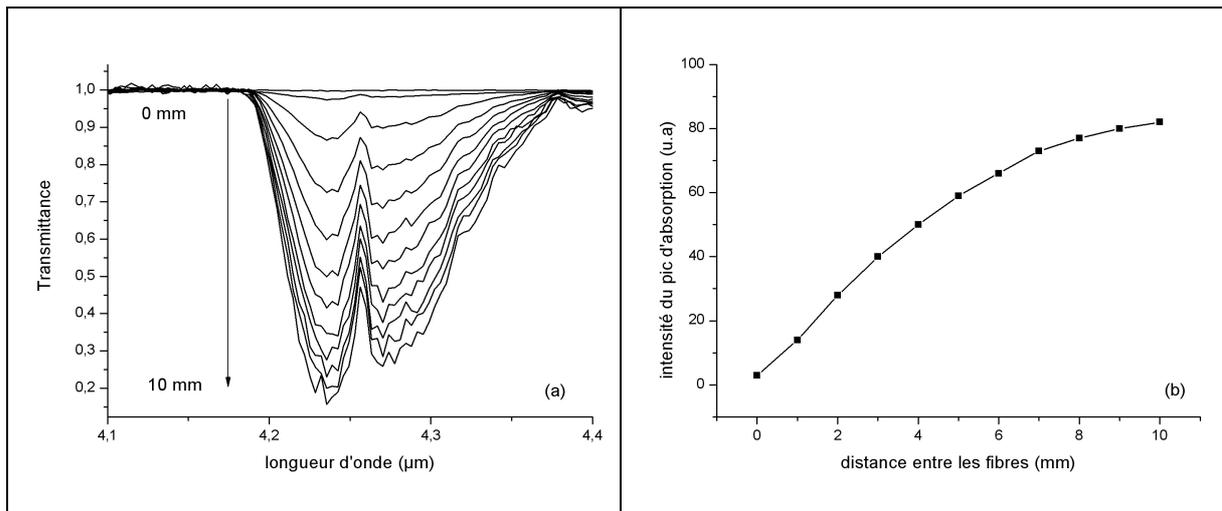
**Figure 17 : (a) : Spectres de transmittance pour des concentrations en CO<sub>2</sub> allant de 13,6 à 0,5% en volume et un écart entre les fibres de 4 mm. (b) : courbe de calibration du système**

La courbe de calibration montre une nouvelle fois l'accord avec la loi Beer-Lambert. Surtout, on a réussi à abaisser le seuil de détection à 0,5% en volume (soit 5000 ppm) de CO<sub>2</sub>. Ce résultat est d'autant plus encourageant que le système expérimental n'est pas optimisé, notamment sur l'alignement des fibres qui sont simplement placées en vis-à-vis dans le tube en inox.

### 4.3.1. Gain obtenu en fonction de l'écartement

La sensibilité du capteur augmente logiquement en fonction de l'écart laissé libre entre les fibres puisque le chemin optique traversé par le faisceau IR est plus long. Cependant, plus les fibres sont écartées, plus le signal récolté par la seconde fibre et ramené au détecteur du spectrophotomètre sera faible. Il est donc intéressant de connaître la distance idéale correspondant au meilleur compromis pour la sensibilité.

Des spectres en transmittance ont alors été enregistrés à concentration constante en CO<sub>2</sub> (10% en volume environ) en écartant les deux fibres d'un millimètre entre chaque mesure. (Figure 18)



**Figure 18 : (a) : Spectres de transmittance pour une concentration fixe de 10% en volume en CO<sub>2</sub> et un écartement allant de 0<sup>1</sup> à 10 mm. (b) droite reliant le maximum du pic à 4,23 μm à l'écart entre les fibres.**

On constate que pour une concentration fixe (environ de 10%), le pic enregistré, et donc la sensibilité, augmente avec l'écart entre les fibres, en accord avec la loi de Beer-Lambert, puisqu'on augmente la longueur du chemin optique et donc la longueur d'interaction entre la lumière et le dioxyde de carbone. Cependant, cette augmentation n'est pas linéaire avec la distance séparant les fibres. En effet si on observe la figure 18 b), on remarque qu'à partir de 4-5 mm d'écart entre les fibres, la pente de la droite a tendance à diminuer. Ceci signifie que l'apport dû à l'augmentation de la longueur en chemin optique est en partie annihilé par les pertes optiques à l'injection de la seconde fibre. Aussi, il ne paraît pas souhaitable d'écarter encore les deux fibres au-delà de 10 mm.

Une distance de 4 mm semble donc être le compromis idéal entre gain en sensibilité et perte en signal et sera donc la distance utilisée pour l'étude des paramètres dynamiques de notre capteur.

## 4.4. Temps de réponse et réversibilité du système

Pour déterminer ces deux paramètres, des spectres en transmittance sont enregistrés toutes les minutes<sup>2</sup>, la concentration en dioxyde de carbone introduite variant au cours du temps. On relève les valeurs du

<sup>1</sup> A 0 mm, les fibres sont en fait placées l'une contre l'autre mais il réside toujours une lame d'air les séparant permettant de au CO<sub>2</sub> de circuler et d'y être détecté.

maximum d'absorption pour le pic à 4,23  $\mu\text{m}$  pour chaque spectre, que l'on confronte avec la valeur de la concentration en dioxyde de carbone mesurée par l'analyseur CO<sub>2</sub> LFG 20. (Figure 19)

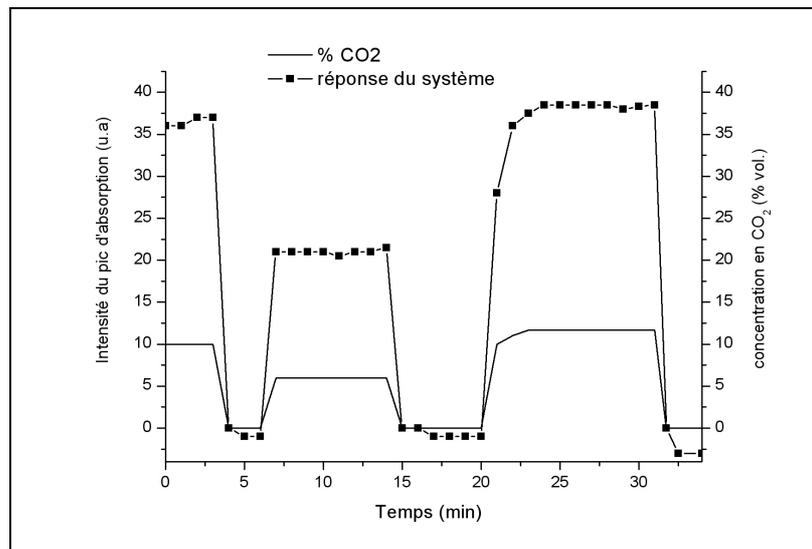


Figure 19 : Réponse du système au cours du temps lors de la variation de la concentration en CO<sub>2</sub> de 0 à X (X= 5 et 11 % en volume)

La réversibilité du système est cette fois-ci vérifiée puisque même après 3 cycles<sup>3</sup>, le système retrouve son état initial sans aucune absorption résiduelle parasite. En outre, la réponse du système épouse parfaitement la courbe représentant les variations en CO<sub>2</sub> enregistrées par l'analyseur.

Le temps de réponse est, quant à lui, inférieur à la minute, temps nécessaire au spectrophotomètre pour enregistrer un spectre. Toutefois, la détection étant basée sur la présence ou non de CO<sub>2</sub> entre les fibres, le temps de réponse du système doit être quasi-immédiat.

#### 4.5. Bilan de ces essais de détection par transmission du signal infrarouge

En utilisant deux fibres GeSe<sub>4</sub>, espacées de 4 mm, un capteur réversible, déporté par rapport à la source de gaz et permettant une analyse en continu, a été réalisé.

On a aussi pu évaluer son seuil de détection à 0,5% en volume, soit 5000 ppm en CO<sub>2</sub>, ce qui est tout à fait satisfaisant pour ces premiers essais puisqu'aucune optimisation du système n'a été ici réalisée, notamment sur l'alignement des fibres qui est un élément primordial pour la détection. Il a également été montré qu'un espacement de 10 mm entre les fibres permettrait d'abaisser ce seuil.

C'est dans cette configuration optique que des essais de détection de CO<sub>2</sub> ont été effectués au cours d'une campagne de mesure sur site naturel.

<sup>2</sup> 1 minute est le temps nécessaire au spectrophotomètre FTIR pour faire l'acquisition d'un spectre.

<sup>3</sup> 1 cycle représente l'ensemble des mesures avec et sans CO<sub>2</sub> prises consécutivement.

## 5. Campagne de mesure sur site naturel

### 5.1. Conditions de mesure

Le capteur optique a été testé sur le site émissif naturel en CO<sub>2</sub> à Sainte-Marguerite dans le Puy de Dôme. Ce site possède la particularité de présenter, sur une surface réduite, des concentrations en dioxyde de carbone allant de 0,03% à 100%. (Figures 20 et 21)



Figure 20: Photographie du site de Sainte-Marguerite

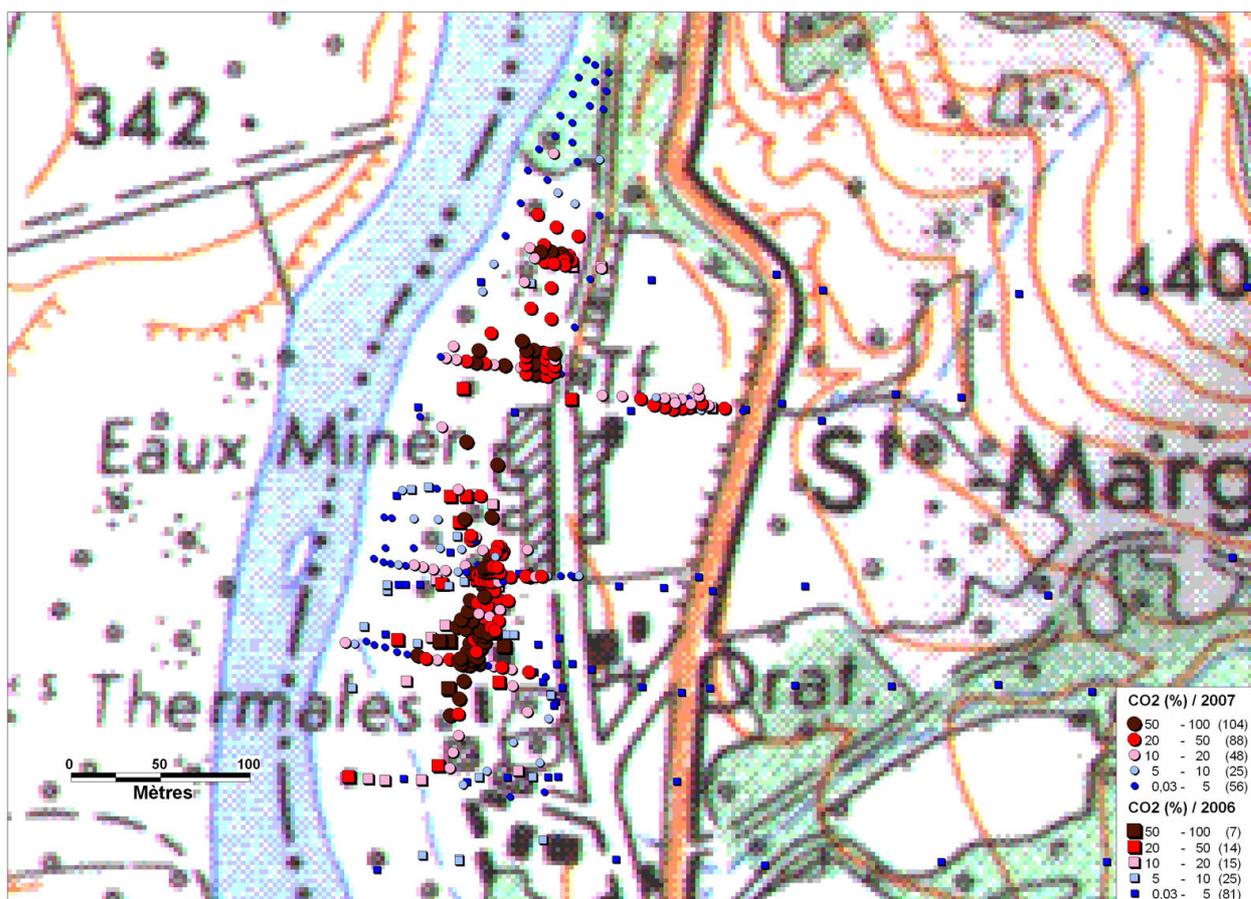


Figure 21: Carte du site de Sainte-Marguerite avec mesures de concentrations en CO<sub>2</sub> relevées sur le site par le BRGM

Des puits de 1m de profondeur et 125 mm de largeur ont donc été creusés pour des concentrations de 3,5 ; 5 ; 7 ; 9,5 ; 20 ; 50 et 100% en dioxyde de carbone.

Pour chaque puits, un spectre référence est enregistré à l'air, puis le capteur optique est plongé à une profondeur de 60 à 90 cm, et plusieurs spectres en transmittance sont alors enregistrés pour une même concentration afin de vérifier la répétitivité des résultats.

Tous les spectres sont enregistrés avec le spectrophotomètre FTIR de type Bruker Vector 22, accumulant 30 scans pour une résolution spectrale de 4 cm<sup>-1</sup> afin d'optimiser le rapport signal/bruit.



Figure 22 : Photos du capteur optique dans un puits pour une mesure de la concentration en CO<sub>2</sub>

Les photos du montage optique plongé dans un puits sont présentées dans la figure 22. Avant et après la série de mesures, la concentration en dioxyde de carbone présente dans le puits est contrôlée par un analyseur CO<sub>2</sub> de type Telegan LFG 20.

### 5.2. Montage expérimental

Étant donné la profondeur à laquelle sont effectuées les mesures ainsi que la distance entre le puits et le spectrophotomètre, la longueur de fibre atteint aisément les 4 m. Il était donc nécessaire d'utiliser une fibre dont les pertes optiques à la longueur d'onde d'absorption du dioxyde de carbone soient les plus faibles possibles. Pour cela, une fibre en verre As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> (AsSe), dont la synthèse et le fibrage ont été détaillés dans les chapitres 2 et 3, a été utilisée. Cette fibre, d'un diamètre de 380 μm, possède une atténuation de 0,2dB/m à 4,2μm comme le rappelle la figure 23.

Cette faible atténuation doit permettre de déporter le signal sur environ 50 m de fibres optiques.

En effet, la transmission du signal dans une fibre peut s'écrire :

$$T = T_0 \times e^{-\alpha \times \frac{\ln 10}{10} \times L} \quad \text{IV.9}$$

Avec :

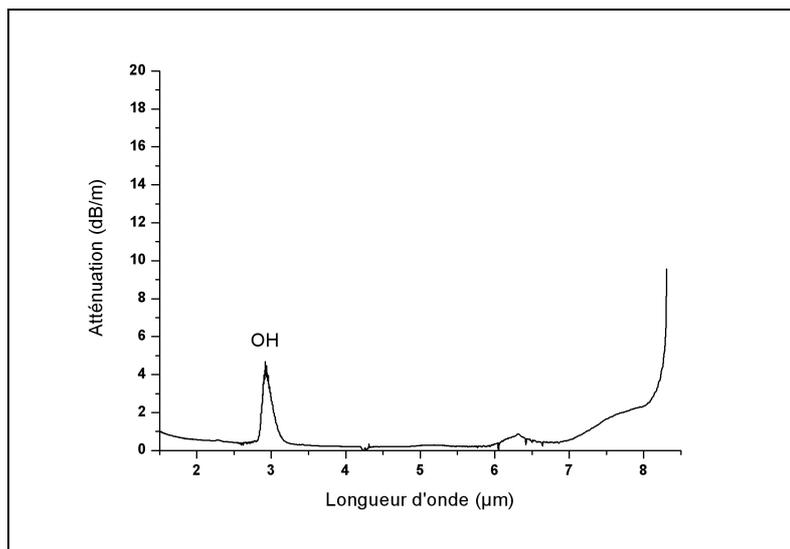
T : transmission de la fibre

T<sub>0</sub> : transmission maximale dans la fibre soit 100 %

α : atténuation de la fibre en dB

L : longueur de la fibre

Par exemple, une atténuation totale de 10dB permet de récupérer au bout de la fibre 10 % du signal transmis, ce qui semble raisonnable pour faire une mesure de détection du CO<sub>2</sub>. La longueur totale de fibre pouvant ainsi être utilisée est donc de 50 m. Ce signifie qu'il serait, à priori, possible de déporter la mesure jusqu'à 25 mètres de profondeur (la fibre faisant l'aller-retour, soit 50 m de fibre au total).



**Figure 23 : Courbe d'atténuation de la fibre AsSe utilisée pour les essais de détection sur le site naturel de Sainte-Marguerite.**

La purification du verre utilisé pour cette fibre a permis de totalement supprimer la bande d'absorption due au groupe [Se-H] située à 4,5μm. Sur ce spectre, on observe même l'absorption du dioxyde de carbone atmosphérique à 4,3 μm (petit pic négatif sur le spectre d'atténuation).

De plus, contrairement au montage utilisé au laboratoire, un soin particulier a été apporté à l'alignement des fibres.

Le montage ainsi utilisé pour la détection de CO<sub>2</sub> sur le terrain est présenté par la figure 24.

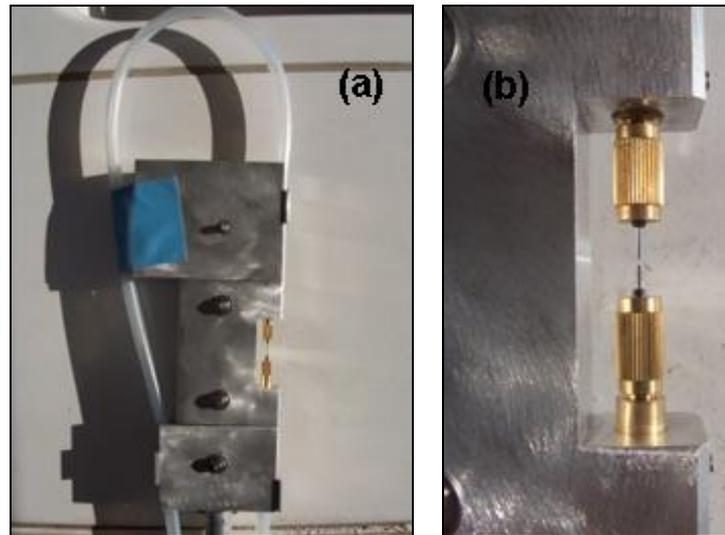


Figure 24 : Photos du montage pour la détection du CO<sub>2</sub> en milieu naturel(a). Zoom sur la partie mesure du montage (b).

Le bloc en inox où se logent les deux férules a été percé en une fois et dans un même bloc pour obtenir le meilleur alignement de fibres possible.

Concernant les mesures, les fibres sont espacées de quelques millimètres pour retrouver un seuil de détection semblable à celui déterminé lors des essais au laboratoire.

Enfin, les fibres sont protégées par un tuyau en plastique rigide pour éviter les chocs et la casse éventuels.

### 5.3. Résultats

#### 5.3.1. Reproductibilité des résultats

La première étape consiste à vérifier la reproductibilité des résultats lorsque l'on enregistre une dizaine de spectres à suivre dans un même puits.

Cette procédure a été suivie pour chaque puits mais les résultats obtenus ne seront présentés, par un souci de clarté, que pour le puits concentré à 100% en CO<sub>2</sub>. (Figure 25)

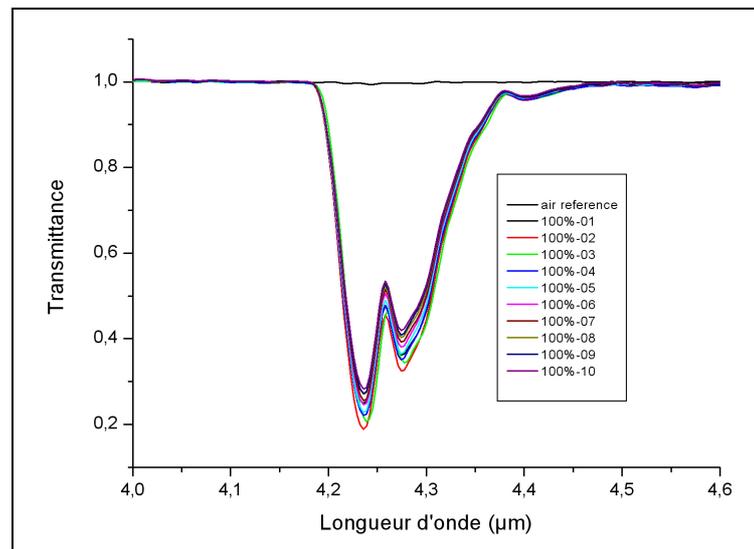


Figure 25 : Spectres en transmittance enregistrés pour une concentration en CO<sub>2</sub> de 100%

Les spectres ainsi enregistrés montrent que la réponse du système ne dérive pas dans le temps et que pour une même concentration, les spectres sont superposables.

### 5.3.2. Limite de détection

Pour déterminer la limite de détection de notre système, divers puits aux concentrations variées en CO<sub>2</sub> ont été testés.

Malheureusement, les plus faibles concentrations n'ont, pour l'heure, pas pu être analysées. En effet, le volume du puits étant important, de grandes fluctuations ont été observées pour des concentrations inférieures à 3,5% en dioxyde de carbone.

Les spectres pour des concentrations variant de 100 à 3,5% ont été enregistrés et sont présentés sur la figure 26. La courbe de calibration, reliant l'intensité maximale du pic d'absorption à 4.23 µm à la concentration en dioxyde de carbone, est également présentée pour ces valeurs.

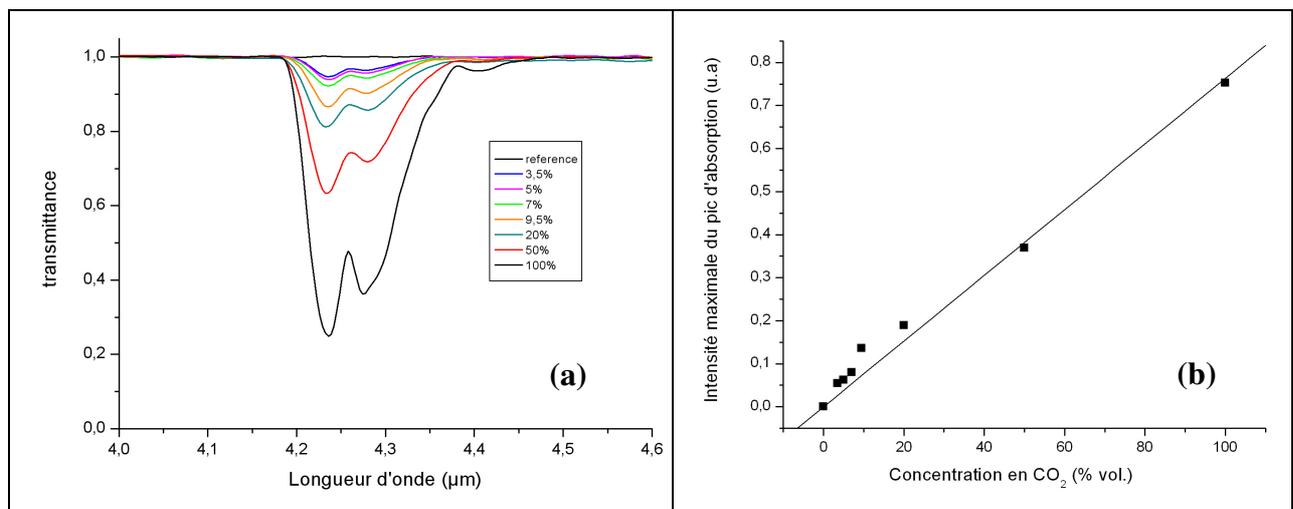


Figure 26 : (a) : Spectres de transmittance pour des concentrations en CO<sub>2</sub> allant de 100 à 3,5% en volume. (b) : courbe de calibration du système

Pour cette première campagne de mesure sur le terrain, nous montrons que notre technologie permet de détecter jusqu'à 3,5% de dioxyde de carbone dans des conditions difficiles. Ce seuil est même certainement plus bas, ce que nous vérifierons au cours d'une prochaine campagne de mesure.

### 5.3.3. Sensibilité du système aux variations de concentration

On s'est également intéressé à la dynamique de notre système pour vérifier que l'on pouvait enregistrer les variations de concentration en dioxyde de carbone dans les puits.

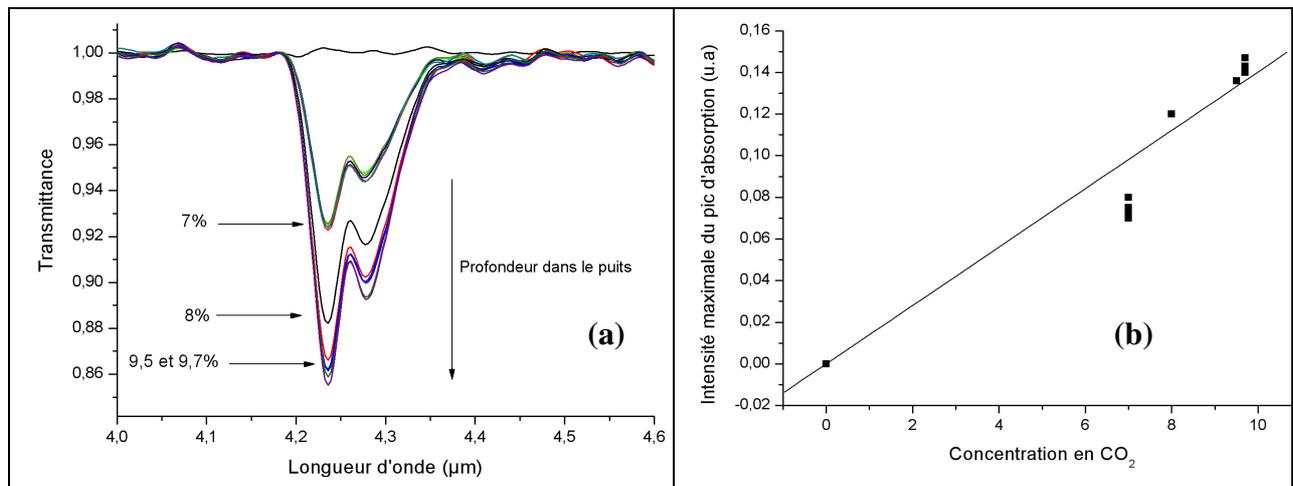
En effet, on a remarqué que lorsque la profondeur à laquelle on enregistre le spectre est modifiée cela entraîne des fluctuations de concentration en CO<sub>2</sub>.

Typiquement, ces mesures ont donc été réalisées en descendant le capteur vers le fond du puits et en enregistrant des spectres à intervalles réguliers. (Figure 27) Ainsi 3 profondeurs ont été testées pour un même puits amenant à 3 concentrations différentes en dioxyde de carbone.

- Première profondeur : 7 % en CO<sub>2</sub>
- Deuxième profondeur : 8 % en CO<sub>2</sub>
- Troisième profondeur : de 9,5 à 9,7 % en CO<sub>2</sub>

Les concentrations indiquées ont été mesurées en temps réel grâce à l'analyseur CO<sub>2</sub> de type LFG 20.

Entre la première et la troisième profondeur testée, la distance parcourue par le capteur optique est de l'ordre de la dizaine de centimètres.



**Figure 27 : (a) Spectres en transmittance enregistrés pour trois concentrations en CO<sub>2</sub> relatives à trois profondeurs de puits différentes. (b) courbe de calibration**

Tout d'abord, pour la première série de mesures enregistrée pour une concentration de 7%, les spectres se superposent parfaitement, preuve une nouvelle fois de la bonne reproductibilité des résultats pour une même concentration.

Avec l'augmentation de la profondeur et donc l'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone, l'intensité du pic mesurée à 4,23 μm augmente de manière linéaire comme le montre la courbe de calibration. (Figure 27 (b)).

Ceci montre que des variations de l'ordre de 1% en concentration de dioxyde de carbone sont clairement visibles par notre capteur optique.

#### 5.4. Bilan des essais

Cette campagne de mesure a montré que notre capteur optique basé sur la transmission du signal infrarouge entre deux fibres était efficace pour la détection du dioxyde de carbone en milieu naturel.

Une fibre AsSe, purifiée pour ne présenter aucune bande d'absorption parasite entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ , a été utilisée dans différents puits d'un mètre de profondeur.

Les principaux résultats montrent que des variations de l'ordre de 1% sont détectables dans une gamme de concentration allant de 3 à 100 % en dioxyde de carbone.

Malheureusement, les conditions du terrain n'ont pas permis de tester des concentrations inférieures à 3% puisque dans ce cas, le puits possède un volume trop important pour être stable en concentration suffisamment longtemps pour réaliser les mesures.

Toutefois, ces résultats sont très satisfaisants au regard des conditions rencontrées sur le terrain et du fait que la fibre n'était pas recouverte de gaine qui aurait pu la rendre encore moins cassante.

### 6. Vers la détection du CO<sub>2</sub> par voie planaire

La deuxième possibilité pour réaliser un détecteur sensible au CO<sub>2</sub> est l'utilisation de capteur planaire.

Vu les qualités de miniaturisation, de robustesse et la potentialité de production en masse offertes par les guides planaires, ils ont rapidement été envisagés pour une application en tant que capteur. Si on ajoute à cela, le fait que la majorité des espèces chimiques ont leur propre absorption dans le domaine infrarouge, les couches minces en verres de chalcogénures possèdent un attrait indéniable en vue d'une application en tant que capteur. Ainsi, quelques travaux sur les couches chalcogénures ont été récemment initiés dans ce domaine [21-23].

Malheureusement, la technologie n'est pas suffisamment aboutie, notamment en verre de chalcogénures, pour développer, à l'heure actuelle, un capteur en verre de chalcogénures sensible au dioxyde de carbone. Néanmoins, plusieurs possibilités ont été imaginées pour la réalisation d'un micro-capteur en verre de chalcogénures. En effet, on verra qu'il est possible d'utiliser directement des couches minces pour réaliser un capteur planaire. Cependant, pour un gain en sensibilité, il est possible de graver ces films pour obtenir des capteurs à partir de guides canalisés.

#### 6.1. État de l'art des micro-capteurs pour la détection biochimique sélective

Les techniques permettant la détection chimique à l'aide de capteurs planaires sont nombreuses mais souvent dédiées au domaine du visible ou proche infrarouge.

Nous pouvons citer, par exemple, les cristaux photoniques et leurs arrangements périodiques de motifs. Ces structures sont de plus en plus étudiées en vue de développer des capteurs biochimiques grâce à leur faculté à confiner la lumière sur de petites surfaces.[24-26]

Une seconde possibilité réside dans l'utilisation du silicium poreux. La porosité d'un tel système offre ainsi de plus grandes surfaces de contact avec la substance à analyser et donc, en théorie, une plus grande sensibilité. Avec le silicium poreux, la détection chimique peut être basée sur la modification des

propriétés électriques [27, 28], mais aussi des propriétés optiques comme la variation de la photoluminescence[29].

Mais les détails concernant ces composants ne seront pas plus développés dans cette partie, où, nous nous intéresserons plus particulièrement aux techniques en microoptiques permettant une détection sélective, soit via la fonctionnalisation de surface, soit par absorption directe ou de l'onde évanescente à une longueur d'onde spécifique.

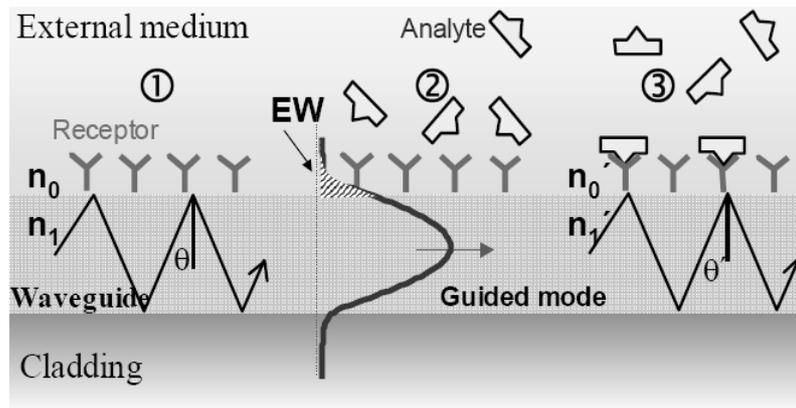
Une solution avancée et commerciale est développée par la société SILIOS et basée sur un mini-spectromètre.

Les mini-spectromètres SILIOS résultent de l'association d'une puce optique passive spécifique et d'un imageur adapté au domaine spectral mesuré. La puce est composée de filtres en longueurs d'onde tous réalisés simultanément sur le même substrat (intégration monolithique). L'imageur accolé à la puce enregistre une image en niveaux de gris qui discrétise le spectre de la lumière incidente. Le nombre de bandes spectrales filtrées, leur centrage et leur largeur sont définis à la conception selon la demande du client.

SILIOS fournit aussi des sources conçues sur mesure et basées sur la technologie DEL (Diode ElectroLuminescente). Ces sources sont stables et leur durée de vie est au moins 10 à 100 fois supérieure à celle de n'importe quelle technologie.

#### *6.1.1. Fonctionnalisation de surface d'un guide planaire*

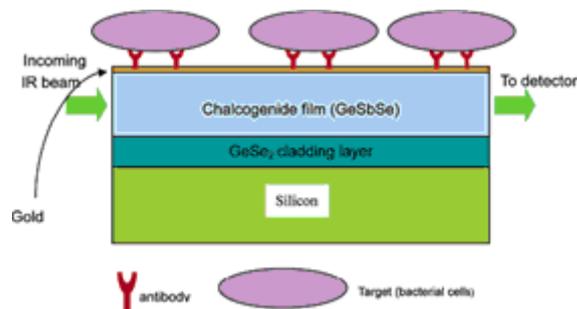
Une première possibilité consiste à fonctionnaliser le guide d'onde planaire en déposant une surface réactive avec l'élément à détecter. Comme le montre, le schéma suivant, lorsqu'il y a un changement dans les caractéristiques optiques du milieu extérieur (c'est-à-dire un changement d'indice de réfraction ou une réaction biochimique), cela se traduit par une modification des propriétés optiques de l'onde se propageant dans le guide. Ce phénomène est induit via le champ évanescent se propageant sur plusieurs centaines de nanomètres dans le milieu extérieur. Pour l'évaluation d'interactions spécifiques, le récepteur est attaché de façon covalente sur la surface du capteur (1), alors que la molécule complémentaire va venir se fixer librement au récepteur (2). La reconnaissance de la molécule complémentaire par le récepteur va causer le changement de l'indice de réfraction détectable par le capteur optique (3).



**Figure 28 : Détection par champ évanescent basé sur le principe d'interaction de biomolécules dans un micro-capteur optique**

Une des techniques les plus utiles pour la fonctionnalisation de surface d'un capteur optique est la formation en première étape d'une mono-couche auto-assemblée (SAM) [30]. En raison des difficultés posées par la chimie des chalcogénures comme leur forte réactivité avec des solvants basiques, la fonctionnalisation via une couche d'or a été choisie. L'or est un métal intéressant en raison notamment de sa durabilité chimique contre l'oxydation, ce qui est important pour les applications biologiques. Il est également intéressant pour sa bonne adhérence quand il est déposé sur une couche sulfure, probablement due à la création de liaisons Au-S.

Un capteur biochimique a ainsi été réalisé à partir d'une couche mince en verre de chalcogénures recouverte par des îlots d'or de 20 nm d'épaisseur [31, 32]. Une représentation schématique du capteur planaire, développée par *Yu et al.*, avec une surface fonctionnelle, est donnée par la figure suivante.



**Figure 29 : Représentation schématique d'un capteur biologique planaire**

Jusqu'à présent, il a été démontré une bonne compatibilité des couches chalcogénures, qu'elles soient sulfures ou sélénures, avec les premières étapes de fonctionnalisation (caractérisation par FT-IR ou PM-IRRAS). La détection proprement dite via un faisceau se propageant dans le guide planaire de chalcogénures n'a pas encore été rapportée.

#### 6.1.2. Absorption dans une zone libre de propagation

Dans cette configuration, deux guides planaires sont espacés par une zone libre où le signal lumineux peut être absorbé par une molécule chimique. On parle de structure ARROW (pour Anti-Resonant Reflective

optical Waveguide en anglais). Cette solution offre l'avantage d'avoir un très bon alignement entre les deux guides planaires. Les premiers travaux ont porté sur la réalisation de ce type de capteur en technologie silicium [33, 34], avant d'être adapté aux verres de chalcogénures pour permettre une détection chimique dans le moyen infrarouge. [35]

Dans ce cas, c'est une structure multicouche, avec trois couches provenant de deux matériaux chalcogénures différents, permettant le guidage de la lumière dans la couche centrale.

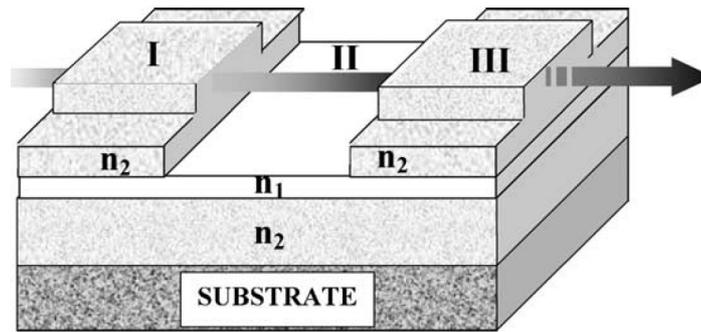


Figure 30 : Configuration d'un capteur « ARROW » composé de trois couches en verre de chalcogénures [35]

Cette configuration nécessite une étape de gravure qui doit être parfaitement maîtrisée pour éviter des flancs incurvés, pouvant être à l'origine d'une augmentation des pertes optiques. Pour le moment, aucune détection optique n'a pu être obtenue par cette technique.

### 6.1.3. Détection par champ évanescent

C'est une technique largement utilisée avec les fibres optiques et qui voit également son développement au sein de l'optique intégrée. Le principe, beaucoup plus détaillé dans le cas des fibres optiques dans le chapitre 4, repose sur la création d'un champ évanescent à l'interface guide/air qui va venir sonder le milieu environnant. Si ce dernier est composé de molécules absorbant la longueur d'onde transmise dans le guide, alors l'intensité lumineuse est modifiée et on observe la détection.

L'objectif est donc de mettre en contact la molécule à analyser avec le guide pour entraîner une modification de ce champ évanescent.

Pour ce faire, plusieurs configurations de capteurs ont tout d'abord été réalisées en oxyde ou oxynitride de silicium comme par exemple des résonateurs [36, 37], des cavités [38] ou des spirales [39, 40], qui peuvent être utilisés pour une application en tant que capteur.

Ces composants ont ensuite été transposés aux verres de chalcogénures afin d'accroître le domaine d'utilisation vers les grandes longueurs d'onde [41-43].

Pour ce qui est de la réalisation d'un capteur complet avec un support microfluidique pour la détection chimique, *Hu et al.*, ont récemment démontré la faisabilité d'un capteur chimique à l'aide de guide en verre de chalcogénures [21]. Ils ont ainsi montré la détection de N-méthylaniline à 1496 nm environ.

Afin d'accroître la sensibilité de leur capteur, ils veulent se tourner vers la réalisation de guides canalisés à jonction Y.

Il apparaît donc en vue de cet état de l'art qu'il serait intéressant de voir s'il est possible d'utiliser les verres de chalcogénures de composition originale et optimisée pour réaliser des microcomposants optiques, capables de détecter des espèces chimiques absorbants dans le moyen infrarouge. C'est pourquoi, nous nous sommes orientés vers la réalisation de guides canalisés à jonction Y en verre de chalcogénures dans un objectif final d'une détection de CO<sub>2</sub> gazeux par voie optique (projet ANR 2009-2011 : détection du CO<sub>2</sub>).

## 6.2. La gravure de guides canalisés en verres de chalcogénures

La réalisation d'un guide d'onde nécessite un confinement maximum de l'énergie pour le signal et un bon recouvrement des faisceaux dans la région active de la structure pour un amplificateur optique. La réalisation d'un guide tridimensionnel, qui permet le confinement à la fois suivant l'axe Ox et suivant Oy, devient donc nécessaire.

De toutes les études sur les verres chalcogénures, ce sont les effets photosensibles qui sont le plus référencés dans la littérature pour obtenir des guides confinés latéralement. Considérant la faible énergie des verres (1-3 eV), il est facile, par simple illumination avec un laser en lumière visible, d'induire des changements photoinduits de l'ordre structurel (changement de densité, photoexpansion), optique (changement d'indice de réfraction, photonoircissement), chimique (photodissolution). On attribue ces effets à la rupture de liaisons chimiques et au réarrangement (rotation, changement d'angle) de molécules dans la matrice vitreuse [44, 45]. L'effet photosensible est utilisé afin d'induire par écriture laser des guides canaux dans des couches minces, ce phénomène se nomme la photoinscription. Sous l'effet d'une illumination à une longueur d'onde appropriée, l'indice de réfraction de la couche se trouve modifié, entraînant la réalisation d'un guide d'onde [46-49]. Une irradiation dans l'UV (244 nm) a permis d'inscrire un guide canalisé (0,5 dB/cm) dans des verres de GaLaS par photocontraction en surface d'une largeur de 13 μm par 6μm. Un effet similaire a récemment été enregistré sur une couche de As<sub>2</sub>S<sub>8</sub> [50-52]. A notre connaissance, dans la zone de transparence du verre, la technologie par irradiation laser femtoseconde à 800 nm n'a encore jamais démontré de guidage par photoinscription dans le cas des verres de chalcogénures.

Notons également des études sur l'activation de la photodissolution d'ions Ag par illumination [53-56] ou par voie thermique [57-59]. Des phénomènes d'absorption ou de diffusion augmentent les pertes optiques avec la photodissolution de l'argent. Les pertes par propagation sont de l'ordre de 9 dB/cm à 1480 nm dans une couche d'As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de 700 nm d'épaisseur [60]. Récemment, des pertes de 0,3 dB/cm ont été obtenues sur une couche Ge-As-Se. [61]

### 6.3. Techniques de gravure sélectionnées pour ces travaux

La technique majoritairement utilisée pendant ces travaux, pour réaliser des guides canalisés en verre de chalcogénure, est la gravure physique. La réalisation de ces guides est effectuée à l'Institut Électronique et des Télécommunications de Rennes (IETR) en collaboration avec Hervé Lhermite. Le but étant d'obtenir des pertes optiques les plus faibles possibles, un angle de marche proche de 90°, un fond de gravure propre et un guide bien défini sont nécessaires.

La première étape pour la réalisation de guides est la photolithographie.

#### 6.3.1. Photolithographie

La photolithographie désigne l'ensemble des opérations permettant de transférer le motif d'un masque sur la surface d'un substrat. Le schéma de principe est donné sur la Figure 31.

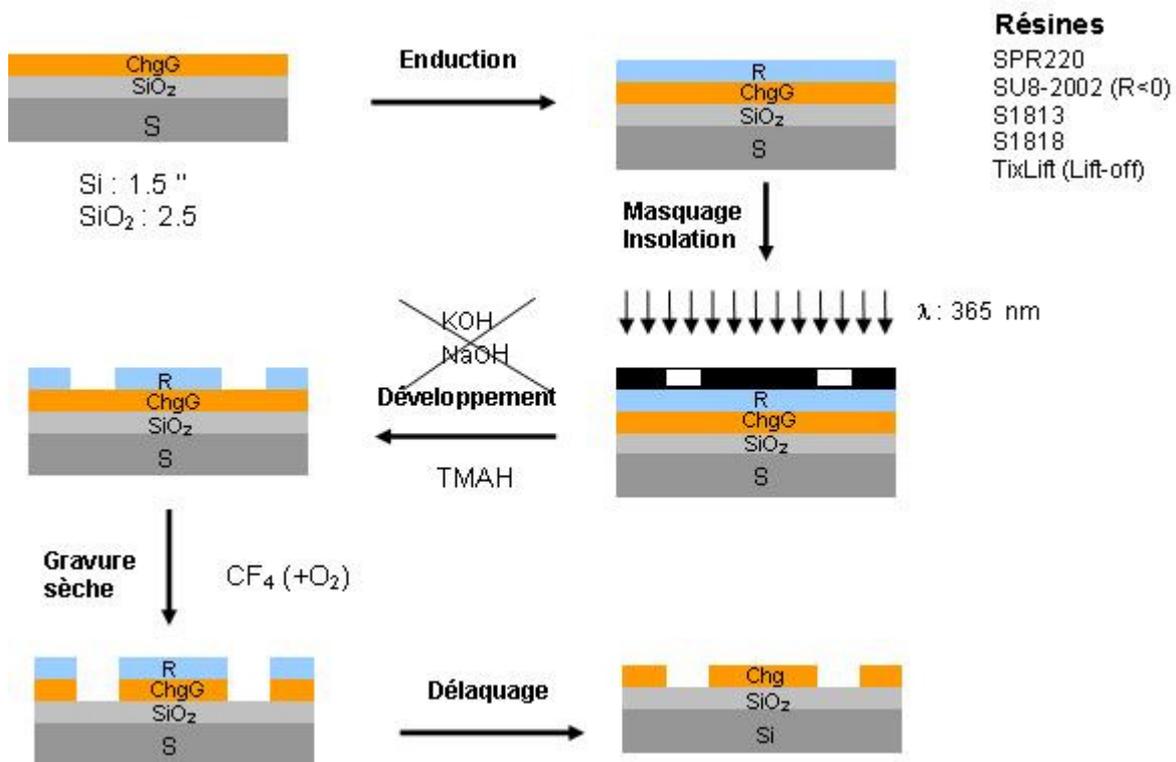


Figure 31 : Schéma de principe de la photolithographie

La photolithographie est composée de trois étapes que sont :

- 1- Application de la résine photosensible à la surface de la couche sous la forme d'un film adhérent à la surface, qui devra aussi résister à la gravure
- 2- Insolation de la résine par un rayonnement UV au travers d'un masque. Les zones irradiées vont voir leur solubilité évoluer selon le type de résine (négative ou positive) utilisé.
- 3- Développement de la résine afin de faire apparaître les zones à graver.

Un premier masque utilisé offre un éventail de guides allant de 2 à 400 μm afin de pouvoir obtenir un panel complet de largeur de guides. En vue d'une application en tant que micro-capteur, un second masque est utilisé. Il permet d'obtenir des guides canalisés à jonction Y.

## 6.3.2. Gravure RIE

La gravure sèche est une technique de gravure plasma dans laquelle interviennent à la fois les effets de bombardement par des ions et des réactions chimiques. On la dénomme R.I.E. (Reactive Ion Etching en anglais). Le procédé de gravure est similaire à celui utilisé pour la pulvérisation cathodique.

Le gaz utilisé pour la gravure est ici le CF<sub>4</sub>, qui permet d'avoir une attaque chimique anisotrope des films avec des vitesses de gravure intéressantes.

La puissance varie de 100 à 300 W, ce qui permet d'avoir une vitesse de gravure relativement élevée pour pouvoir graver des épaisseurs importantes tout en ayant la possibilité d'un contrôle de la profondeur de gravure. La pression et le débit ont été étudiés dans un domaine de 0,3 à 30 mT et de 1 à 30 sccm, respectivement.

A titre d'exemple comparatif, le tableau suivant regroupe les vitesses de gravure en fonction du matériau déposé pour un jeu de paramètres de dépôt (puissance, débit et pression) donné.

		Vitesse de gravure
Pulvé.	2S1G	100 nm/min
	2S1G-Se	70 nm/min
PLD	2S1G	200 nm/min
	2S1G-Se	70 nm/min

**Tableau 1 : Vitesses de gravure pour le matériau 2S1G et 2S1G-Se, déposés par pulvérisation cathodique et PLD avec une puissance de 100W, une pression de 0,3 mT et un débit en CF<sub>4</sub> de 10 sccm.**

Les images suivantes (Figure 32) représentent des images MEB de guides obtenus par gravure physique, dans les conditions précédemment citées.

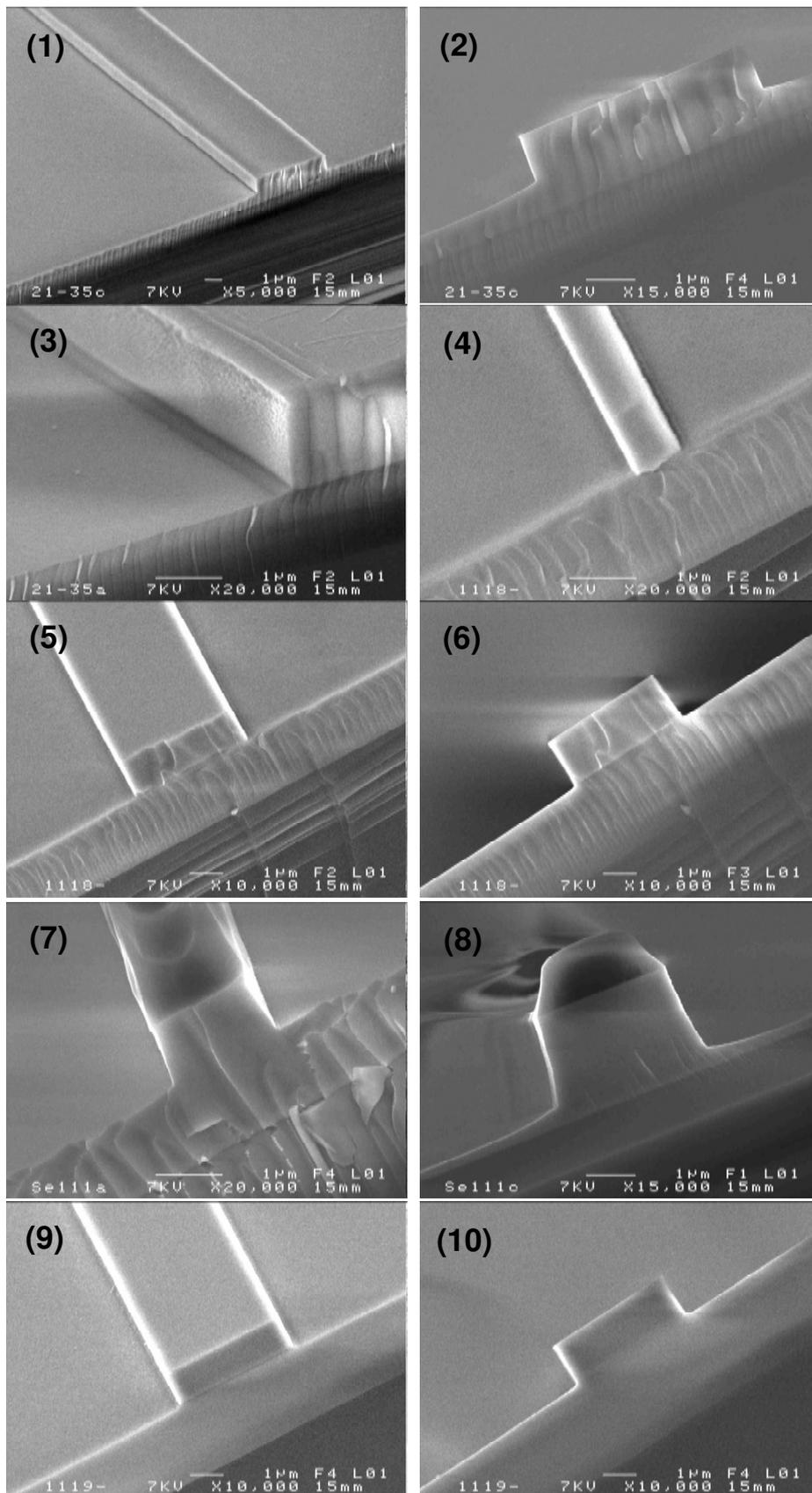


Figure 32 : Images MEB d'un guide 2SiG déposé par pulvérisation (1 à 3), par PLD (4 à 6) et d'un guide 2SiG-Se déposé par pulvérisation (7 et 8) et par PLD (9 et 10)

Avec de telles conditions, la profondeur de gravure maximale pouvant être atteinte est de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ . Cependant, cette épaisseur doit encore être augmentée, si l'on veut injecter dans ces guides, des longueurs

d'onde appartenant au moyen infrarouge. C'est pourquoi, nous nous sommes également tournés vers d'autres gaz chlorés et/ou bromés associés à une gravure ICP pour favoriser des gravures plus profondes et augmenter la vitesse de gravure.

### 6.3.3. Gravure RIE d'un guide multicouche

Les structures multicouches possèdent un fort contraste d'indice et sont donc une autre solution envisagée pour un meilleur confinement de la lumière dans le guide, et donc une voie possible dans l'optique d'une application capteur.

Des tests de gravure RIE ont donc été réalisés sur une double couche composée d'un film en 2S1G-Se déposé sur un film en 2S1G. Une vitesse de gravure approximative de 100 nm/min (3,2  $\mu$ m gravé en 30 mn) a été obtenue avec une puissance de 200 W, une pression de 0,3 mT et un débit de 1 SCCM (Figure 33). On observe que les flancs de gravure sont droits avec un fond de gravure très propre. Les deux couches de matériaux ont ainsi réagi similairement à la gravure.

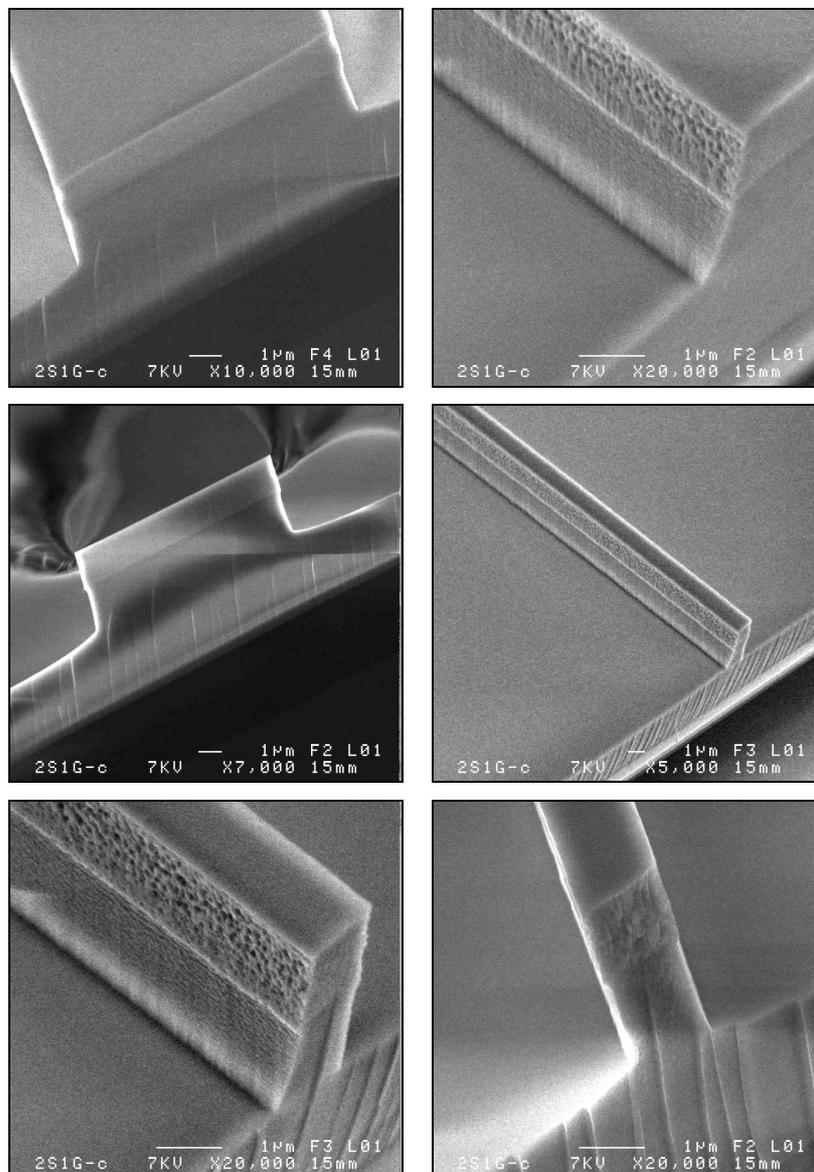


Figure 33 : Images MEB d'une double couche 2S1G-Se sur 2S1G déposée par pulvérisation

## 6.3.4. Gravure ICP chlorée ou bromée

Ces essais ont été réalisés tout récemment au Laboratoire de Photoniques et de Nanostructures (LPN) à Marcoussis en collaboration avec Sophie Bouchoule et Charlie Gosse. On utilise ici, la gravure ICP (Inductively Coupled Plasma en anglais) avec un mélange de gaz HBr/Cl<sub>2</sub>. Cette méthode, permettant un taux d'ionisation plus important du plasma, doit nous permettre de graver plus profondément et avec des vitesses de gravure plus importantes.

Un exemple d'images MEB de guides canalisés en verre 2S1G sulfure est présenté dans la Figure 34.

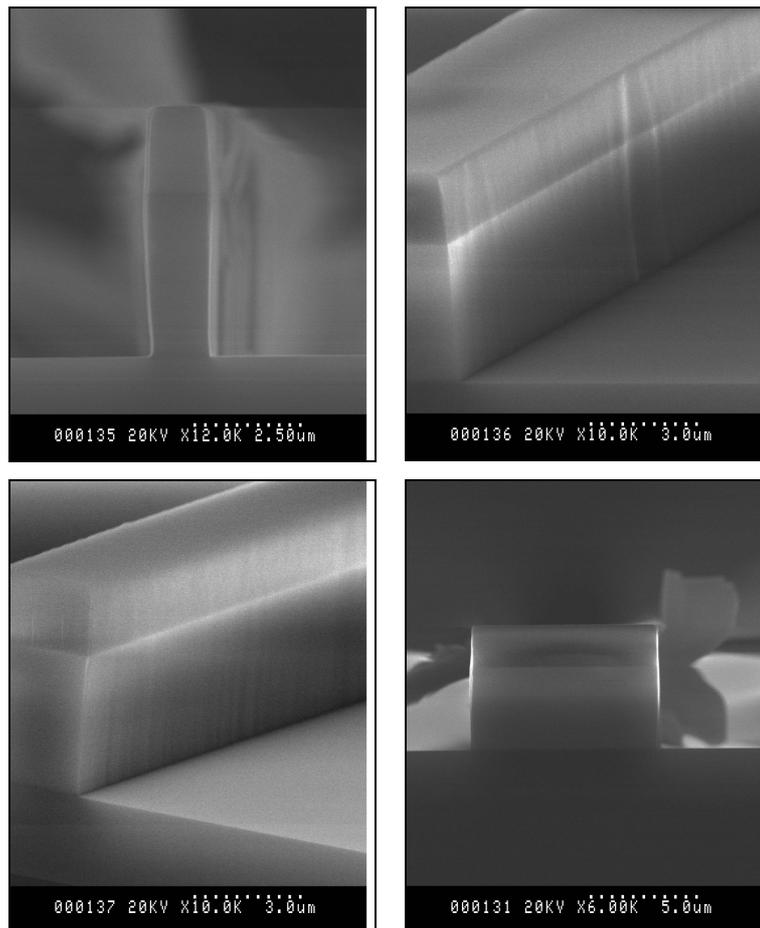


Figure 34 : Images MEB de guides en verre 2S1G obtenus par gravure ICP

Les conditions ainsi que la vitesse de gravure sont répertoriées dans le tableau suivant.

Matériaux	Pression	Débit	Puissance	Vitesse de gravure
2S1G	2 mT	HBr : 50 sccm Cl <sub>2</sub> : 8 sccm	250 W	1-1,5 μm/min

Tableau 2 : Conditions de gravure ICP et vitesse de gravure obtenue pour les guides 2S1G

Ces premiers résultats sont très satisfaisants puisqu'ils ont permis de graver une couche de 3 μm d'épaisseur avec des vitesses de gravure élevées.

Les images montrent également que les bords des guides restent tout de même bien droits, ce qui est très encourageant pour la suite de cette étude.

Une seconde campagne de gravure a été réalisée pour graver des couches 2S1G plus épaisses, de l'ordre de 6  $\mu\text{m}$ . La gravure de système multicouche a également été étudiée. Une double couche 2S2G/2S1G ( $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}/\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ ) a ainsi été gravée par ICP chlorée. L'utilisation d'un gaz chloré doit permettre une meilleure gravure des composés du gallium, ce qui est habituellement plus difficile par gravure RIE car formant avec le gallium des composés peu volatiles.

La Figure 35 montre les images MEB de guides 2S1G et 2S2G/2S1G.

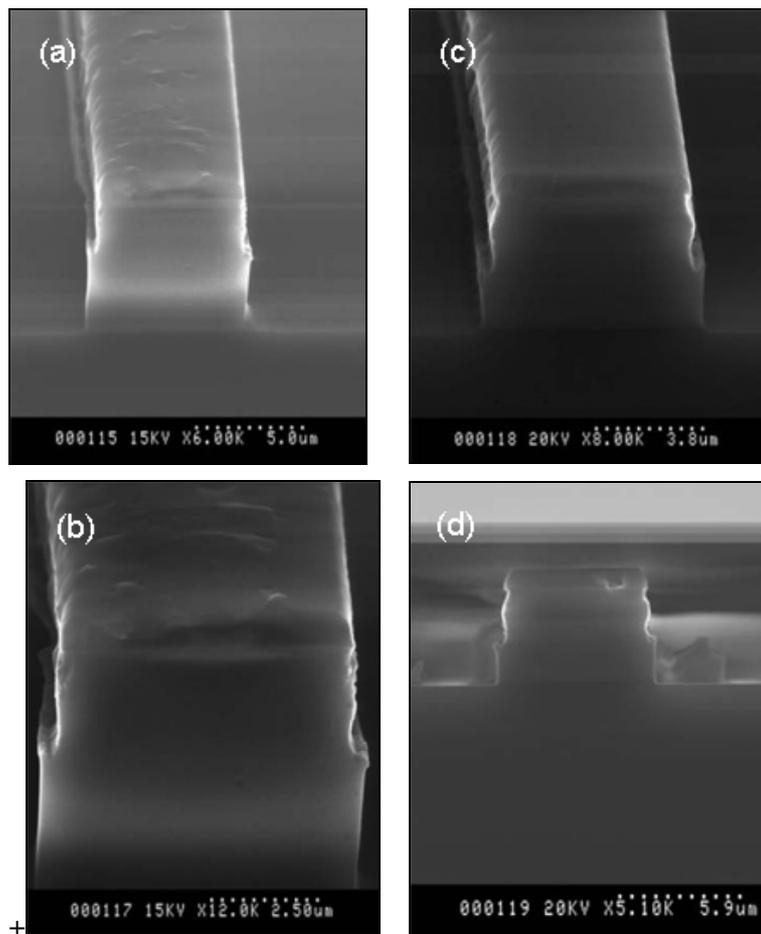


Figure 35 : Images MEB des guides 2S1G (a et b) et structure multicouche (c et d) gravés par ICP chlorée

On a ainsi montré une gravure de guide de 5,76  $\mu\text{m}$  pour le verre 2S1G et 5,63  $\mu\text{m}$  pour la structure multicouche pour des vitesses de gravure de, respectivement, 527 nm/min et 536 nm/min. Malheureusement, comme le montre les images MEB, les bords ont été gravés irrégulièrement avec la formation d'une marche en haut du guide. Le même phénomène est présent dans la structure multicouches 2S2G/2S1G.

A noter que pour tous les guides gravés au LPN, il reste un résidu de résine sur le haut des guides. Ceci devrait être réglé en optimisant l'étape finale de délaquage. Par contre, on observe que les vitesses de gravure sont très variables, allant de 500 nm/min environ à plus de 1µm/min. Il est donc primordial de fixer au mieux les paramètres de gravure afin de fixer la vitesse de gravure et ainsi avoir un réel contrôle sur cette étape.

Il reste donc à optimiser la tenue de la résine sur ces guides et les conditions optimales pour le choix du mélange gazeux, pression, puissance et débit. Les études sont en cours.

## 6.4. Caractérisation optique en champ proche et mesures de pertes

### 6.4.1. Mesure en champ proche

La spectroscopie en champ proche fait appel au couplage de la lumière dans un guide, à partir d'une fibre optique. Cette méthode consiste à injecter une onde lumineuse monochromatique par une extrémité du guide, et à visualiser le profil du signal transmis lors de sa sortie à l'autre extrémité. Le schéma du principe est illustré par la Figure 36.

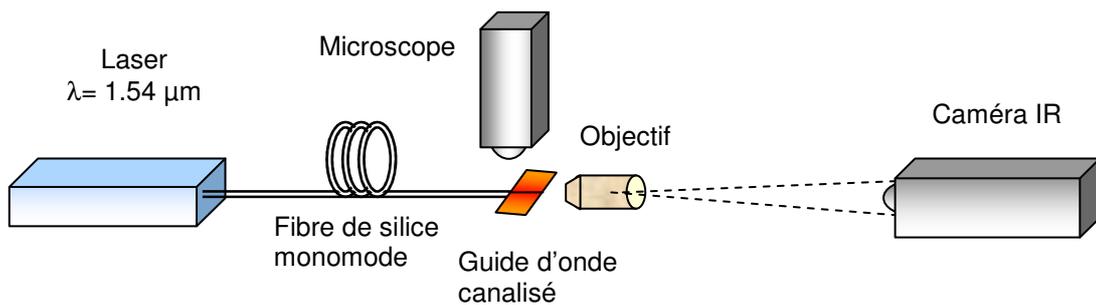


Figure 36 : Représentation schématique d'un montage de champ proche

Dans une première approche pour la caractérisation optique des guides planaires, une étude a été réalisée dans le proche infrarouge et devra s'étendre dans le moyen-IR proche de la longueur d'onde d'intérêt (4,3µm).

La lumière monochromatique, émise par une diode laser ( $\lambda = 1540 \text{ nm}$ ), est guidée par une fibre optique monomode vers le guide. La qualité du couplage entre la fibre et le guide est assurée par micropositionnement de la fibre dans les trois directions de l'espace. En sortie de guide, un objectif grossissant permet de focaliser l'image du champ proche sur une caméra infrarouge. Le traitement informatique de cette image fournit alors les profils d'intensité des modes guidés. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Joël Charrier du laboratoire FOTON (Fonctions Optiques pour les Technologies de l'informatiON) de Lannion.

Les mesures en champ proche sont ainsi réalisées sur des guides canalisés de 2 à 150 µm de largeur. Ces mesures ont pour but de montrer le guidage de la lumière dans les différents canaux. Un premier exemple

est donné par la figure 36 qui montre le confinement de la lumière dans un guide 2S1G de 150 μm de large.

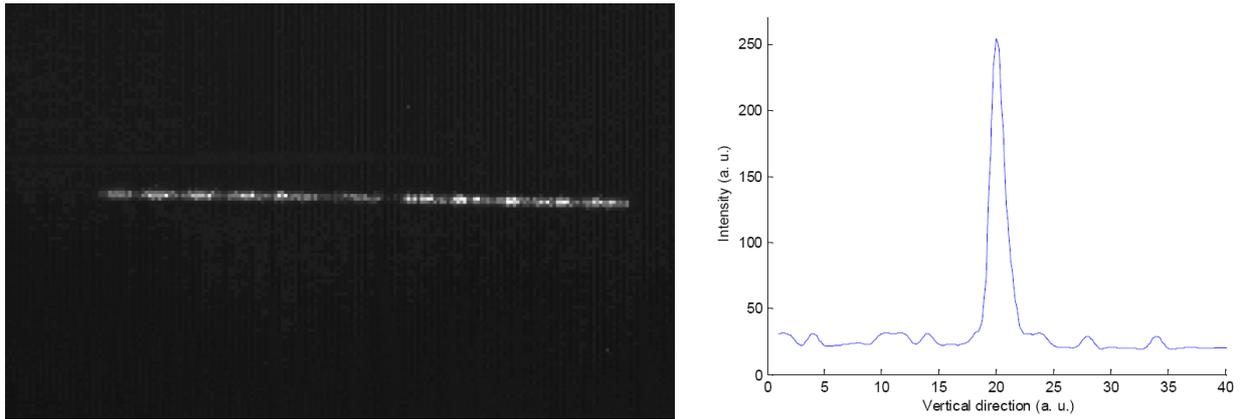
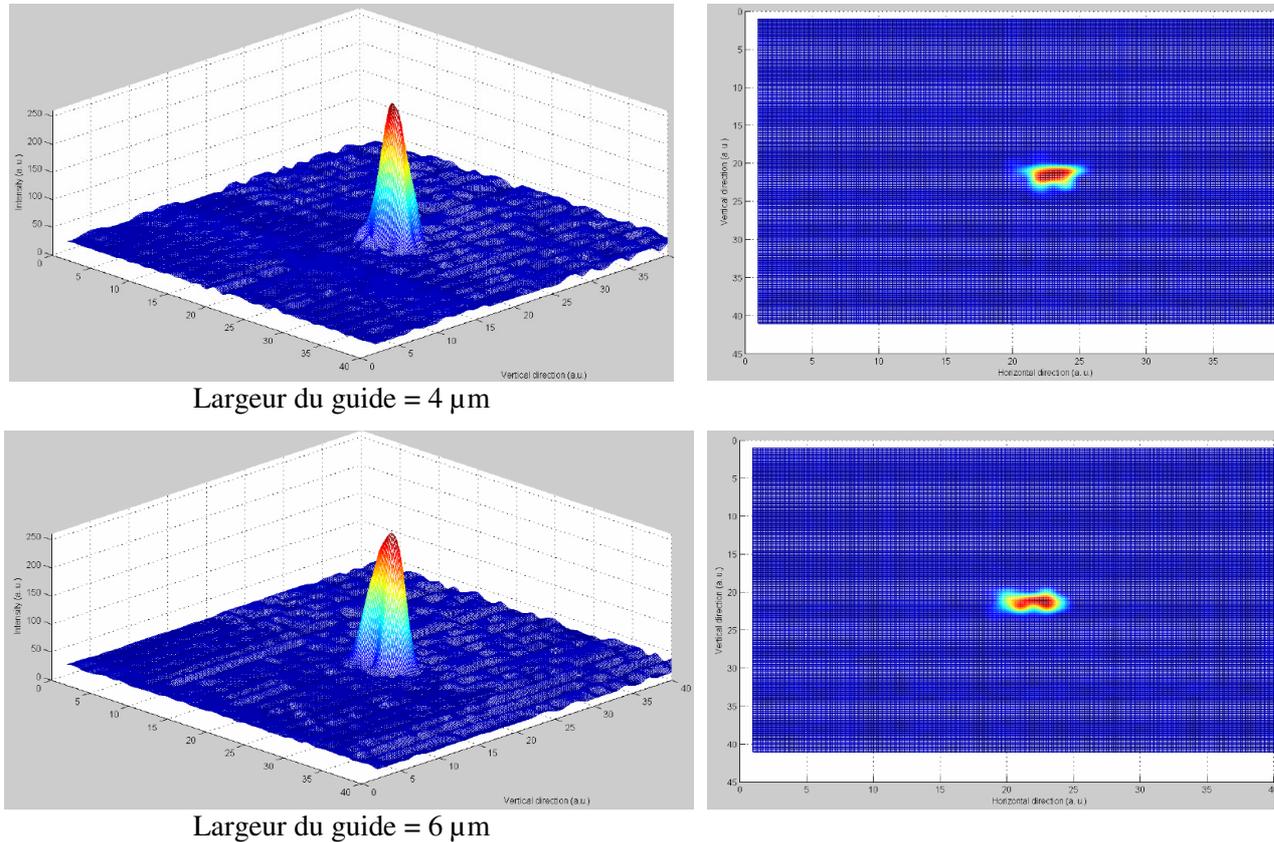


Figure 36 : Images en champ proche d'un guide de 150 μm de large à 1,54 μm

Des guides plus petits (de 4 et 6 μm) ont également été testés et les images en champ proche sont données par la figure 38.



Largeur du guide = 4 μm

Largeur du guide = 6 μm

Figure 38: Images en champ proche de guides ayant une largeur de 4 et 6 μm mesurées à 1,54 μm

6.4.2. Types de pertes optiques dans un guide canalisé

La mesure des pertes optiques est une étape essentielle dans la caractérisation des guides canalisés. Il est nécessaire de distinguer les pertes intrinsèques, inhérentes au matériau et qui donne la limite théorique d'un verre, des pertes extrinsèques, générées par les défauts résultant du procédé de fabrication des guides d'onde, pouvant donc être diminuées par l'optimisation des technologies utilisées.

L'origine des pertes optiques peut se comprendre en considérant 4 phénomènes dominants que sont l'absorption, la diffusion volumique, la diffusion de surface et les modes radiatifs fuyant dans le substrat. Les principaux facteurs de pertes ont été évalués afin de mettre en relief les facteurs prépondérants à l'origine des pertes.

1) Considérant en première approximation que les couches sont denses et paraissent uniformes, nous avons considéré les pertes par diffusion volumique négligeable. L'absorption intrinsèque à ces matériaux a été déterminée considérant des fibres de même composition ou composition proche. Nous avons considéré une valeur majorée et égale à  $7.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $3.10^{-2} \text{ dB/cm}$

2) Les pertes liées aux modes fuyant dans le substrat ont été estimées égales à  $1.10^{-3} \text{ dB/cm}$ .

3) Les pertes par diffusion de surface sont liées à la rugosité de l'interface couche SiO<sub>2</sub> (substrat) et couche sulfure et la deuxième interface couche sulfure et air. Elles dépendent également de la longueur d'onde et du mode guidé considéré [62]. La rugosité  $\sigma_{12}$  est fixée égale à 0,2 nm obtenue par mesure AFM. Les pertes ont alors été déterminées en considérant les variations de la rugosité de surface couche/air et suivant les modes se propageant dans le guide.

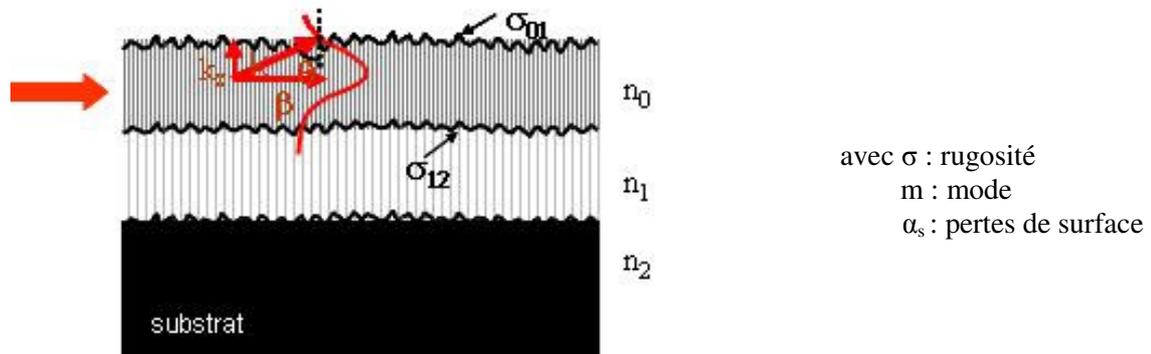


Figure 39 : Représentation d'une couche mince sur substrat SiO<sub>2</sub>/Si

Ainsi les pertes par diffusion de surface sont fonction de la rugosité de surface  $\sigma_{01}$  et  $\sigma_{12}$  (entre l'air et la couche et entre la couche et le substrat, respectivement), de l'ordre du mode guidé et de la longueur d'onde. [63]

On montre ainsi que les pertes par diffusion de surface augmentent avec la rugosité de la surface, la longueur d'onde et l'ordre du mode guidé. Suivant la figure 41, nous pouvons déduire que le facteur prépondérant s'avère être les pertes par diffusion à la surface du guide et qu'il faudra prendre un soin tout particulier lors de l'étape de gravure pour conserver une rugosité du même ordre de grandeur que celle obtenue après dépôt. Cette rugosité, comme nous avons pu le voir dans le chapitre 3, augmente de 0,2 à 0,4 nm pour une épaisseur de couches variant de 2 à 6  $\mu\text{m}$ .

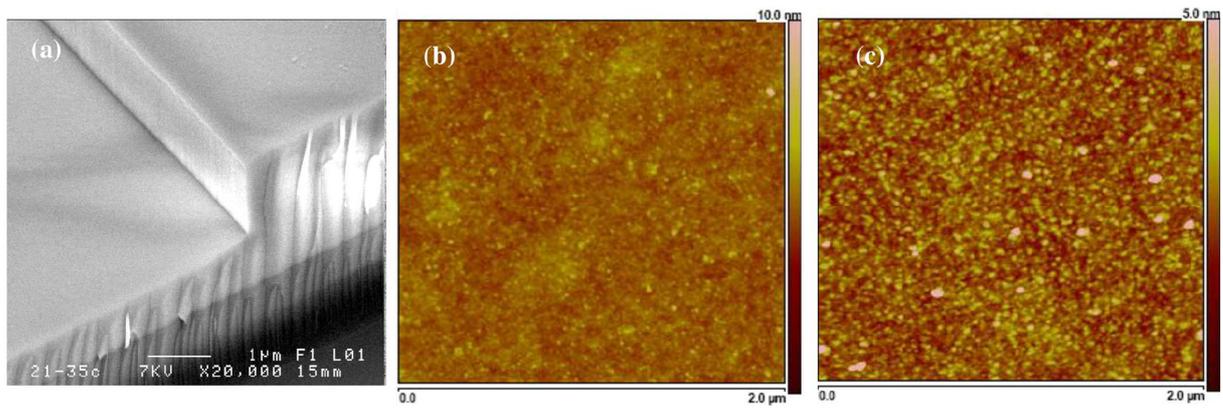


Figure 40 : Image MEB d'une couche 2S1G pulvérisée de 1,5μm d'épais gravée par RIE-CF<sub>4</sub> et image AFM (2\*2μm<sup>2</sup>) de la surface du guide avant et après gravure

Un contrôle par AFM sur une couche de 1,5 μm avant et après gravure nous permet d'être optimistes sur la rugosité des flancs (Figure 40). En effet, le fond de gravure est équivalent à celui du guide protégé par la résine de 0,25 nm très légèrement supérieure à la couche non gravée 0,2 nm. Nous restons donc à des valeurs théoriques de pertes optiques par diffusion de surface inférieures à 0,1dB/cm pour un guide planaire multimodes (ici  $m = 4$  pour une épaisseur de 2 μm, Figure 42) si nous considérons une rugosité ne dépassant pas 1 nm.

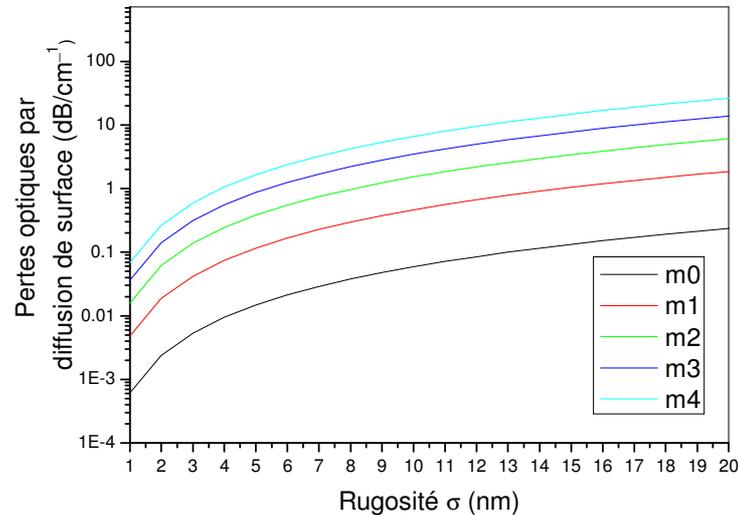
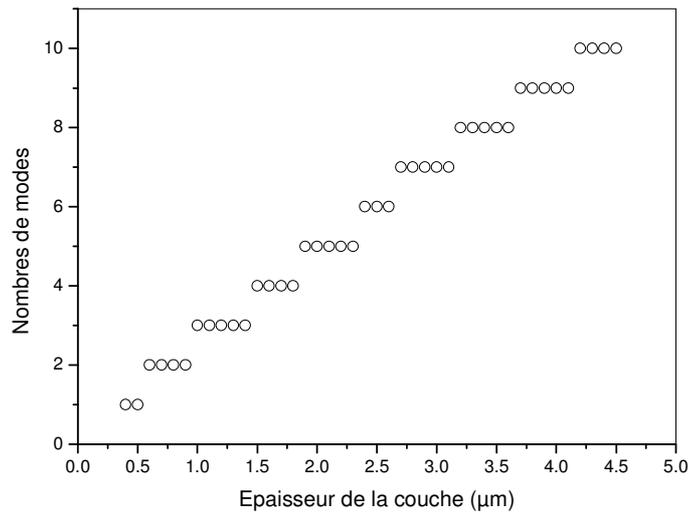


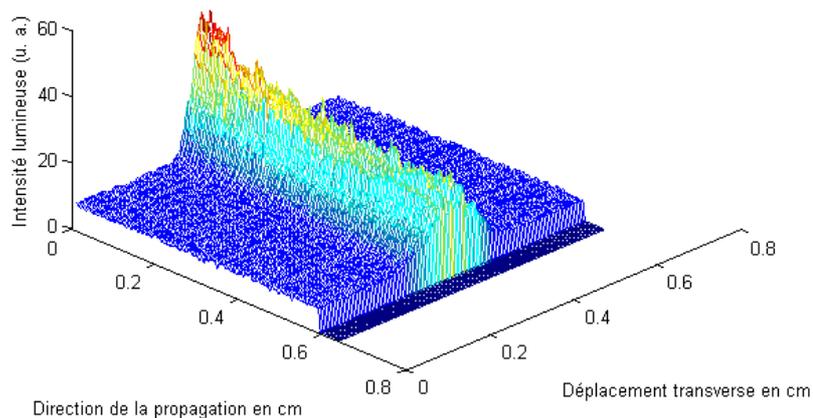
Figure 41 : Augmentation des pertes par diffusion de surface avec la rugosité et l'ordre du mode guidée à 1,55 μm



**Figure 42 : Nombre de modes calculés comme une fonction de l'épaisseur d'un guide planaire 2S1G à 1,55 μm (couche 2S1G sur SiO<sub>2</sub>)**

#### 6.4.3. Principe de la mesure des pertes optiques

Pour ces mesures, on utilise un banc de caractérisation d'injection constitué de sources optiques à différentes longueurs d'ondes et d'un détecteur optique. Les couplages aux interconnexions émetteur/guide et guide/détecteur sont réalisés respectivement au moyen soit d'une fibre soit d'une micro-optique et d'un objectif. La méthode de mesure de pertes utilisée consiste à étudier les pertes par analyse de la lumière diffusée provenant de la surface des guides. (Figure 43)



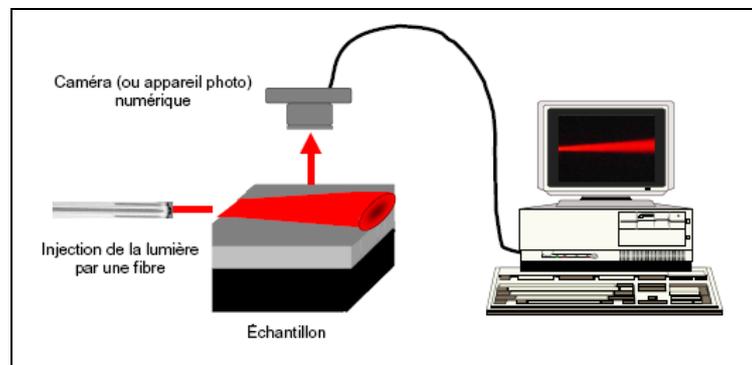
**Figure 43 : Exemple de lumière diffusée dans un guide ruban d'une couche chalcogénure**

Par ce dispositif, la lumière est injectée dans le guide par une fibre et celle diffusée est enregistrée à l'aide d'une caméra numérique placée au dessus de l'échantillon. Les images obtenues sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel qui transforme chaque photographie en une matrice donnant l'intensité lumineuse de

chaque pixel. Les acquisitions ont été systématiquement reproduites plusieurs fois en plusieurs endroits de l'échantillon. De plus, si une courbe d'intensité semble anormale par rapport à l'ensemble des mesures, la mesure correspondante est invalidée. Dans la plupart des cas, cette valeur incohérente est associée soit à une mauvaise qualité de la formation de l'échantillon, soit à un mauvais état de la surface, surtout dans le cas des guides dont la surface n'est pas de qualité optique.

L'ensemble des résultats retenus, pour un même échantillon, est moyenné. Enfin la valeur présentée pour chaque structure et à chaque longueur d'onde, est une moyenne de toutes les valeurs ainsi obtenues pour l'ensemble des échantillons de la même structure. L'incertitude associée à chaque valeur est l'écart type de l'ensemble des valeurs retenues.

Une représentation schématique du dispositif utilisé pour mesurer les pertes des guides canalisés est donnée par la figure 44.



**Figure 44: Représentation schématique du dispositif de mesure de pertes optiques par analyse de la lumière provenant de la surface des guides.**

#### 6.4.4. Mesures des pertes dans les guides planaires

Tous les résultats présentés dans le tableau ci-dessous sont réalisés à la longueur d'onde de 1,55  $\mu\text{m}$  pour des guides gravés par RIE. Ainsi le tableau 3 regroupe les différentes mesures de pertes optiques en fonction de la méthode de dépôt, du matériau et de la géométrie du guide (bords droits ou incurvés).

Méthode de dépôt	Matériau	Pertes optiques (dB/cm)
Pulvérisation	2S1G bords droits	$0,6 \pm 0,3$
	2S1G bords incurvés	$1,0 \pm 0,5$
	2S1G-Se	$0,7 \pm 0,5$
PLD	2S1G	$1,0 \pm 0,3$
	2S1G-Se	$0,8 \pm 0,3$

**Tableau 3 : Pertes optiques à 1,55  $\mu\text{m}$  des films déposés par pulvérisation d'épaisseur 4,5  $\mu\text{m}$  (10 modes), par PLD d'épaisseur 1,4  $\mu\text{m}$ , et pour des largeurs de guide allant de 150 à 8  $\mu\text{m}$**

Ces mesures montrent tout d'abord que la qualité de la gravure joue un rôle prépondérant dans la qualité du guide puisque les pertes peuvent pratiquement doubler si les bords du guide sont incurvés.

On a également montré que les pertes augmentaient quand la taille du guide diminuait. Ainsi, pour une couche 2S1G, les pertes passent de 0,6 dB/cm pour un guide de 150  $\mu\text{m}$  à 0,8 dB/cm pour une ouverture de guide de 2  $\mu\text{m}$ . Cette légère augmentation est due à un recouvrement plus important des modes guidés avec les interfaces du guide d'où une augmentation des pertes de surface.

Enfin, on observe que les premières valeurs enregistrées pour les guides sélénieux font état de pertes plus importantes, ce qui a conduit à utiliser le verre 2S1G sulfure pour la suite de notre étude sur la mise au point d'un capteur.

Cependant, un effort est actuellement porté sur l'élaboration pour optimiser les dépôts de couches 2S1G-Se car il s'agissait de premiers essais de faisabilité avec une cible de seulement 25mm de diamètre. Nous souhaitons développer des couches sélénieuses de bonnes qualités optiques et pertes minimales car ces couches ne présentent pas de bande d'absorption des modes de vibrations des entités S-H proche de l'absorption du CO<sub>2</sub>. Des dépôts ont ainsi pu être réalisés avec une cible de 50 mm et rotation des substrats. Nous nous attendons à une amélioration des pertes optiques.

En ce qui concerne les guides gravés par ICP chlorée au LPN, les premières mesures ont été calculées pour les guides 2S1G et 2S2G/2S1G gravés sur une épaisseur supérieure à 5  $\mu\text{m}$ . Les pertes optiques sont, respectivement, de  $0,7 \pm 0,3$  dB/cm pour les guides en 2S1G et  $0,9 \pm 0,4$  dB/cm pour la structure multicouche. Ces résultats sont très encourageants puisque, malgré des bords de guide imparfaits (présentant une marche), des épaisseurs importantes (structure très multimodes) et gravures conséquentes et une structure double couches, les valeurs de pertes sont comparables à celles calculées pour les guides gravés par RIE. On peut donc espérer des valeurs de pertes optiques encore plus faibles une fois la procédure de gravure ICP optimisée.

## **6.5. Gravure de guides à jonction Y en vue d'une application capteur**

### *6.5.1. Principe du capteur*

On a donc démontré que, suite aux premiers essais de dépôt des verres 2S1G et 2S1G-Se par pulvérisation et PLD, ce sont les guides 2S1G (sulfure) déposés par pulvérisation qui offraient, à l'heure actuelle, les meilleures propriétés pour le développement d'un capteur planaire.

En ce qui concerne le capteur en lui-même, une configuration en Y du guide a été choisie. Le but est de mettre en contact avec la substance à analyser un des bras du guide Y, qui servira alors de senseur, tandis que le second bras servira de référence. Cette configuration devrait ainsi permettre un gain en sensibilité.

A terme, ce système (figure 45) devra être utilisé pour la détection du CO<sub>2</sub>, mais les premiers essais vont être réalisés pour une détection de molécules absorbant dans le proche IR se présentant en solution puis en gaz.

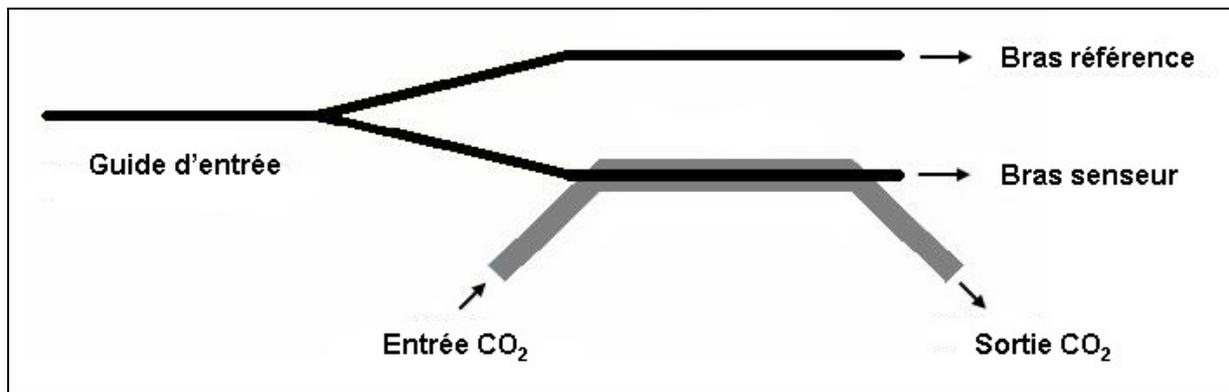


Figure 45 : représentation schématique du capteur planaire imaginé pour la détection chimique

#### 6.5.2. Réalisation des guides à jonction Y

Un nouveau masque permettant la réalisation de tels guides a donc été utilisé lors de la photolithographie. La procédure utilisée pour la gravure reste la même que celle utilisée pour la gravure des guides rubans, étudiée précédemment.

Des guides à jonction Y dont les branches font 2  $\mu\text{m}$  de large ont ainsi pu être observés au microscope électronique à balayage (MEB), comme le montre la figure 46.

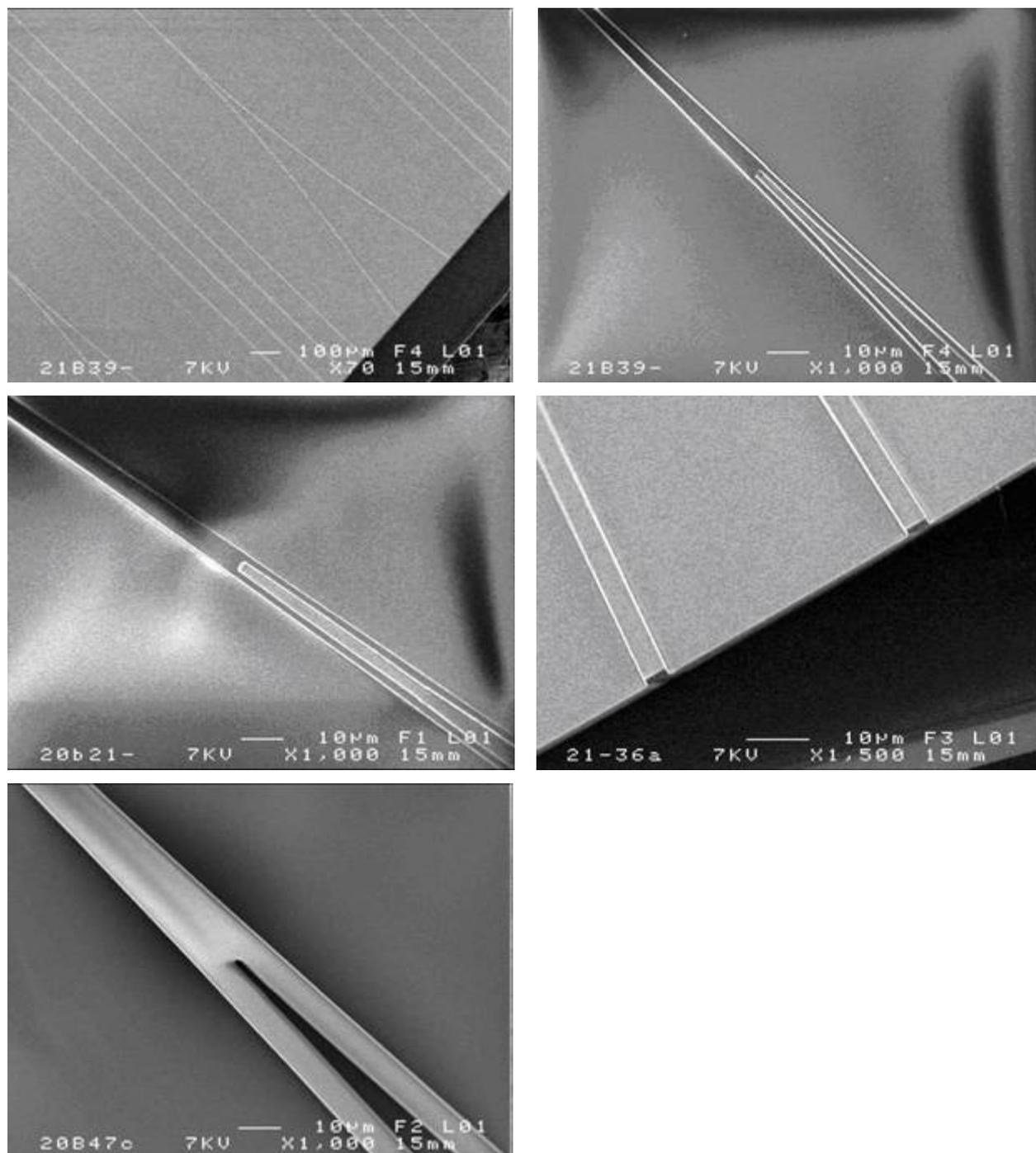


Figure 46 : Images MEB de guides canalisés à jonction Y

## 6.5.3. Caractérisation optique

L'étape suivante consiste à caractériser optiquement ces guides pour déterminer les pertes optiques d'une telle configuration. La démarche est identique à celle utilisée pour les guides canalisés de type ruban.

On vérifie tout d'abord le confinement de la lumière dans ce type de guides (figure 47 et 48).

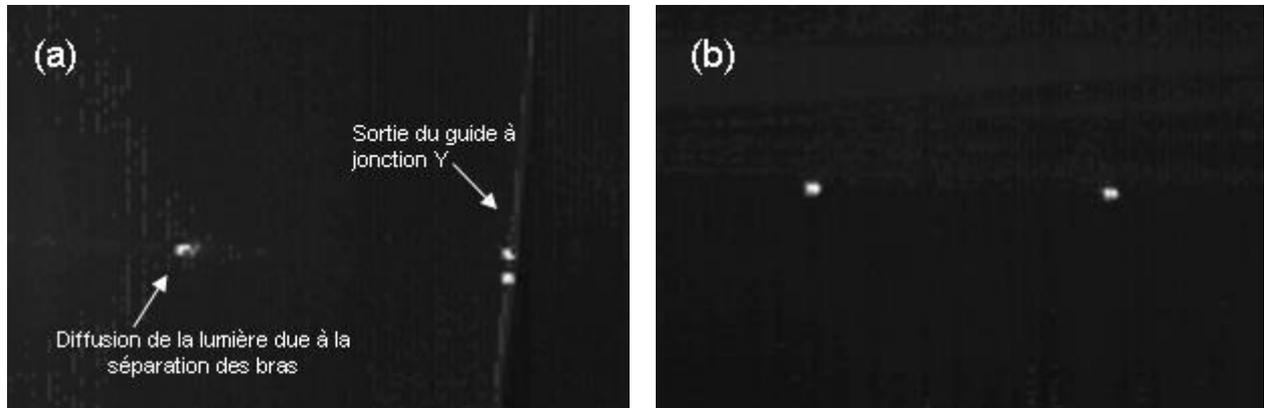


Figure 47 : Images en champ proche d'un guide à jonction Y en verre 2S1G avec une vue en dessus (a) et en sortie du guide d'ondes à jonction Y (b)

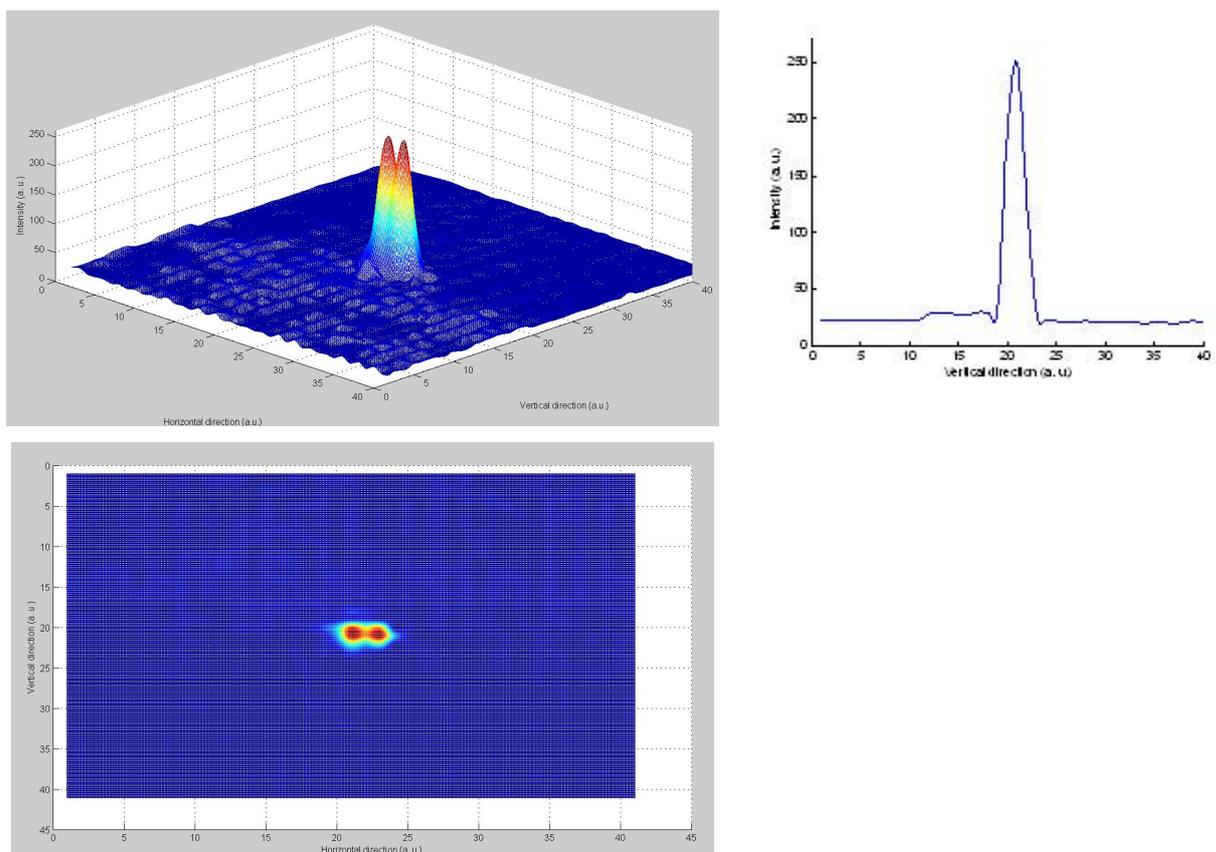
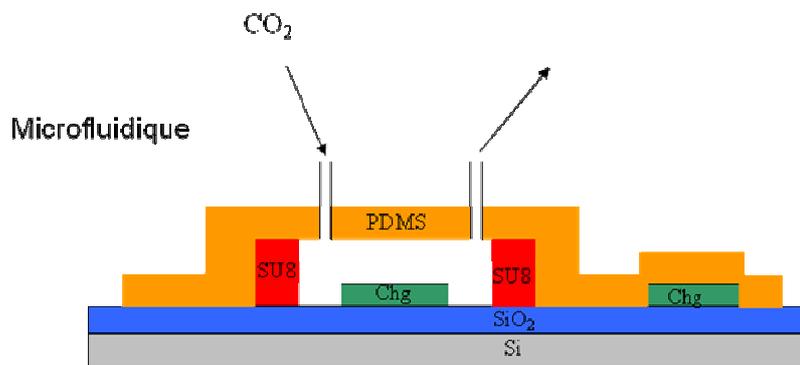


Figure 48 : Images en champ proche de la sortie du guide à jonction Y

Les pertes optiques sont finalement mesurées à 1,55  $\mu\text{m}$  pour ce type de guide en verre 2S1G (soufre). Elles sont de l'ordre de 0,8 dB/cm avec une perte supplémentaire, causée par la jonction, évaluée à 3dB  $\pm$  0,5.

L'étude sur la microfluidique d'un tel système est actuellement en cours. Elle consiste à développer le système de microcavité devant être appliqué sur le guide pour mettre en contact la substance à analyser et le bras servant à la détection. Nous nous orientons vers un système de cette nature. (Figure 49)



**Figure 49 : Photographie d'un système microfluidique (en haut) et représentation schématique du futur micro-capteur pour le CO<sub>2</sub> (en bas)**

Mais avant cela, il a fallu définir les caractéristiques opto-géométriques des guides pour avoir un guidage monomode, permettant la détection chimique, à la longueur d'onde d'absorption du dioxyde de carbone.

### 7. Etude des caractéristiques opto-géométriques à 3,39 et 4,23 $\mu\text{m}$ des guides

Toutes les simulations présentées dans cette partie ont été réalisées en collaboration avec Joël Charrier (FOTON).

Le guidage optique de plusieurs structures de guides a été simulé à deux longueurs d'ondes : 3,39 et 4,23  $\mu\text{m}$ . Ces dernières correspondent, respectivement, à la longueur d'onde du laser disponible au laboratoire, ce qui permettra de qualifier les guides dans le moyen IR proche de la longueur d'onde d'intérêt, et à la longueur d'onde d'absorption du CO<sub>2</sub>.

Ces essais ont pour but de définir les épaisseurs des différentes couches composant la structure pour obtenir une couche guidante monomode et ainsi optimiser la capacité de détection de notre micro-capteur. Deux grandes familles de structures sont alors réalisables :

- Une structure multicouche, composée de deux couches minces en verres de chalcogénures, déposée sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>. La première couche chalcogénure sert alors de couche tampon pour éviter l'absorption de la lumière par la silice. La seconde couche chalcogénure, déposée sur la couche tampon,

est la couche guidante. Dans cette configuration, la différence d'indice entre les deux couches chalcogénures est plus ou moins grande selon le type de matériau déposé mais reste faible :  $\Delta n \leq 0,5$ .

– Une structure avec une seule couche mince en verres de chalcogénures déposée sur un substrat transparent dans l'infrarouge. Dans ce cas, la différence d'indice est très grande entre la couche et le substrat :  $\Delta n \geq 0,5$ .

### 7.1. Les structures multicouches

Plusieurs structures basées sur l'assemblage de couches minces en 2S1G, 2S1G-Se et 2S2G ont été simulées.

#### 7.1.1. Première structure : 2S1G-Se déposé sur 2S2G

Tout d'abord, rappelons les indices de ces deux couches.

Matériau	633 nm	1311 nm	1551 nm	3390 nm	4230 nm
2S1G-Se	---	2,573	2,557	2,526	2,523
2S2G	2,362	2,254	2,245	2,227	2,225

Tableau 4 : Indices de réfraction des couches 2S1G-Se et 2S2G ( $\pm 0,001$ )

Cette structure est donc composée des couches 2S2G et 2S1G-Se, successivement déposées sur un substrat silicium, comme indiqué sur la figure 49. Une différence d'indice de réfraction assez importante a été sélectionnée ( $\Delta n \sim 0,5$ ) afin de confiner plus fortement le champ dans la couche guidante et diminuer d'autant l'épaisseur de la couche tampon. Cette géométrie est effectivement plus favorable pour l'élaboration de couches de morphologie adéquate et présentant des pertes optiques faibles.

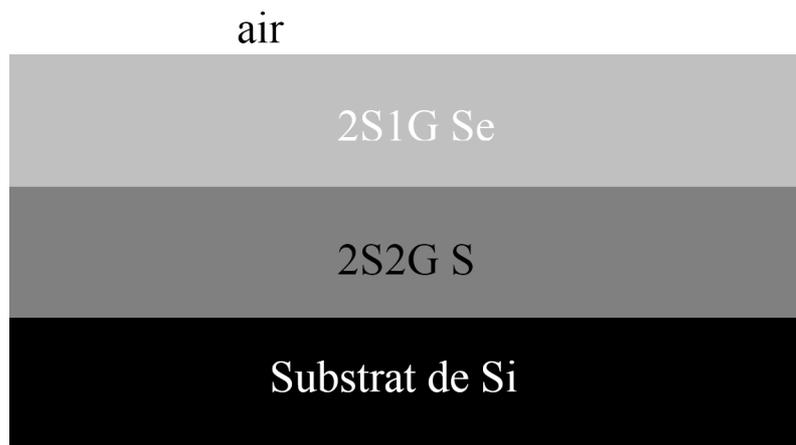


Figure 50 : Première structure

Dans cette configuration, les simulations montrent que l'épaisseur de la couche guidante doit être inférieure à 2  $\mu\text{m}$  pour rendre le guide monomode à 3,39 et 4,23  $\mu\text{m}$  (Figure 51), mais l'épaisseur de la couche de confinement doit être supérieure à 5  $\mu\text{m}$  pour éviter les pertes à fuite (Figure 52).

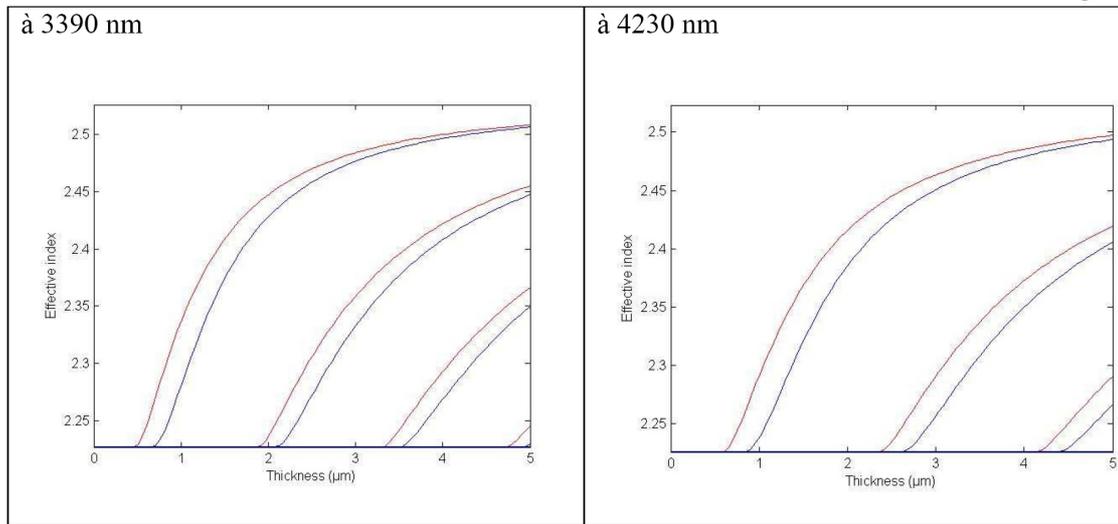


Figure 51 : Nombre de modes présents dans la couche guidante en fonction de son épaisseur.

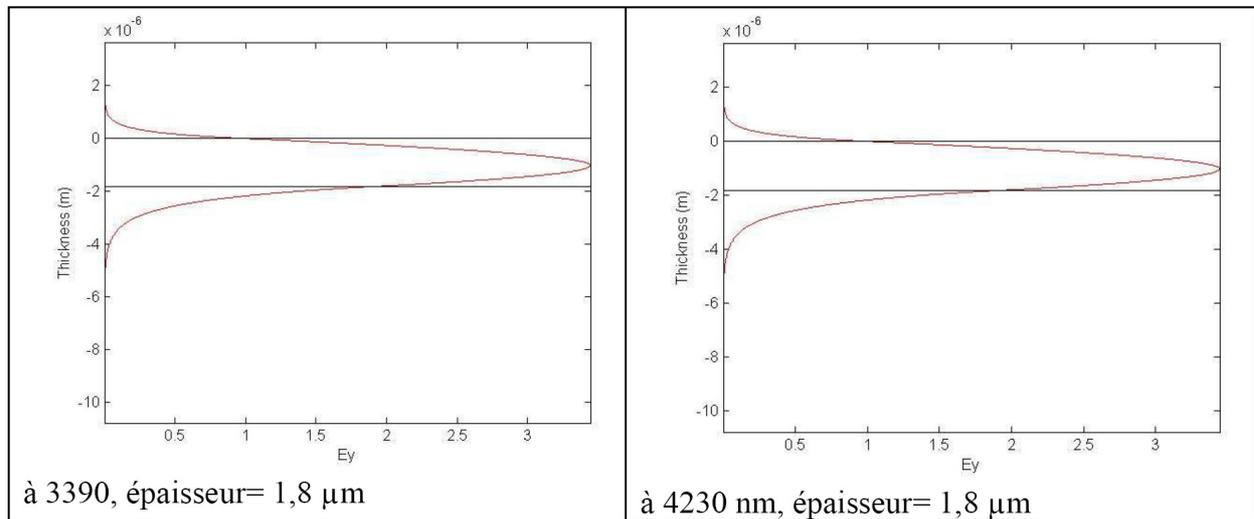


Figure 52 : Profil du champ TE suivant la direction verticale à 3,39 et 4,23  $\mu\text{m}$ , pour une épaisseur de la couche guidante de 1,8  $\mu\text{m}$

Les profils de champ montrent que l'épaisseur minimale de la couche de confinement doit être de 5  $\mu\text{m}$ . On observe également qu'une partie du champ est à l'extérieur de la couche guidante. Si l'on considère une interaction avec le CO<sub>2</sub> par ondes évanescentes, c'est cette fraction du champ qui sera modifiée et servira à la détection lors de la mise en contact du guide avec la substance à analyser. Si dans cette structure le champ évanescent s'avère insuffisant suivant le coefficient d'absorption du CO<sub>2</sub>, une structure permettant une absorption du faisceau par transmission directe sera privilégiée. Les simulations sont en cours.

A noter que cette configuration est applicable à une couche 2S1G-Se déposée sur une couche 2S1G car les indices de réfraction des couches 2S2G et 2S1G sont très proches. Les résultats seront donc très semblables.

#### 7.1.2. Deuxième structure : 2S2G déposé sur 2S1G

Nous avons également souhaité réaliser une modélisation pour une variation d'indice entre les couches relativement faible. Ceci devrait permettre d'obtenir des guides monomodes mais avec des épaisseurs

plus importantes favorisant l'injection du faisceau moyen IR. Les indices de réfraction des couches 2S2G et 2S1G sont rappelés dans le tableau suivant.

Matériau	633 nm	1311 nm	1551nm	3390 nm	4230 nm
2S1G	2,362	2,247	2,238	2,220	2,216
2S2G	2,362	2,254	2,245	2,227	2,225

Tableau 5 : Indices de réfraction des couches 2S1G et 2S2G ( $\pm 0,001$ )



Figure 53 : Deuxième structure

Ici, les indices de réfraction étant très proches, la couche guidante doit présenter une épaisseur supérieure à 5  $\mu\text{m}$  pour que le guide soit monomode (Figure 53).

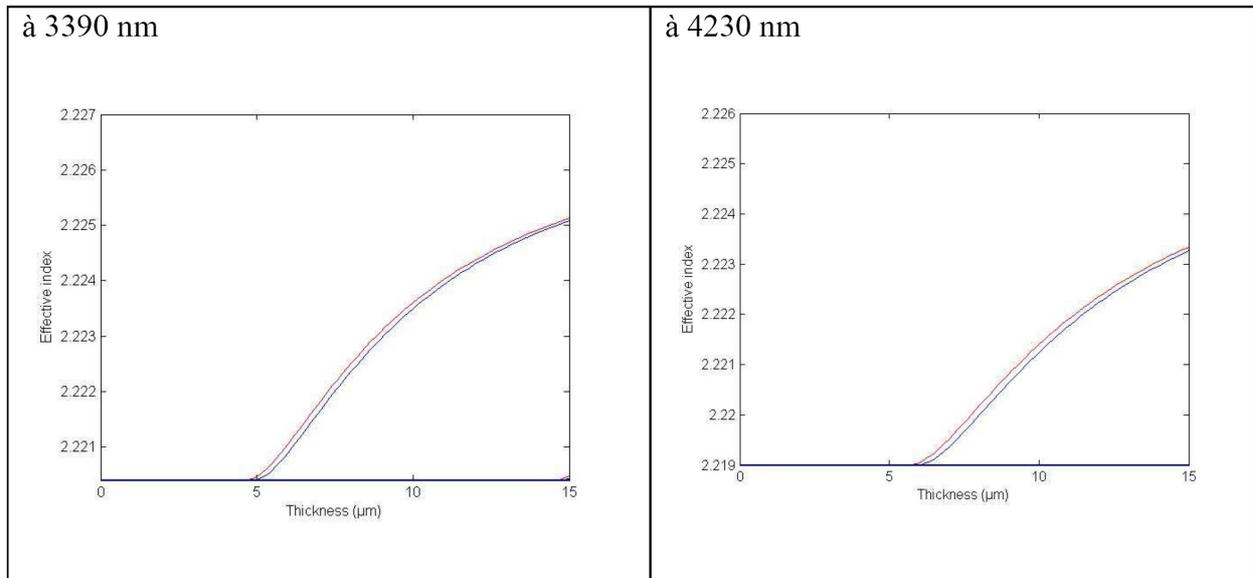
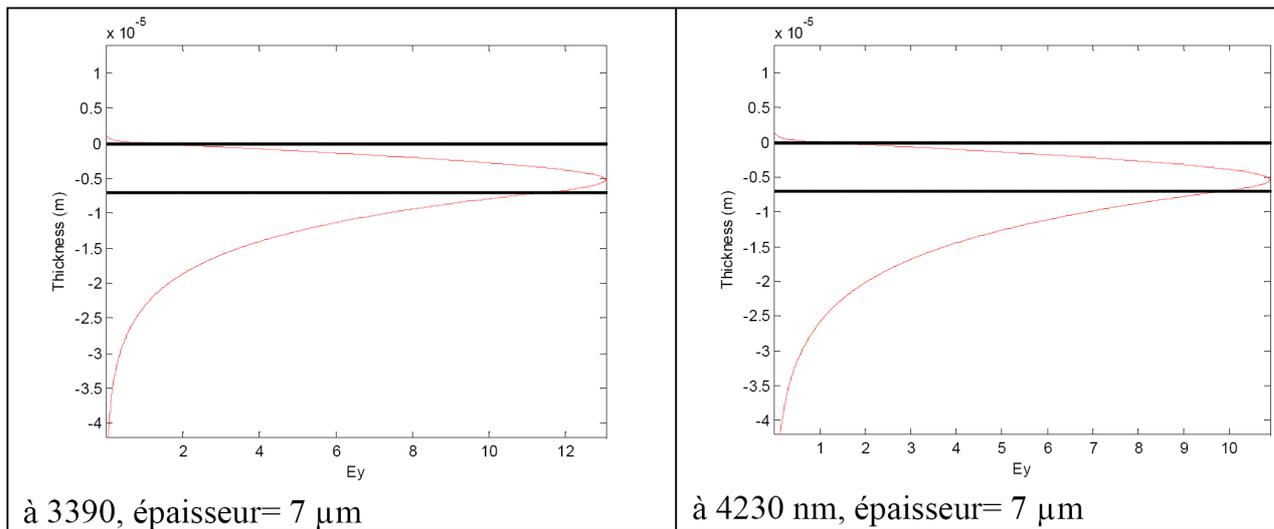


Figure 54 : Nombre de modes présents dans la couche guidante en fonction de son épaisseur.



**Figure 55 : Profil du champ TE suivant la direction verticale à 3,39 et 4,23  $\mu\text{m}$ , pour une épaisseur de la couche guidante de 7  $\mu\text{m}$**

Graver une couche de 5  $\mu\text{m}$  reste difficilement réalisable pour ce type de guides étant donné les longues durées de dépôt et de gravure nécessaires. Seule l'optimisation de la gravure par ICP pourrait permettre une gravure profonde avec des bords droits et un fond de gravure propre. Néanmoins, une structure présentant une gravure partielle de 3  $\mu\text{m}$  peut être envisagée et permettre un confinement latéral acceptable.

En outre, même avec une épaisseur de couche guidante de 7  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Figure 55), on observe de grandes pertes à fuite vers le substrat, signe que cette structure n'est pas viable pour le développement d'un capteur. Ainsi, si nous souhaitons préserver une couche épaisse pour un guidage monomode et une injection facilitée, il faut se tourner vers un dépôt sur substrat de verre chalcogénures. Le choix d'un tel substrat peut alors permettre d'ajuster exactement l'indice de réfraction à la couche mince déposée tout en assurant une parfaite transparence à cette longueur d'onde. Néanmoins, ce guide non symétrique en termes de variation d'indice air/couche guidante/substrat n'est sans nul doute pas très favorable à une détection par onde évanescente comme le suggère le profil du champ (Figure 55). Pour cette structure, il faut directement envisager une détection par absorption du CO<sub>2</sub> en optique libre sur un tronçon de quelques millimètres entre deux guides rubans en vis à vis.

## 7.2. Les structures avec dépôt sur substrat CaF<sub>2</sub>

Dans ce type de structure, on ne dépose qu'une seule couche en verre de chalcogénures sur un substrat CaF<sub>2</sub> transparent dans l'infrarouge. En effet, l'indice du substrat est d'environ 1,4 ; ce qui est très inférieur aux indices des couches en chalcogénures et favorise le développement d'un capteur plus symétrique. La figure 56 présente ainsi le type de structure possible avec le dépôt d'une couche 2S1G ou 2S1G-Se sur ce type de substrat.

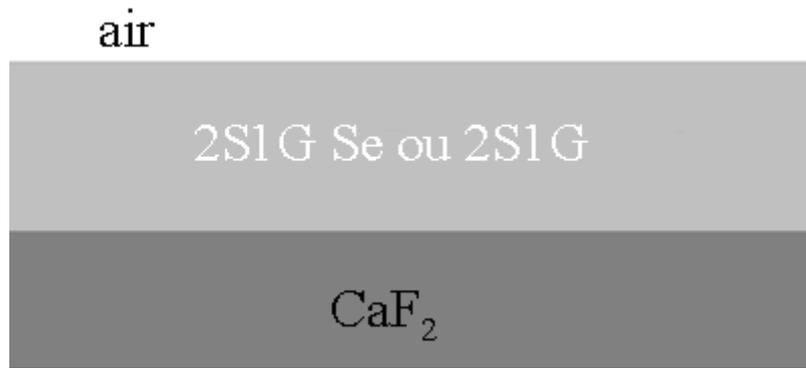


Figure 56 : Structure avec une seule couche mince en verre de chalcogénures sur substrat CaF<sub>2</sub>

Pour ce type de structure, une épaisseur de la couche guidante inférieure à 1,2 μm avec le 2S1G et inférieure à 1 μm avec le 2S1G-Se permet de rendre le guide monomode, comme présenté dans les figures 57 et 58.

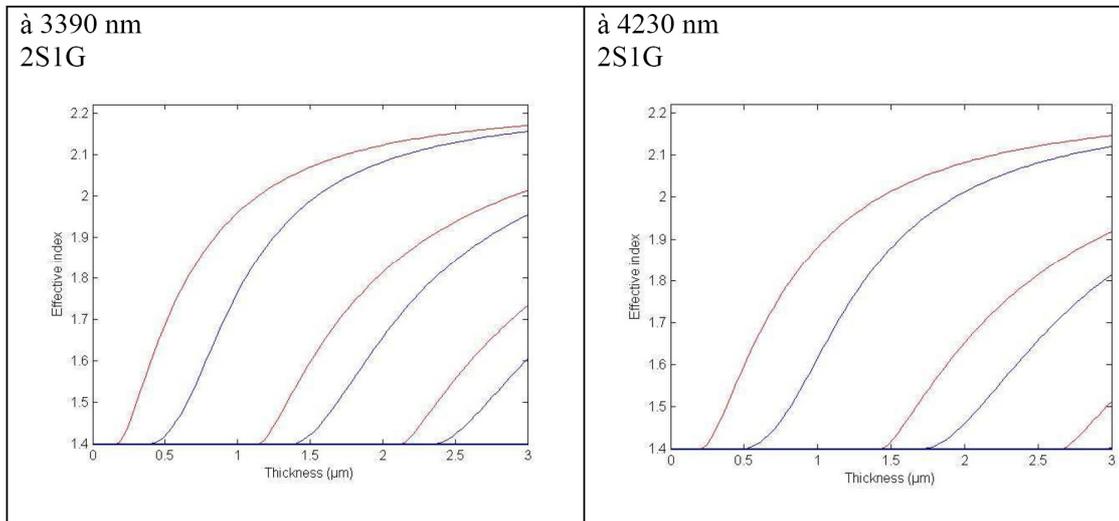


Figure 57 : Nombre de modes guidés en fonction de l'épaisseur de la couche 2S1G déposé sur le substrat

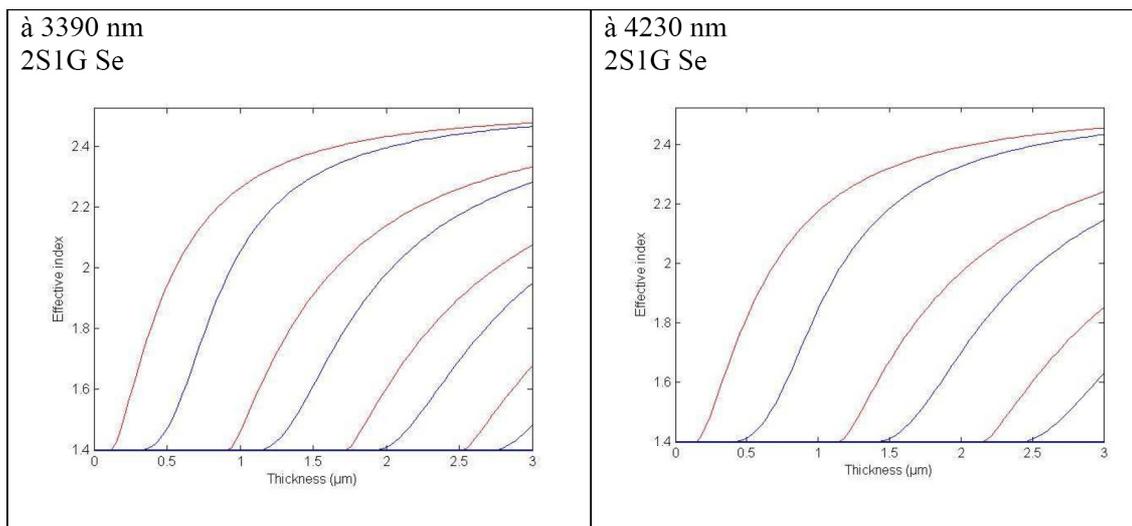
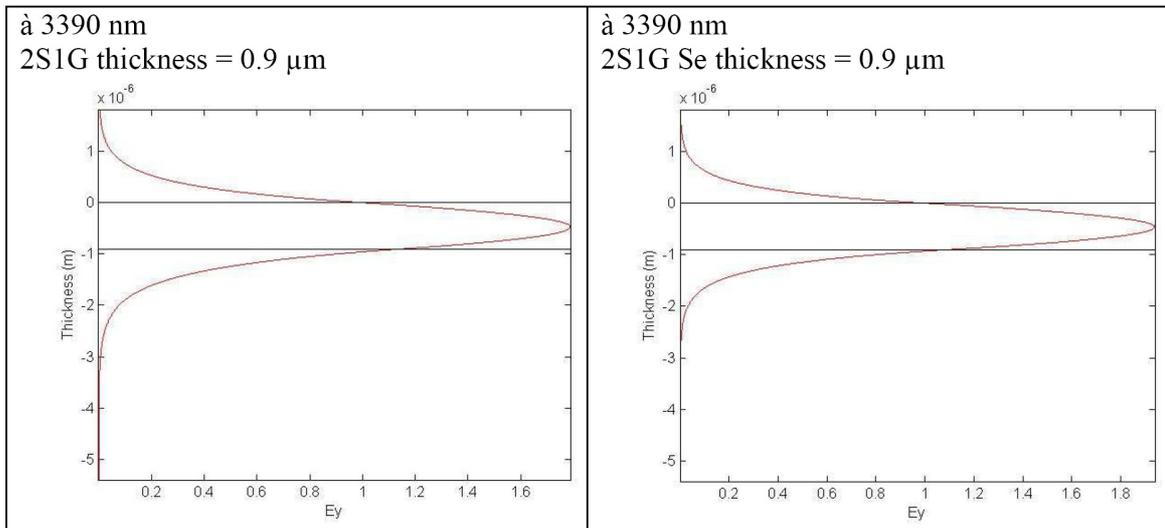


Figure 58 : Nombre de modes guidés en fonction de l'épaisseur de la couche 2S1G-Se déposé sur le substrat

Pour ce type de structure, on observe qu'une plus grande partie du champ se propage dans l'air assurant une interaction plus forte avec la substance à analyser (Figure 59). Malheureusement, une plus grande partie du champ est également perdue au niveau du substrat mais peut se propager sans être absorbée.



**Figure 59 : Profils du champ se propageant dans une couche de 0,9 μm d'épaisseur en 2S1G (à gauche) et 2S1G-Se (à droite)**

Les différentes structures, présentant de grandes variations d'indices de réfraction (2S1G-Se/2S1G ou 2S2G ainsi que 2S1G ou 2S1G-Se/CaF<sub>2</sub>), doivent à l'avenir être réalisées pour vérifier l'adhérence et la compatibilité de matériaux chalcogénures et fluorures et caractérisées optiquement (notamment les pertes pour les structures à double couches de chalcogénures) pour vérifier les différentes simulations présentées précédemment. Il faudra également étendre ces simulations à des structures de type ruban, notamment, le calcul du nombre de modes propagés suivant les dimensions du guide et des couples d'indice, de leur indice effectif et de leur profil de mode.

Des guides rubans et à jonction Y, issus de ces structures serviront ensuite pour les premiers essais de détection chimique dans l'infrarouge en microfluidique. Les simulations considérant le coefficient d'absorption du CO<sub>2</sub> nous permettront d'affiner le mode de détection suivant la structure soit par ondes évanescentes ou par transmission directe. La structure sur substrat de chalcogénures ne sera envisagée que dans le cas où une couche épaisse sera nécessaire, dictée par des problèmes d'injection du moyen IR dans des guides fins.

### 7.3. Simulation d'un micro-capteur pour le CO<sub>2</sub>

D'après les résultats précédents, seuls deux structures sont envisageables pour permettre, d'une part de réaliser ces guides (épaisseur des couches « réaliste ») et d'autre part, pour avoir un champ évanescent significatif pour la détection du CO<sub>2</sub>. Il s'agit des structures 2S1G-Se sur 2S2G (ou 2S1G) et 2S1G (ou 2S1G-Se) sur CaF<sub>2</sub>, présentées sur les figures 50 et 56, respectivement.

Pour le confinement à 2D, des guides de type ruban sont à réaliser (ridge ou rib). Pour les deux structures, le taux de recouvrement évanescent est calculé. Pour la structure composée des deux couches de

chalcogénures (Figure 50), quelles que soient les dimensions des guides, ce taux de recouvrement évanescent est inférieur à 2%, valeur trop petite pour envisager l'application visée.

Par contre avec la structure avec dépôt sur substrat CaF<sub>2</sub> (Figure 56), des guides de type ridge peuvent être envisageables. Le tableau ci-dessous résume quelques résultats obtenus à la longueur d'onde travail égale à 4,23 μm (largeur de motifs égale à 2 μm). Plus l'épaisseur de la couche guidante diminue, plus le taux de recouvrement du champ évanescent augmente et atteint pratiquement 15% et plus le nombre de modes diminue. Cependant, le problème d'injection dans de si faibles épaisseurs demeure si la source n'est pas intégrée sur le wafer.

Epaisseur <i>e</i> de la couche guidante (nm), mode considéré	Indice effectif	Taux de recouvrement du champ évanescent
<i>e</i> = 1000 nm, <i>m</i> = 0 TE	1,65	5 %
<i>e</i> = 800 nm, <i>m</i> = 0 TE	1,54	11 %
<i>e</i> = 600 nm, <i>m</i> = 0 TE	1,43	15 %

**Tableau 6 : Taux de recouvrement du champ évanescent obtenu en fonction de l'épaisseur de la couche guidante**

A partir de ces valeurs, la dernière structure peut être par exemple réalisée. Nous avons développé un modèle pour optimiser la longueur *l* du guide dans ce cas pour la détection de CO<sub>2</sub>.

L'intensité *I(l)* varie suivant une exponentielle décroissante qui dépend de la longueur *l* du guide, de l'absorption spécifique du CO<sub>2</sub>  $\epsilon$ , du taux de recouvrement évanescent  $\eta$ , de la concentration du gaz de CO<sub>2</sub> et du coefficient d'atténuation intrinsèque du guide. L'intensité normalisée est donnée par l'équation ci-dessous.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\epsilon\eta c_{\text{gaz}} l - \alpha_{\text{int}} l)$$

**Données :**

Absorption spécifique du CO<sub>2</sub> :  $\epsilon_{\text{min}} = 4,85 \cdot 10^{-3} \text{ (ppm.m)}^{-1} = 4,85 \cdot 10^{-5} \text{ (ppm.cm)}^{-1}$  ou  $\epsilon_{\text{max}} = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ (ppm.m)}^{-1} = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ (ppm.cm)}^{-1}$

Taux de recouvrement évanescent :  $\eta_{\text{min}} = 0,10$  soit 10% ou  $\eta_{\text{max}} = 0,15$  soit 15%

Concentration du gaz de CO<sub>2</sub> :  $c_{\text{gaz}} = 1000 \text{ ppm}$

Coefficient d'atténuation intrinsèque du guide (absorption, pertes de surface et distribuées et celles radiatives) :

$\alpha_{\text{int}} = 0,6 \text{ dB/cm}$  soit  $0,6 / (10 / \ln(10)) = 0,138 \text{ cm}^{-1}$

Nous étudions, dans notre cas, l'influence de la longueur du guide sur les caractéristiques du capteur. Le taux de recouvrement (2 valeurs min et max : 10 et 15%) et le coefficient d'atténuation du guide dépend des matériaux utilisés pour former le guide et du procédé technologique. Nous utilisons également deux valeurs maximale et minimale de l'absorption spécifique du CO<sub>2</sub>. Donc, nous avons quatre cas :

Cas 1 :  $\epsilon_{\min}$  et  $\eta_{\min}$

Cas 2 :  $\epsilon_{\max}$  et  $\eta_{\min}$

Cas 3 :  $\epsilon_{\min}$  et  $\eta_{\max}$

Cas 4 :  $\epsilon_{\max}$  et  $\eta_{\max}$

La sensibilité (W/ppm) du capteur est définie par la variation de l'intensité à la sortie du guide sur celle de la concentration à détecter ou à doser. Elle est définie par la relation suivante. Cette sensibilité est également dépendante de la longueur du guide.

$$S = \frac{dI}{dc_{gaz}} = \epsilon\eta I \text{ en (W/ppm)}$$

Il existe ainsi une longueur de guide optimale pour laquelle cette sensibilité est maximale :

$$l_{opt} = \frac{1}{\epsilon\eta c_{gaz} + \alpha_{int}} \text{ en (cm)}$$

La résolution (ppm) est dépendante de la sensibilité et des moyens de détection et est exprimée par la relation :

$$\Delta c_{gaz} = \frac{NEP \sqrt{B} 10^{\frac{\alpha_{sys,dB}}{10}}}{S} \text{ en (ppm)}$$

**Données :**

NEP (Noise Equivalent Power) NEP = 11.8 pW/ Hz

Bande Passante B = 0.5 Hz

Pertes additionnelles au système (couplage, filtre...) :  $\alpha_{syst, dB} = 8 \text{ dB}$

Intensité initiale propagée dans le guide :  $I_0 = 300 \text{ nW}$

Ainsi pour un guide avec un taux de recouvrement du champ évanescent de l'ordre de 10 à 15%, il faut une longueur optimale de guide égale environ à 6,4 cm, en interaction avec le gaz, pour obtenir la meilleure résolution de 4 ppm. Cette longueur demande de réaliser les dépôts de couches et les motifs sur des substrats de grande taille.

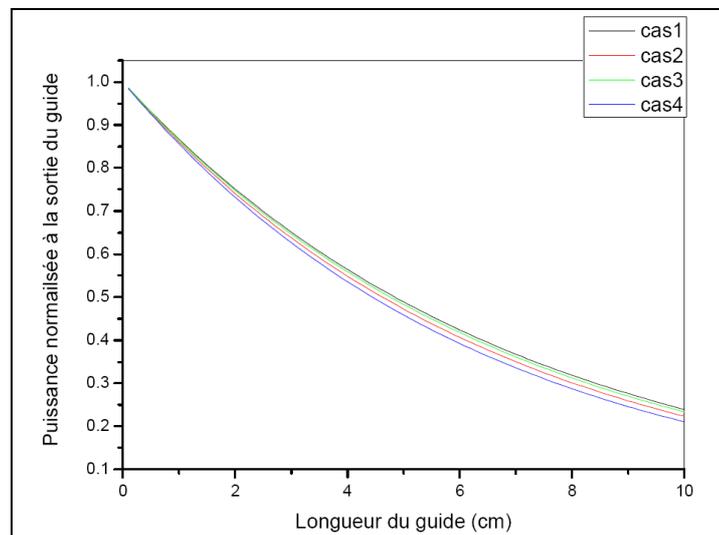


Figure 60 : Evolution de l'intensité normalisée à la sortie du guide en fonction de la longueur de celui-ci pour les quatre cas considérés

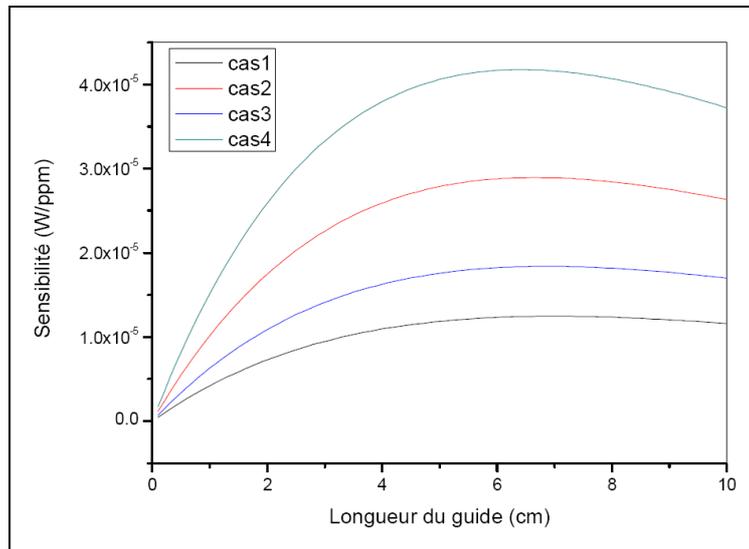


Figure 61 : Evolution de la sensibilité en fonction de la longueur du guide pour les quatre cas considérés

	cas 1	cas 2	cas 3	cas 4
<b><math>l_{opt}</math> (cm)</b>	7	6,7	6,9	6,4
<b><math>S_{opt}</math> (<math>\times 10^{-6}</math> W/ppm)</b>	12,5	29	19	42
<b><math>\Delta c_{opt}</math> (ppm)</b>	14	6	9,5	4

Tableau 7 : valeurs optimales pour la longueur du guide, la sensibilité et la résolution pour les quatre cas considérés

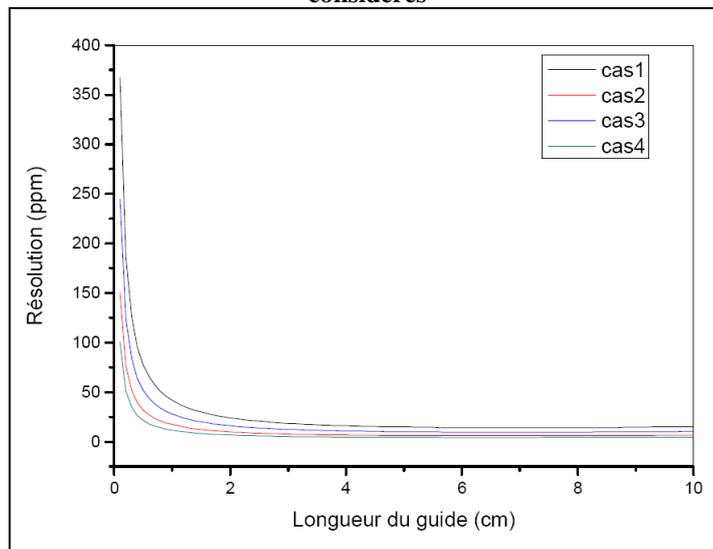


Figure 62 : Evolution de la résolution en fonction de la longueur du guide pour les quatre cas considérés

Cependant, suivant le cahier des charges (résolution, ordre de grandeur de la concentration à détecter...), une longueur de guide de l'ordre de 2 à 4 cm en interaction avec le gaz permet une résolution de 40 à 20 ppm mais une variation d'intensité à la sortie (en absence et en présence du CO<sub>2</sub>) du guide beaucoup plus faible et va donc dépendre des moyens de détection et de la puissance lumineuse injectée dans le guide droit pour la mesure.

Ces développements vont être approfondis dans le cadre de l'ANR-«optique CO<sub>2</sub>» (2009-2011).

## 8. Conclusion

Diverses voies ont été étudiées dans ce chapitre pour réaliser un capteur pour le dioxyde de carbone.

Les fibres optiques, issues d'une technologie plus mature, ont tout d'abord été choisies et développées selon différents profils pour tester leur sensibilité au CO<sub>2</sub>.

Précédemment utilisé dans d'autres travaux de thèses, le mode de détection FEWS a été testé pour la détection d'espèces gazeuses.

Ainsi, une fibre effilée en verre Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub> ainsi que des fibres microstructurées en verre de chalcogénure ont été utilisées pour détecter du dioxyde de carbone.

Et, même si nous avons pu montrer la possibilité de détecter un gaz dans le moyen infrarouge par cette technique, la limite de détection trop élevée et l'irréversibilité de cette méthode restent des verrous technologiques à lever.

Finalement c'est la technique par transmission du signal infrarouge entre deux fibres qui a été retenue pour une campagne de mesure sur le terrain. En effet, cette méthode respecte les critères du projet, à savoir permettre une détection déportée, en continu et de façon réversible. Lors des essais en laboratoire, le seuil de détection pour cette méthode a été mesuré à 5000 ppm soit 0,5% en CO<sub>2</sub>, ce qui est encourageant étant donné que le système n'était pas totalement optimisé.

C'est donc ce capteur optique qui a été utilisé pour des essais sur le terrain. Pour cela, on a utilisé une fibre en verre As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> purifiée offrant une atténuation de 0,2dB/m, devant permettre, en théorie, la détection de CO<sub>2</sub> jusqu'à 25 m de profondeur.

Les essais sur le site naturel de Sainte-Marguerite avaient pour but de détecter diverses concentrations en dioxyde de carbone dans des puits d'un mètre de profondeur pour 12 cm de diamètre.

On a donc montré qu'il était possible de détecter jusqu'à 3,5% en dioxyde de carbone et que des variations de 1% étaient visibles.

Ces résultats en milieu naturel sont tout à fait encourageants pour la poursuite de cette étude sur la détection du dioxyde de carbone, et notamment sur la réalisation d'un système de mesure parfaitement finalisé grâce à l'intervention d'un industriel.

Pour ce qui est de la partie planaire de ce chapitre, on a montré que plusieurs équipes tentaient d'utiliser les couches minces en verres de chalcogénures pour développer un micro-capteur adapté à la détection dans le moyen infrarouge. Mais les études n'ont pas encore montré de détection dans la gamme de longueurs d'onde intéressante dans le cadre du projet « captage et stockage du CO<sub>2</sub> » à savoir aux environs de 4 μm.

L'étude de cette voie planaire se poursuit donc au sein de l'équipe Verres et Céramiques avec notamment, lors de ces travaux, la réalisation de guides canalisés de type ruban, gravés par gravure physique RIE, pour des tailles de guide allant de 2 à 300 μm. Les pertes optiques associées à chaque guide ont ensuite été calculées, et on a ainsi montré que ce sont les guides 2S1G déposés par pulvérisation cathodique qui présentaient les pertes optiques les plus faibles. Dans le cadre de cette thèse, ils ont donc été choisis pour poursuivre le développement du capteur planaire avec l'élaboration de guides à jonction Y, devant

permettre la détection de la substance chimique à l'aide d'un des deux bras tandis que le second servira de référence. Finalement, les pertes optiques des guides à jonctions Y ont été calculées et les valeurs obtenues sont environ équivalentes aux valeurs obtenues avec les guides rubans (0,8 dB/cm) et une perte supplémentaire de 3dB à la jonction. Les simulations réalisées nous permettent, à l'issue de cette thèse, de pouvoir nous orienter vers des caractéristiques optogéométriques du micro-capteur suivant le mode de détection sélectionné, ou un problème éventuel d'injection du moyen IR dans des couches minces.

*Références*

- [1] K. Michel; B. Bureau; C. Boussard-Pledel; T. Jouan; J. L. Adam; K. Staubmann; T. Baumann, "Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 101, (1-2), 252-259, (2004).
- [2] D. Le Coq; K. Michel; J. Keirsse; C. Boussard-Pledel; G. Fonteneau; B. Bureau; J. M. Le Quere; O. Sire; J. Lucas, "Infrared glass fibers for in-situ sensing, chemical and biochemical reactions", *Comptes Rendus Chimie*, 5, (12), 907-913, (2002).
- [3] J. Keirsse; C. Boussard-Pledel; O. Loreal; O. Sire; B. Bureau; P. Leroyer; B. Turlin; J. Lucas, "IR optical fiber sensor for biomedical applications", *Vibrational Spectroscopy*, 32, (1), 23-32, (2003).
- [4] M. L. Anne. "Guides d'ondes en verres de chalcogénures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques", Thèse de l'Université de Rennes 1, (2007).
- [5] J. Keirsse. "Spectroscopie infrarouge déportée: mise au point d'un biocapteur." Thèse de l'université de Rennes 1, (2003).
- [6] Karine Michel. "Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau." Thèse de l'université de Rennes 1, (2003).
- [7] B. Mizaikoff, "Infrared optical sensors for water quality monitoring", *Water Science and Technology*, 47, (2), 35-42, (2003).
- [8] U. Bindig; M. Meinke; I. Gersonde; O. Spector; I. Vasserman; A. Katzir; G. Müller, "IR-biosensor: flat silver halide fiber for bio-medical sensing?" *Sensors and Actuators B: Chemical*, 74, (1-3), 37-46, (2001).
- [9] A. Messica; A. Greenstein; A. Katzir; U. Schiessl; M. Tacke, "Fiber-optic evanescent wave sensor for gas detection", *Optics Letters*, 19, (15), 1167-1169, (1994).
- [10] X. Yu; Y. C. Kwok; N. Amirah Khairudin; P. Shum, "Absorption detection of cobalt(II) ions in an index-guiding microstructured optical fiber", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137, (2), 462-466, (2009).
- [11] Ed Austin; Adriaan van Brakel; Marco N. Petrovich; David J. Richardson, "Fibre optical sensor for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas using gas-filled photonic bandgap fibre reference cell", *Sensors and Actuators B: Chemical*, In Press, Corrected Proof,
- [12] Jim Mulrooney; John Clifford; Colin Fitzpatrick; Paul Chambers; Elfed Lewis, "A mid-infrared optical fibre sensor for the detection of carbon monoxide exhaust emissions", *Sensors and Actuators A: Physical*, In Press, Corrected Proof, (2008).
- [13] Jim Mulrooney; John Clifford; Colin Fitzpatrick; Elfed Lewis, "Detection of carbon dioxide emissions from a diesel engine using a mid-infrared optical fibre based sensor", *Sensors and Actuators A: Physical*, 136, (1), 104-110, (2007).
- [14] P. Ferdinand, *capteurs à fibres optiques et réseaux associés*. Ed. Tec et doc., 1992.
- [15] J.R. Mirabella; M. Francis, *Applied Spectroscopy Review*, 21, ((1&2)), 45-178, (1985).
- [16] F de Formel, *Les ondes évanescentes en optique et en optoélectronique*. Ed. Eyrolles et CNET-ENST, 1998.
- [17] J.P. Pérez; R. Carles; R. Fleckinger, *Electromagnétisme*. Ed. Masson, 1996.

- [18] N.J. Harrick, *Internal Reflectivity Spectroscopy*. Ed. Wiley & Sons, 1967.
- [19] P. Lucas; M. A. Solis; D. Le Coq; C. Juncker; M. R. Riley; J. Collier; D. E. Boesewetter; C. Boussard-Pledel; B. Bureau, "Infrared biosensors using hydrophobic chalcogenide fibers sensitized with live cells", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 119, (2), 355-362, (2006).
- [20] B. Bureau; X. H. Zhang; F. Smektala; J. L. Adam; J. Troles; H. L. Ma; C. Boussard-Pledel; J. Lucas; P. Lucas; D. Le Coq; M. R. Riley; J. H. Simmons in: *Recent advances in chalcogenide glasses*, 10th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (PNCS), Parma, ITALY, Jul 13-17, 2003; Parma, ITALY, 2003; pp 276-283.
- [21] J. Hu; V. Tarasov; A. Agarwal; L. Kimerling; N. Carlie; L. Petit; K. Richardson, "Fabrication and testing of planar chalcogenide waveguide integrated microfluidic sensor", *Optics Express*, 15, (5), 2307-2314, (2007).
- [22] A. Ganjoo; H. Jain; C. Yu; R. Song; J. V. Ryan; J. Irudayaraj; Y. J. Ding; C. G. Pantano, "Planar chalcogenide glass waveguides for IR evanescent wave sensors", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, (6-7), 584-588, (2006).
- [23] M. L. Anne; V. Nazabal; V. Moizan; C. Boussard-Pledel; B. Bureau; J. L. Adam; P. Nemeč; M. Frumar; A. Moreac; H. Lhermite; P. Camy; J. L. Doualan; J. P. Guin; J. Le Person; F. Colas; C. Compere; M. Lehaitre; F. Henrio; D. Bosc; J. Charrier; A.-M. Jurdy; B. Jacquier, "Chalcogenide waveguide for IR optical range", *Proc. SPIE*, 6475, 647508, (2007).
- [24] Sanja Zlatanovic; Laura W. Mirkarimi; Mihail M. Sigalas; Maggie A. Bynum; Edmond Chow; Karla M. Robotti; Geoffrey W. Burr; Sadik Esener; Annette Grot, "Photonic crystal microcavity sensor for ultracompact monitoring of reaction kinetics and protein concentration", *Sensors and Actuators B: Chemical*, In Press, Corrected Proof,
- [25] Anjal C. Sharma; Tushar Jana; Rasu Kesavamoorthy; Lianjun Shi; Mohamed A. Virji; David N. Finegold; Sanford A. Asher, "A General Photonic Crystal Sensing Motif: Creatinine in Bodily Fluids", *Journal of the American Chemical Society*, 126, (9), 2971-2977, (2004).
- [26] Jinjie Shi; Vincent K. S. Hsiao; Thomas R. Walker; Tony Jun Huang, "Humidity sensing based on nanoporous polymeric photonic crystals", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129, (1), 391-396, (2008).
- [27] C. Baratto; G. Faglia; E. Comini; G. Sberveglieri; A. Taroni; V. La Ferrara; L. Quercia; G. Di Francia, "A novel porous silicon sensor for detection of sub-ppm NO<sub>2</sub> concentrations", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77, (1-2), 62-66, (2001).
- [28] A. Foucaran; F. Pascal-Delannoy; A. Giani; A. Sackda; P. Combette; A. Boyer, "Porous silicon layers used for gas sensor applications", *Thin Solid Films*, 297, (1-2), 317-320, (1997).
- [29] Seals Lenward; L. Gole James; Tse Laam Angela; J. Hesketh Peter, "Rapid, reversible, sensitive porous silicon gas sensor", *Journal of Applied Physics*, 91, (4), 2519-2523, (2002).
- [30] A. Ulman, "Formation and structure of self-assembled monolayers", *Chemical Reviews*, 96, (4), 1533-1554, (1996).
- [31] C. X. Yu, Ganjoo, A., Jain, H., Pantano, C., G.Irudayaraj, J., "Mid-IR biosensor: Detection and fingerprinting of pathogens on gold island functionalized chalcogenide films", *Analytical Chemistry*, 78, (8), 2500-2506, (2006).
- [32] T. J. Wang; C. W. Tu; F. K. Liu, "Integrated-optic surface-plasmon-resonance biosensor using gold nanoparticles by bipolarization detection", *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 11, (2), 493-499, (2005).

- [33] F. Prieto; L. M. Lechuga; A. Calle; A. Llobera; C. ngez, "Optimized Silicon Antiresonant Reflecting Optical Waveguides for Sensing Applications", *J. Lightwave Technol.*, 19, (1), 75, (2001).
- [34] I. Garces; F. Villuendas; I. Salinas; J. Alonso; M. Puyol; C. Dominguez; A. Llobera, "Analysis of optochemical absorbance sensors based on bidimensional planar ARROW microoptics", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 60, (2-3), 191-199, (1999).
- [35] V. Balan; C. Vigreux; A. Pradel; A. Llobera; C. Dominguez; M. I. Alonso; M. Garriga, "Chalcogenide glass-based rib ARROW waveguide", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326, 455-459, (2003).
- [36] Kyle Preston; Bradley Schmidt; Michal Lipson, "Polysilicon photonic resonators for large-scale 3D integration of optical networks", *Opt. Express*, 15, (25), 17283-17290, (2007).
- [37] C. Monat; P. Domachuk; B. J. Eggleton, "Integrated optofluidics: A new river of light", *Nat Photon*, 1, (2), 106-114, (2007).
- [38] A. R. Hawkins; H. Schmidt, "Optofluidic waveguides: II. Fabrication and structures", *Microfluidics and Nanofluidics*, 4, (1-2), 17-32, (2008).
- [39] R. Siebert; J. Muller, "Infrared integrated optical evanescent field sensor for gas analysis Part I: System design", *Sensors and Actuators a-Physical*, 119, (1), 138-149, (2005).
- [40] R. Siebert; J. Muller, "Infrared integrated optical evanescent field sensor for gas analysis Part II. Fabrication", *Sensors and Actuators a-Physical*, 119, (2), 584-592, (2005).
- [41] J. J. Hu; N. Carlie; L. Petit; A. Agarwal; K. Richardson; L. Kimerling, "Demonstration of chalcogenide glass racetrack microresonators", *Optics Letters*, 33, (8), 761-763, (2008).
- [42] Y. L. Ruan; M. K. Kim; Y. H. Lee; B. Luther-Davies; A. optical nonlinearity Rode, "Fabrication of high-Q chalcogenide photonic crystal resonators by e-beam lithography", *Applied Physics Letters*, 90, (7), -, (2007).
- [43] Juejun Hu; Nathan Carlie; Ning-Ning Feng; Laeticia Petit; Anu Agarwal; Kathleen Richardson; Lionel Kimerling, "Planar waveguide-coupled, high-index-contrast, high-Q resonators in chalcogenide glass for sensing", *Optics Letters*, 33, (21), 2500-2502, (2008).
- [44] S. R. Elliott, "A UNIFIED MODEL FOR REVERSIBLE PHOTOSTRUCTURAL EFFECTS IN CHALCOGENIDE GLASSES", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 81, (1-2), 71-98, (1986).
- [45] G. Pfeiffer; M. A. Paesler; S. C. Agarwal, "REVERSIBLE PHOTODARKENING OF AMORPHOUS ARSENIC CHALCOGENS", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 130, (2), 111-143, (1991).
- [46] D. A. Turnbull; J. S. Sanghera; V. Q. Nguyen; I. D. Aggarwal, "Fabrication of waveguides in sputtered films of GeAsSe glass via photodarkening with above bandgap light", *Materials Letters*, 58, (1-2), 51-54, (2004).
- [47] P. N. Lisboa-Filho; V. R. Mastelaro; W. H. Schreiner; S. H. Messaddeq; M. S. Li; Y. Messaddeq; P. Hammer; S. J. L. Ribeiro; P. Parent; C. Laffon, "Photo-induced effects in Ge<sub>25</sub>Ga<sub>10</sub>S<sub>65</sub> glasses studied by XPS and XAS", *Solid State Ionics*, 176, (15-16), 1403-1409, (2005).
- [48] K. Antoine; J. Li; D. A. Drabold; H. Jain; Mir Vlcek; A. C. Miller, "Photoinduced changes in the electronic structure of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326-327, 248-256, (2003).

- [49] M. Malyovanik; A. Kikineshi; S. H. Messaddeq; Y. Messaddeq; I. Ivan; S. J. L. Ribeiro, "Photo-induced transformations in chalcogenide composite layers", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 348, 144-148, (2004).
- [50] A. K. Mairaj, Hua, P., Rutt, H. N., Hewak, D. W., "Fabrication and characterization of continuous wave direct UV ( $\lambda=244$  nm) written channel waveguides in chalcogenide (Ga : La : S) glass", *Journal of Lightwave Technology*, 20, (8), 1578-1584, (2002).
- [51] L. E. Zou; B. X. Chen; L. Chen; Y. F. Yuan; M. Hamanaka; M. Iso, "Fabrication of an As<sub>2</sub>S<sub>8</sub> stripe waveguide with an optical stopping effect by exposure to ultraviolet irradiation", *Applied Physics Letters*, 88, (15), -, (2006).
- [52] L. E. Zou; B. X. Chen; L. Chen; Y. F. Yuan; H. Hamanaka; M. Iso, "Optical-stopping effect of As<sub>2</sub>S<sub>8</sub> channel waveguide fabricated by method of photoinduced refractive index changes", *Acta Physica Sinica*, 55, (4), 1868-1872, (2006).
- [53] L. Tichy; H. Ticha; P. Nagels; R. Callaerts, "Photoinduced optical changes in amorphous Se and Ge-Se films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 240, (1-3), 177-181, (1998).
- [54] C. C. Huang, Hewak, D. W., "Silver-doped germanium sulphide glass channel waveguides fabricated by chemical vapour deposition and photo-dissolution process", *Thin Solid Films*, 500, (1-2), 247-251, (2006).
- [55] M. Mitkova; M. N. Kozicki, "Silver incorporation in Ge-Se glasses used in programmable metallization cell devices", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299, 1023-1027, (2002).
- [56] J. Gutwirth; T. Wagner; T. Kohoutek; M. Vlcek; S. Schroeter; V. Kovanda; M. Vlcek; M. Frumar, "Physical properties and structure of amorphous Ag-x(Sb<sub>0.33</sub>S<sub>0.67</sub>)(100-x) prepared by optically-induced diffusion and dissolution of silver into spin-coated amorphous Sb<sub>33</sub>S<sub>67</sub> films and their application for optical recording", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5, (5), 1139-1146, (2003).
- [57] J. FernandezPena; J. B. RamirezMalo; J. J. RuizPerez; C. Corrales; E. Marquez; P. Villares; R. JimenezGaray, "On the Ag-photodissolution phenomenon in As<sub>0.35</sub>S<sub>0.65</sub> chalcogenide glass films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 196, 173-177, (1996).
- [58] A. Zekak; P. J. S. Ewen; C. W. Slinger; A. E. Owen, "The effect of heat on the metal photodissolution process in amorphous As<sub>40</sub>S<sub>60</sub> films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 202, (1-2), 122-127, (1996).
- [59] M. Krbal; T. Wagner; M. Vlcek; M. Vlcek; M. Frumar, "Optical properties and structure of amorphous films Ag-x(As<sub>0.33</sub>S<sub>0.67</sub>-ySe<sub>y</sub>)(100-x)", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, (23-25), 2662-2666, (2006).
- [60] R. G. DeCorby; N. Ponnampalam; M. M. Pai; H. T. Nguyen; P. K. Dwivedi; T. J. Clement; C. J. Haugen; J. N. McMullin; S. O. Kasap, "High index contrast waveguides in chalcogenide glass and polymer", *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 11, (2), 539-546, (2005).
- [61] Duk-Yong Choi; Steve Madden; Andrei Rode; Rongping Wang; Barry Luther-Davies, "Fabrication of low loss Ge[<sub>33</sub>]As[<sub>12</sub>]Se[<sub>55</sub>] (AMTIR-1) planar waveguides", *Applied Physics Letters*, 91, (1), 011115-3, (2007).
- [62] J. Charrier; M.L. Anne; H. Lhermite; V. Nazabal; J.P. Guin; T. Jouan; F. Henrio; D. Bosc; J.L. Adam, "Sulphide Ga<sub>x</sub>Ge<sub>25-x</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> (x =0, 5) sputtered films: elaboration and optical characterisation of planar and rib optical waveguides", *Journal of Applied Physics*, 104, 073110, (2008).

[63] P. Pirasteh; J. Charrier; Y. Dumeige; S. Haesaert; P. Joubert, *Journal of Applied Physics*, 101 (7), 083110, (2007).

Chapitre 5 :

DÉTECTION DU CO<sub>2</sub> PAR  
LUMINESCENCE DES TERRES  
RARES

---

**Remarque importante** : Le travail effectué sur la partie concernant la luminescence des terres rares, à savoir : synthèse des verres dopés, obtention des fibres et des couches, caractérisation des matériaux et essais de détection du CO<sub>2</sub> par ce procédé, fait l'objet d'un dépôt de brevet. Par conséquent, le **chapitre 5** ne pourra pas être présenté dans cette version du manuscrit.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Les émissions de gaz à effet de serre, et notamment les émissions de dioxyde de carbone, sont les principaux responsables des changements climatiques observés au cours des dernières décennies. Le but du captage et stockage géologique du CO<sub>2</sub> est d'enfouir le gaz dans des puits de stockage géologiques afin de limiter les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et ainsi réduire son impact néfaste sur notre environnement.

Notre projet est plus particulièrement lié à la surveillance des sites de stockage géologique, notamment pour assurer la sécurité des personnes travaillant près des puits de stockage.

L'objectif de ces travaux de thèse est donc de proposer un capteur capable de détecter le CO<sub>2</sub> en surface et plus profondément dans le sol. Actuellement, les analyses effectuées par le BRGM pour relever la présence de fuites de gaz se font à 70 cm, par l'intermédiaire d'une canne de prélèvement plantée dans le sol, qui aspire le gaz pour l'envoyer vers un analyseur. Le capteur doit donc permettre une analyse en temps réel, réversible et déportée par rapport à la source de CO<sub>2</sub>.

Pour atteindre ce but, deux stratégies ont été imaginées pour l'obtention de ce capteur : la voie planaire et la voie fibre optique. Celles-ci diffèrent par leur maturité technologique.

Les fibres optiques en verre de chalcogénures sont, depuis une dizaine d'années, utilisées pour la détection chimique et biochimique dans le moyen infrarouge. Néanmoins, peu d'études concernent encore la détection de gaz dans cette gamme spectrale. Il a tout d'abord fallu définir les principaux critères que devait présenter la fibre optique, à savoir une faible atténuation autour de la bande d'absorption du CO<sub>2</sub> localisée à 4,3 μm. Les verres à base de sélénium comme le Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>, le GeSe<sub>4</sub> et l'As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> ont donc été développées dans ce but. Par divers procédés de purification avancée, nous avons réussi à éliminer, dans le verre As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>, la bande d'absorption parasite liée au groupement [Se-H] centrée à 4,5 μm.

Différents profils de fibres ont également été testés avec des fibres effilées, habituellement utilisées au laboratoire pour la détection chimique dans un liquide. Mais la sensibilité au CO<sub>2</sub>, de 10 % en volume, n'était pas suffisante pour permettre une application en tant que capteur.

Des fibres microstructurées, dont l'arrangement périodique de trous autour d'un cœur plein permet une interaction plus grande entre la lumière et le gaz, ont été développées. Nous avons ainsi montré un gain en sensibilité, lié à la taille et l'arrangement des trous par rapport aux fibres monoindices classiques. Cependant une irréversibilité partielle a également été observée, ce qui reste le principal verrou technologique à lever.

Enfin, la technique d'absorption du signal infrarouge entre deux fibres en verre de chalcogénures, espacées de 4 mm, a été la méthode offrant les meilleurs résultats. Au laboratoire, il a été possible de détecter un minimum de 0,5 % en volume de CO<sub>2</sub> sans chercher à optimiser notre dispositif, notamment sur l'alignement des fibres. Nous avons également montré une totale réversibilité du système, ce qui, ajoutée à la rapidité des mesures, a permis d'envisager une campagne de mesure sur le terrain.

Pour cette campagne, une fibre avec un très faible niveau de perte autour de  $4,3 \mu\text{m}$  a été utilisée. Ce type de fibre doit permettre, en théorie, avec la méthode d'absorption entre deux fibres, des mesures à environ 25 mètres de profondeur.

Pour cette première campagne sur le site naturellement émissif en  $\text{CO}_2$  de Sainte-Marguerite, des essais à 1m de profondeur ont été entrepris et ont permis une détection minimale de 3,5 %, ce qui est très encourageant étant donné les conditions rencontrées sur le terrain. A court terme, une nouvelle campagne de mesures sur le terrain est prévue afin de déterminer le seuil minimal de détection.

Conjointement au développement d'un capteur à base de fibres optiques, nous avons étudié la faisabilité d'un micro-capteur à base de couches minces en verre de chalcogénures adapté à la détection chimique dans le moyen infrarouge. Nous nous sommes orientés vers la réalisation d'un micro-capteur à jonction Y, composé donc d'un bras en contact avec la substance à analyser alors que le second servirait de référence. Cette configuration doit permettre un gain notable en sensibilité.

Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés de couches minces en verre  $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}(\text{Se})_{65}$  noté 2S1G et 2S1G-Se déposées selon deux modes de dépôt, la pulvérisation cathodique et l'ablation laser.

Les résultats ont ainsi montré que ce sont les couches minces 2S1G déposées par pulvérisation cathodique qui offrent, pour le moment, les meilleures propriétés pour le développement d'un micro-capteur. Des optimisations des dépôts des couches séléniures doivent encore être effectuées. En attendant, les premiers essais de gravure de guides canalisés de type ruban et à jonction Y, ont été réalisés en 2S1G (soufre) puis caractérisés. Il apparaît des pertes optiques raisonnables comprises entre 0,6 et 0,8 dB/cm. La suite de cette étude doit permettre le développement de la structure microfluidique permettant d'acheminer la substance à analyser jusqu'à la zone sensible du capteur.

Les travaux présentés dans ce manuscrit vont être poursuivis par l'intermédiaire d'un programme ANR intitulé « optique  $\text{CO}_2$  » qui vise, à terme, à fournir un prototype pour la détection du  $\text{CO}_2$ .

Enfin, à l'occasion de mes travaux, je me suis également intéressé à la détection du dioxyde de carbone par l'absorption infrarouge de sa deuxième bande, localisée autour de  $15 \mu\text{m}$ . Cette étude est davantage liée au projet « DARWIN » de l'agence spatiale européenne (ESA) dont l'objectif est la recherche d'exoplanètes. Pour cette étude, des verres issus du système Te-Ge-Ga-I ont été synthétisés. Ils ont la particularité d'avoir une fenêtre de transparence optique dans le domaine infrarouge, qui s'étend au-delà de  $20 \mu\text{m}$ , idéale pour la détection du  $\text{CO}_2$  à  $15 \mu\text{m}$ . Ce travail a essentiellement porté sur la recherche d'une composition présentant les meilleures propriétés optiques et mécaniques pour l'obtention d'une fibre. Compte-tenu du caractère plus exploratoire de ces travaux, nous avons choisi de ne pas reporter ces résultats dans ce manuscrit. Néanmoins, ces nouveaux verres offrent de grandes perspectives pour la détection de  $\text{CO}_2$  dans l'espace, comme sous terre.

# ANNEXE

---

## Annexe 1 : Propagation de la lumière dans un guide d'onde

Le principe du guidage optique est de contraindre un champ électromagnétique à se propager dans une direction donnée tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint par réflexion totale du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents.

Pour plus de simplicité, on traitera ici de l'exemple du guide plan pour expliquer les conditions de propagation de la lumière dans un guide d'ondes.

Un confinement du champ peut être obtenu dans une direction avec un guide plan (Figure 2) et dans deux directions avec un guide confiné.

Un guide d'onde plan peut être défini comme un film diélectrique d'indice  $n_c$  et d'épaisseur  $d$  entouré par deux milieux moins réfringents appelés substrat ( $n_s$ ) et superstrat ( $n_{sp}$ ) (voir Figure 1). Le superstrat d'un guide non recouvert correspond à l'air ( $n_{sp}=1$ ).

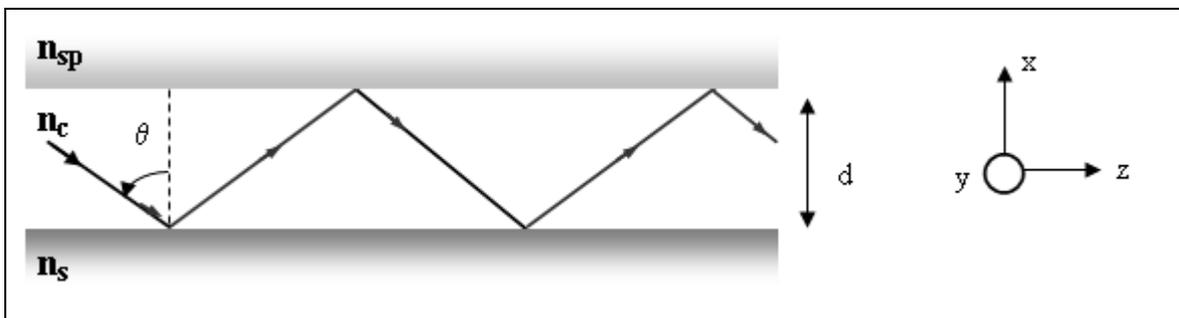


Figure 1 : Représentation géométrique d'un mode guidé suivant la direction  $z$  d'un guide d'onde plan.

On distingue deux types de guides d'onde :

- les guides à saut d'indice :  $n_c$  constant sur toute l'épaisseur du film
- les guides à gradient d'indice :  $n_c$  varie avec l'épaisseur

Dans le cadre de cette présentation, nous limiterons notre étude aux guides à saut d'indice puisque nous considérons des couches minces sans gradient d'indice. Le cas des guides à gradient d'indice se rencontre lors d'étude des guides réalisés par échange ionique.

Nous pouvons considérer deux approches qui permettent d'étudier la propagation de la lumière dans un guide :

- une description géométrique basée sur la théorie des rayons lumineux
- une description ondulatoire décrite par les équations de Maxwell

### 1.1. Description de la propagation par l'optique géométrique

L'optique géométrique permet de résoudre en première approximation le problème de la propagation de la lumière dans les guides d'onde plans. L'optique géométrique permet d'appréhender le guidage optique en prenant l'image physique d'une onde se réfléchissant totalement aux interfaces et interagissant sous certaines conditions de manière constructive.

Ainsi la lumière se propage dans la direction de l'axe z par réflexion totale ou partielle sur les deux interfaces limitant la structure guidante d'épaisseur  $d$  suivant les lois de Snell-Descartes. Cette propagation est représentée sur la figure 1.

Dans le cas général d'un guide planaire asymétrique, la réflexion totale du signal n'est possible que si l'angle de propagation de l'onde est supérieur aux angles critiques  $\theta_{sp}$  et  $\theta_s$  définis par :

$$\theta_{sp} = \arcsin\left(\frac{n_{sp}}{n_c}\right) \quad (\text{III.1})$$

$$\theta_s = \arcsin\left(\frac{n_s}{n_c}\right) \quad (\text{III.2})$$

Cette condition implique donc l'existence d'une distribution angulaire discrète de guidage et génère par conséquent un nombre limité de rayons candidats à la propagation. On les appelle les modes guidés. Le nombre de modes guidés est d'autant plus important que la différence d'indice de réfraction entre le guide et le substrat, ainsi que l'épaisseur du guide sont grandes.

En assimilant le rayon lumineux à une onde plane, son vecteur  $\vec{k}$ , caractéristique de la propagation est orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde et est défini par :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot n_c = k_0 \cdot n_c = \frac{\omega}{V_c} \quad (\text{III.3})$$

avec  $\lambda$  et  $\lambda_0$  : longueurs d'onde dans le guide et dans le vide respectivement  
 $k$  et  $k_0$  : vecteurs d'onde dans le guide et dans le vide respectivement  
 $V_c$  : vitesse de propagation dans le guide  
 $\omega$  : fréquence de propagation du signal

Les angles d'inclinaison  $\theta_m$ , pour lesquels il y a guidage de la lumière, correspondant à un nombre de valeurs discrètes de la constante de propagation  $\beta_m$  définie par l'équation (III.4).

$$\beta_m = \frac{\omega}{V_p} = k_0 n_c \sin \theta_m \quad (\text{III.4})$$

Avec :  $\theta_m$  : angle de propagation du mode m  
 $V_p$  : vitesse de phase du mode guidé m

La distribution des champs électromagnétiques, et donc de l'énergie véhiculée par les modes, dans les trois milieux constitutifs du guide ne peut être obtenue par cette théorie. La description par l'optique géométrique n'est rigoureuse que dans le cas où les dimensions caractéristiques du guide sont grandes devant la longueur d'onde. Dans le cas de la plupart des dispositifs en optique intégrée, il est donc nécessaire d'utiliser les équations de Maxwell pour décrire correctement la propagation le long du guide.

### 1.2. Description de la propagation par l'optique ondulatoire

Cette approche prend en compte les déphasages induits lors des réflexions aux interfaces du guide ainsi que les effets liés à la longueur d'onde du signal. Le rayon lumineux, se déplaçant selon la direction z du guide, correspond à une onde électromagnétique plane composée d'un vecteur champ électrique  $\vec{E}$  et d'un vecteur champ magnétique  $\vec{H}$ . Ces deux vecteurs sont perpendiculaires entre eux à la direction z. Les champs sont liés par les équations de Maxwell qui, dans un diélectrique isotrope et sans perte, s'expriment comme suit :

$$\text{rot}\vec{E} = -\mu_0 \frac{d\vec{H}}{dt} \quad (\text{III.5}) \quad \text{div}\vec{E} = 0 \quad (\text{III.7})$$

$$\text{rot}\vec{H} = \varepsilon \frac{d\vec{E}}{dt} \quad (\text{III.6}) \quad \text{div}\vec{H} = 0 \quad (\text{III.8})$$

avec  $\mu_0$  : perméabilité du vide  
 $\varepsilon$  : permittivité diélectrique du milieu

En tenant compte de l'invariance suivant la direction Oy, la résolution des équations de Maxwell permet de grouper les solutions couplées en deux systèmes. Pour chaque système de solution les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont dans des états de polarisation orthogonaux.

- les modes transverses électriques TE ( $\vec{E}$  est parallèle à l'interface,  $E_z = 0$ , solution en considérant les composantes  $E_y$ ,  $H_x$ ,  $H_z$  seulement)
- les modes transverses magnétiques TM ( $\vec{H}$  est parallèle à l'interface  $H_z = 0$ , intervention des composantes  $H_y$ ,  $E_x$ ,  $E_z$ ),

La prise en compte des relations de continuité aux interfaces du champ électromagnétique transversal conduit à l'équation de dispersion générale suivante :

$$2\pi d \sqrt{k^2 n_c^2 - \beta^2} = \arctan \left( \sqrt{\frac{\beta^2 - k^2 n_{sp}^2}{k^2 n_c^2 - \beta^2}} \right) + \arctan \left( \sqrt{\frac{\beta^2 - k^2 n_s^2}{k^2 n_c^2 - \beta^2}} \right) + m\pi \quad (\text{III.9})$$

On appelle mode guidé un champ électromagnétique dont la constante de propagation  $\beta_m$  est solution de l'équation III.9. L'entier m traduit le fait que la constante de propagation  $\beta$  ne peut prendre qu'un nombre

discret de valeurs. On associe généralement à cette constante l'indice effectif  $n_{eff}$  par la relation  $n_{eff} = \beta_m/k_0$ . Ainsi, on considère que l'indice de la couche guidante vu par le mode correspond à cet indice effectif  $n_{eff}$  compris entre  $n_c$  et  $n_s$ .

Les faisceaux polarisés rectilignement, TE ou TM, sont les seuls faisceaux qui conservent leur polarisation lors d'une réflexion totale ou partielle dans un guide. Un mode guidé sera forcément polarisé rectilignement sur l'une ou l'autre de ces deux polarisations. Ainsi en considérant l'équation de dispersion III.9, chaque mode guidé d'ordre  $m$ , composé à la fois d'un mode TE et d'un mode TM, doit vérifier les équations de dispersion du guide plan exprimées ci-dessous :

Pour la polarisation TE :

$$m = \frac{2d}{\lambda} \sqrt{(n_c^2 - n_{eff}^2)} - \frac{1}{\pi} \arctan \left( \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}} \right) - \frac{1}{\pi} \arctan \left( \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sp}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}} \right) \quad (III.10)$$

Pour la polarisation TM :

$$m = \frac{2d}{\lambda} \sqrt{(n_c^2 - n_{eff}^2)} - \frac{1}{\pi} \arctan \left( \frac{n_c^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}} \right) - \frac{1}{\pi} \arctan \left( \frac{n_c^2}{n_{sp}^2} \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sp}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}} \right) \quad (III.11)$$

avec :  $d$  : épaisseur du guide

$n_c$  : indice de la couche

$n_{eff}$  : indice effectif

$n_{sp}$  : indice du superstrat

$n_s$  : indice du substrat

Pour un guide défini par les paramètres ( $n_s$ ,  $n_c$ ,  $n_{sp}$  et  $d$ ) dans lequel on veut propager un signal de longueur d'onde  $\lambda$ , on distingue deux cas :

- le guide multimode qui admet plusieurs modes guidés. Les équations de dispersion (III.10) et (III.11) conduisent à des solutions pour chaque valeur de  $m$ .

- le guide monomode qui n'admet qu'un seul mode guidé. Les équations de dispersion (III.10) et (III.11) conduisent à une solution unique pour  $m=0$ .

Plus précisément, pour chaque valeur de  $m$ , il existe une valeur minimale de  $d$ , appelée épaisseur de coupure et notée  $d_c^m$ , correspondant à l'apparition du mode  $m$  qui peut alors se propager dans le guide planaire. Cette épaisseur de coupure est déterminée théoriquement en considérant  $n_{eff} = n_s$  dans l'équation de dispersion. En toute rigueur, il faut également tenir compte de la dispersion de l'indice de réfraction dans la formule. Dans le cas des modes TE, l'épaisseur de coupure est ainsi défini comme suit :

$$d_c^m = \frac{m\pi + \arctan\left(\frac{n_c^2}{n_{sp}^2} \sqrt{\frac{n_s^2 - n_{sp}^2}{n_c^2 - n_s^2}}\right)}{k\sqrt{n_c^2 - n_s^2}} \quad (\text{III.12})$$

Par résolution de l'équation de dispersion, la constante de propagation du mode est déterminée pour une structure opto-géométrique donnée. Une fois l'indice effectif calculé, l'expression des champs électromagnétiques dans l'une ou l'autre des polarisations est déterminé et le profil du champ associé au mode est alors défini. A titre d'illustration, la forme de l'intensité du champ électrique associé aux trois premiers modes TE d'une structure symétrique est donnée sur la Figure 2. D'après ces profils d'amplitude, l'intensité du champ électromagnétique se répartit différemment dans la couche de coeur suivant le mode envisagé.

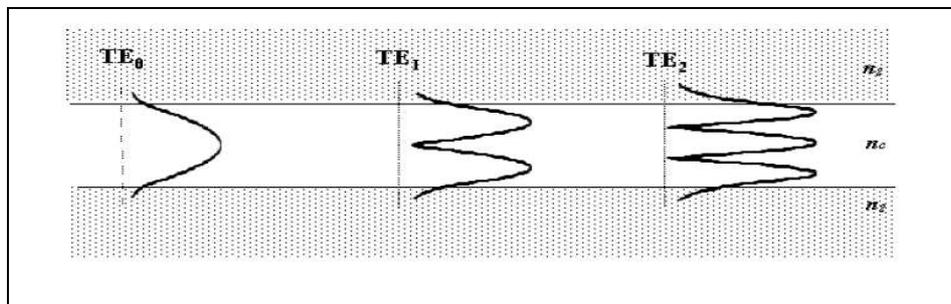


Figure 2: Profils de l'intensité du champ électrique de différents modes TE dans un guide plan symétrique.

### 1.3. Evaluation des dimensions d'un guide planaire ou canalisé pour l'étude de faisabilité d'un micro-capteur opto-(bio)chimique en verre de chalcogénures

L'objectif de ce paragraphe est de mieux définir le cadre dans lequel doit s'inscrire l'étude d'élaboration de couches minces de chalcogénures et la fabrication de guides d'ondes planaires et canalisés en terme d'épaisseur déposé, de contraste d'indice, de nature de substrat, d'épaisseur gravée... Dans cette étude, nous nous sommes bornés à considérer, comme application visée, les capteurs à champ évanescent parmi les principaux types de capteurs optiques même si la luminescence potentielle des couches minces dopées terres rares peuvent laisser présager d'autres modes de détection.

Un des objectifs finaux de développement de capteurs à champ évanescent est de maximiser la sensibilité de détection. Ce type d'applications tombe généralement dans deux catégories constituées de capteurs homogènes, qui implique une distribution de l'analyte homogène s'étendant sur une distance largement supérieure à la pénétration du champ évanescent et les capteurs de surface pour lequel l'analyte est constitué d'une fine couche de matériaux déposé ou adsorbé à la surface du guide d'onde où l'épaisseur est usuellement plus faible que la pénétration du champ évanescent.

Comme nous avons pu le voir dans le cas des études menées sur les capteurs en fibres de chalcogénures, les applications typiques de capteurs homogènes sont le contrôle de la concentration de gaz et de solution

chimique alors que pour les capteurs de surface la majorité du travail est focalisé sur les interactions biomoléculaires à la surface du guide d'onde comme l'adsorption/désorption d'antigène-anticorps.

La sensibilité intrinsèque de ces composants est déterminée par l'interaction du champ électromagnétique du mode guidé dans le guide d'onde planaire avec la cible à analyser. Dans le premier cas d'un capteur homogène, la proportion de l'intensité du mode en dehors du guidage est maximisée pour l'obtention d'une interaction optimum entre l'analyte liquide ou le gaz, alors que, dans le second cas (capteur de surface), l'amplitude du champ à la surface du guide et sa localisation par rapport à la surface sont les principaux paramètres à considérer.

Dans le cas d'un capteur de surface, l'amplitude importante du champ à l'interface guide d'onde-analyte peut être réalisé avec l'aide d'un guide d'onde fin avec un fort contraste d'indice. Comme l'épaisseur du guide devient fine, le mode devient grandement délocalisé par rapport au cœur du guide, consécutivement la proportion de puissance modale se propageant à la surface en contact avec l'analyte augmente. En addition avec la magnitude du champ électromagnétique surfacique, le champ électromagnétique doit être fortement localisé à l'interface. L'épaisseur de pénétration  $p$  dans le milieu ambiant est donné par :

$$p = \frac{\lambda}{2\pi} (N_{eff}^2 - n_c^2)^{-1/2}$$

avec :  $N_{eff}$  l'indice de réfraction effectif du mode guide et  $n_c$  l'indice de réfraction du milieu

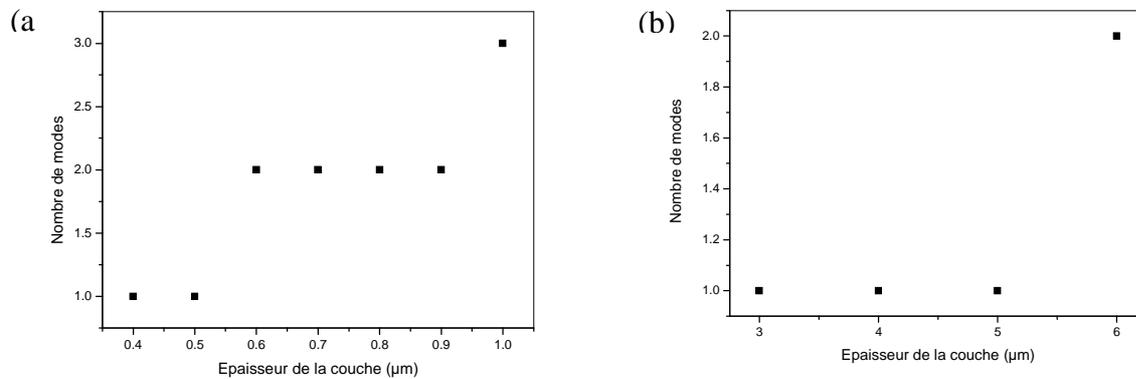
Suivant cette relation, la localisation du champ proche de la surface tire bénéfice d'un large contraste d'indice de réfraction.

De plus il est important de maximiser la proportion du champ évanescent provenant du cœur guidant du côté de l'analyte comparativement à celui se propageant sur la partie correspondant au substrat. Dans la plupart des applications pratiques des capteurs où l'indice de réfraction est supérieur à celui de l'indice de réfraction du milieu ambiant (correspondant au superstrat), la sensibilité est une fonction croissante de la symétrie du guide. Elle est donc renforcée par l'utilisation d'un substrat présentant un fort contraste d'indice de réfraction par rapport à la couche guidante ( $\text{SiO}_2$  par exemple).

Dans le cas d'une analyse homogène comme nous avons déjà pu le mentionner un déplacement dans le domaine du moyen IR permet d'étendre la profondeur de pénétration et un guide présentant un contraste d'indice plus faible avec le substrat peut alors également être souhaité, tout en préservant plutôt une propagation de type multimodes. Un compromis atteignable par une simulation des caractéristiques opto-géométriques du guide doit donc être trouvé suivant le type d'application visée.

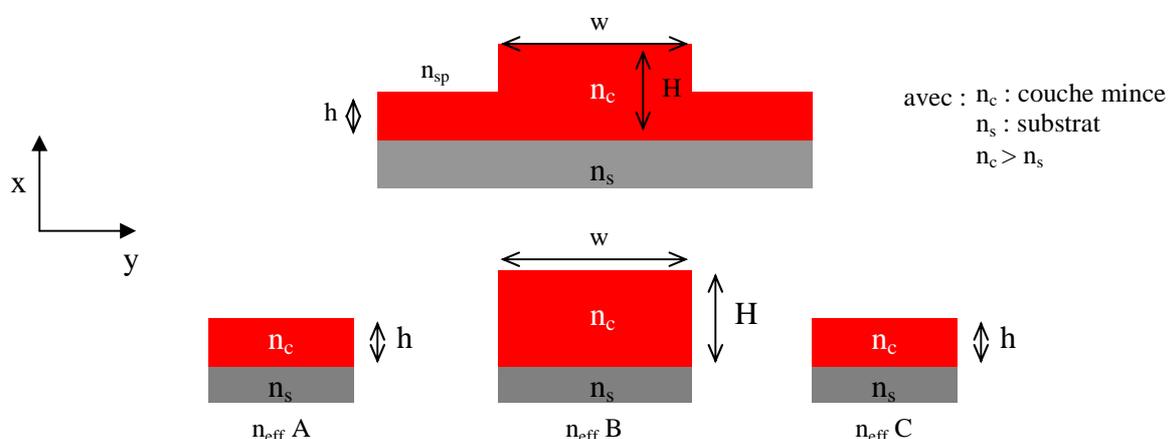
Afin de mieux se rendre compte des conditions de propagation monomode et multimodes, deux types de structures ont été considérés dans le cas des guides planaires. Soit une couche mince déposée sur un

substrat de type Si/SiO<sub>2</sub> ou sur une autre couche mince de verre. Les paramètres à considérer sont alors les suivants  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ ,  $n_{sp} = 1$ ,  $n_c = 2,2468$  et  $n_s = 1,4474$  ( $\Delta n = 0,8$ ) ou  $n_s = 2,2380$  ( $\Delta n = 9.10^{-3}$ ) respectivement, pour permettre une estimation du nombre de mode se propageant suivant l'épaisseur de la couche (Figure 3).



**Figure 3 : Nombre de modes TE en fonction de l'épaisseur d'un guide planaire déposée sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si (a) et sur un substrat d'indice de réfraction proche de la couche guidante (b) à 1,55 $\mu\text{m}$ .**

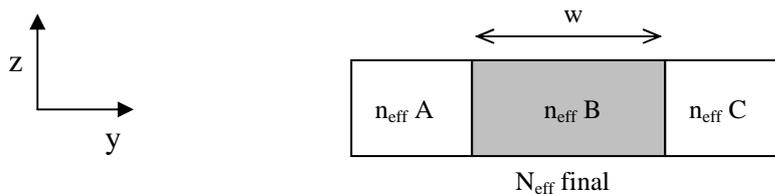
Etant donné la complexité des structures, la résolution analytique des équations de Maxwell pour la détermination des profils des modes est impossible dans le cas des guides tridimensionnels. Diverses méthodes numériques sont alors utilisées, on peut citer à titre d'exemple : la méthode des éléments finis, la méthode des équations intégrales et la méthode de l'adaptation du mode. Les simulations mènent à des valeurs de constantes de propagation différentes suivant la méthode utilisée, bien que ces méthodes soient considérées comme rigoureuses. La méthode des indices effectifs, que nous avons employée, est basée sur une approche analytique simple. Cette méthode souvent utilisée pour les calculs de modes propres ou pour les calculs de propagation de modes, consiste à décomposer une structure 3D en une structure 2D. On considère le guide tridimensionnel comme constitué de deux guides planaires dans le plan (xOy) puis (yOz). Le modèle de l'indice effectif considère tout d'abord le guide rectangulaire (Figure 4) comme trois portions distinctes de guides plans infinis selon la direction Oy (Figure 4).



**Figure 4: Illustration d'un guide canal chargé par une arête et visualisation de la méthode de l'indice effectif.**

Dans un premier temps, on solutionne l'équation III.10, pour un mode TE, pour chacune des trois portions planes, ce qui nous donne leur indice effectif  $n_{\text{eff}}$  respectif ( $n_{\text{effA}} = n_{\text{effC}}$ ). Puis, dans un deuxième temps, considérant l'indice effectif respectif des trois portions dont le guide est illustré Figure 6, on résout l'équation caractéristique III.13 issue de l'équation III.11 dans laquelle il faut remplacer  $n_{\text{sp}}$ ,  $n_c$ ,  $n_s$  et  $h$  (ou  $H$ ) respectivement par  $n_{\text{effA}}$ ,  $n_{\text{effB}}$ ,  $n_{\text{effA}}$  et  $w$ , ainsi l'indice effectif final ( $N_{\text{eff}}$ ) est déterminé.

$$m\pi = \frac{2\pi}{\lambda_o} w \sqrt{n_{\text{effB}}^2 - N_{\text{eff}}^2} - 2 \arctan\left(\frac{n_{\text{effB}}^2}{n_{\text{effA}}^2} \sqrt{\frac{N_{\text{eff}}^2 - n_{\text{effA}}^2}{n_{\text{effB}}^2 - N_{\text{eff}}^2}}\right) \quad (\text{III.13})$$



**Figure 5: Visualisation de l'indice effectif final d'un guide canal chargé par une arête.**

Cette procédure à deux étapes de calculs donne des résultats d'une précision valable dans la plupart des applications. Les simulations effectuées ont été utilisées pour donner un aperçu du nombre de modes guidés pour une configuration particulière et également pour permettre d'obtenir les paramètres de largeur de guide ( $w$ ) et profondeur de gravure ( $H-h$ ) afin de définir les caractéristiques optogéométriques d'un guide monomode. La simulation d'un guide monomode nous permettra de remonter aux pertes minimales que nous sommes en droit d'attendre pour une telle structure et nous permet également de déterminer les conditions limites au delà desquelles le système commence à pouvoir propager plusieurs modes. Même si pour une utilisation en tant que capteur, un guide multimodes est souvent nécessaire, un guide monomode peut simplifier grandement les interprétations pour tendre vers une configuration de type Mach-Zender et ainsi augmenter la sensibilité du système.

### Références :

1. « Optique physique », Richard Taillet, Ed De Boeck Université (2006)
2. « Manuel d'optique », Germain Chartier, Ed HERMES, (1997)

# PUBLICATIONS

---

## Publications internationales dans des revues à comité de lecture :

“Infrared monitoring of underground CO<sub>2</sub> storage using chalcogenide glass fibers”

F. Charpentier; B. Bureau; J. Troles; C. Boussard-Plédel; K. Michel-Le Pierrès; F. Smektala; J-L. Adam, *Optical Materials*, 31, (3), 496-500, (2009).

“CO<sub>2</sub> detection using microstructured chalcogenide fibers”

F. Charpentier; J. Troles; Q. Coulombier; L. Brilland; P. Houizot; F. Smektala; C. Boussard-Plédel; V. Nazabal; N. Thibaud; K. Le Pierrès; B. Bureau, soumise et acceptée par « Sensor Letters »

“Characterisation and aging process of photosensitive chalcogenide films for use as optical coatings and optical waveguide”

F. Charpentier, M. Dussauze, M. Cathelinaud, G. Delaizir, E. I. Kamitsos, M. Lequime, J.-L. Adam, V. Nazabal, soumise à *Thin Solid Films* (2009).

“GeSe<sub>4</sub> glass fibres with low optical losses in the mid-IR”

J. Troles; V. Shiryaev; M. Churbanov; P. Houizot; L. Brilland; F. Desevedavy; F. Charpentier; T. Pain; G. Snopatin; J. L. Adam, *Optical Materials*, 32, (1), 212-215, (2009).

“Light trimming of a narrow bandpass filter based on a photosensitive chalcogenide spacer”

W. D. Shen; M. Cathelinaud; M. D. Lequime; F. Charpentier; V. Nazabal, *Opt. Express*, 16, 373-383 (2008).

“Optical waveguide based on amorphous Erbium doped Ga-Ge-Sb-S(Se) pulsed laser deposited thin films”

V. Nazabal; P. Němec; A.M Jurdyc; M.-L. Anne; H. Lhermite; J. Charrier; J.P. Guin; A. Moreac; F. Charpentier; M. Frumar; J-L Adam, soumise et acceptée par « Thin Solid Film », (2009).

“Chalcogenide coatings of Ge<sub>15</sub>Sb<sub>20</sub>S<sub>65</sub> and Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>”

V. Nazabal; M. Cathelinaud; W. Shen; P. Nemeč; F. Charpentier; H. Lhermite; M-L. Anne; J. Capoulade; F. Grasset; A. Moreac; S. Inoue; M. Frumar; J-L. Adam; M. Lequime; C. Amra, *Appl. Opt.*, 47, (13), C114-C123, (2008).

“Photoinduced effects in thin films of Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub> glass with nonlinear characterization”

K. Fedus; G. Boudebs; C. B. de Araujo; M. Cathelinaud; F. Charpentier; V. Nazabal, *Applied Physics Letters*, 94, (6), (2009).

“Sulphide Ga<sub>x</sub>Ge<sub>25-x</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> (x=0, 5) sputtered films: Fabrication and optical characterizations of planar and rib optical waveguides”

J. Charrier; M. L. Anne; H. Lhermite; V. Nazabal; J. P. Guin; F. Charpentier; T. Jouan; F. Henrio; D. Bosc; J. L. Adam, *Journal of Applied Physics*, 104, (7), (2008).

“Kerr spatial solitons in chalcogenide waveguides”

M. Chauvet; G. Fanjoux; K. P. Huy; V. Nazabal; F. Charpentier; T. Billeton; G. Boudebs; M. Cathelinaud; S-P. Gorza, *Optics Letters*, 34, (12), 1804-1806, (2009).

## **Conférences internationales :**

“Infrared optical sensor for CO<sub>2</sub> detection”

F. Charpentier; V. Nazabal; J. Troles; Q. Coulombier; L. Brilland; C. Boussard-Pledel; P. Nemeč; H. Lhermite; J. Charrier; F. Smektala; M. Frumar; K. Le Pierres; N. Thybaud; B. Bureau. 2009; SPIE: 2009; p 735610, Prague, Avril 2009.

“Microstructured chalcogenide fibers for biological and chemical detection: case study: a CO<sub>2</sub> sensor”

L. Brilland; F. Charpentier; J. Troles; B. Bureau; C. Boussard-Pledel; J. L. Adam; D. Mechin; D. Tregot. 2009; D. C. Jones Julian, (Ed.) SPIE: 2009; p 750358, Edimbourg, Octobre 2009.

“Chalcogenides films : new development of optical coatings and waveguides”

V. Nazabal, F. Charpentier, J.L.Adam, M. Chauvet, G. Fanjoux, Kien Phan Huy, M. Cathelinaud , G. Boudebs, T. Billeton, S-P Gorza, ICTF & RSD, Ghent, Belgique,17-20 Novembre 2008.

“New development of optical coatings and waveguides”

V. Nazabal, F. Charpentier, M.-L. Anne, J.L.Adam, H. Lhermite, A. Moreac, J. Charrier, M. Cathelinaud, W.D. Shen, M. Lequime, P. Nemeč, M. Furmar , STAC, Tokyo, Japan, Mai, 2008.

“Study of Ge<sub>15</sub>Sb<sub>20</sub>S<sub>65</sub> and Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub> chalcogenides coatings”

V. Nazabal, M. Cathelinaud, P. Nemeč, F. Charpentier, M.-L. Anne, J. Capoulade, W. Shen, F. Grasset, L. Abel-Tiberini, A. Moreac, H. Lhermite, M. Frumar, J.L. Adam, M. Lequime, C. Amra, OIC 2007, Tucson, Juin 2007.

“Rare-earth doped chalcogenide optical waveguide in near and mid-IR for optical potential application”

V. Nazabal , F. Charpentier , P. Camy , J-L. Doualan , B. Bureau, J. Troles , H. Lhermite , J. Charrier , K. Le Pierres , J-L. Adam, PNCS XII, Iguaçú falls, Brazil, Septembre 10-13, 2009.

## **Conférences nationales :**

“Guides optiques infrarouges pour la détection du CO<sub>2</sub>”

F. Charpentier, B. Bureau, V. Nazabal, F. Smektala, J. Troles, C. Boussard-Plédel, K. Le Pierrès, H. Lhermite, J. Charrier, J-P. Guin, JNOG, 20-22 Octobre, Lannion.

“Solitons spatiaux Kerr dans des guides en verre chalcogénure”

M. Chauvet; G. Fanjoux; K. P. Huy; V. Nazabal; F. Charpentier; T.Billeton; G. Boudebs; M. Cathelinaud; S-P. Gorza, JNOG, 20-22 Octobre, Lannion.

## Résumé

Le captage et stockage du CO<sub>2</sub> est une solution prometteuse dans la lutte contre le réchauffement climatique mais cette technique, pour être fiable, nécessite la mise au point de méthodes de détection et d'analyse des puits. Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit, concernent le développement de fibres optiques et de guides d'ondes infrarouges dédiés à la surveillance des puits de stockage du CO<sub>2</sub>.

Des films minces, issus des systèmes Ge-Sb-S et Ge-Sb-Se, ont été préparés par pulvérisation cathodique et ablation laser. Leurs propriétés ont été comparées pour trouver la composition la plus adaptée à un micro-capteur. Les couches sulfures déposées par pulvérisation cathodique ont été choisies pour graver des guides canalisés de type ruban et à jonction Y.

Différents profils de fibres optiques tels que des fibres monoindices, effilées ou encore microstructurées, ont été réalisées en verres sélénieux. Un important travail de purification a permis d'atteindre une atténuation de 0,2dB/m à 4,2µm. Un seuil de détection d'environ 0,5% vol. a alors été obtenu par absorption du signal infrarouge entre deux fibres monoindices.

Cette technique a alors été adaptée pour une campagne de mesures sur un site présentant des sources naturelles en CO<sub>2</sub>.

**MOTS CLÉS :** Verres de chalcogénures - fibres optiques - fibres microstructurées - couches minces - stockage du CO<sub>2</sub> - réchauffement climatique - détection infrarouge - capteur optique.

## Abstract

CO<sub>2</sub> capture and storage is a solution to fight climate change. This work reported in this thesis, concerns infrared optical fibers and thin films development dedicated to monitoring CO<sub>2</sub> in storage wells.

Chalcogenide glasses are unique materials with a large transparency window in the mid-infrared and good rheological properties.

The development of thin films belonging to the Ge-Sb-S and Ge-Sb-Se systems, prepared by RF-sputtering or pulsed laser deposition, has been described. Properties of thin films have been compared to find the best composition for the realisation of a micro-sensor. Sulphide thin films, deposited by sputtering were chosen. Dry etching was used to pattern rib and Y-junction waveguides.

Different optical fiber profiles, such as single index fibers, tapered fibers or microstructured fibers, have been produced in selenide glasses. An important work on glass purification led to a low attenuation of 0.2 dB/m at 4.2 µm. A detection threshold of about 0.5 vol. %, was obtained using the infrared signal absorption between two single index fibers

This technique has been adapted for a first series of measurement on site, in Sainte-Marguerite, in the Puy-de-Dôme, in natural CO<sub>2</sub> sources.

**KEY WORDS:** Chalcogenide glasses - optical fibers - microstructured fibers - thin films - CO<sub>2</sub> storage - global warming - infrared detection - optical sensor.