



HAL
open science

Réalisation d'un capteur intégré optique et microfluidique pour la mesure de concentration par effet photothermique

Armin Schimpf

► **To cite this version:**

Armin Schimpf. Réalisation d'un capteur intégré optique et microfluidique pour la mesure de concentration par effet photothermique. Génie civil. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENT120 . tel-00824619

HAL Id: tel-00824619

<https://theses.hal.science/tel-00824619v1>

Submitted on 22 May 2013

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Optique et radiofréquences**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Armin SCHIMPF

Thèse dirigée par **Jean-Emmanuel BROQUIN** et
codirigée par **Davide BUCCI**

préparée au sein du **Laboratoire IMEP-LAHC**
dans l'**École Doctorale EEATS**

Réalisation d'un capteur intégré optique et microfluidique pour la mesure de concentration par effet photothermique

Thèse soutenue publiquement le **5 décembre 2011**
devant le jury composé de :

Pr. Béatrice CABON

Professeur des universités, Grenoble INP, Présidente

Dr. Isabelle VERRIER

Chercheur CNRS, Université Jean Monnet, Saint-Étienne, Rapporteur

Pr. Philippe SIGNORET

Professeur des universités, Université Montpellier, Rapporteur

Dr. Isabelle CHOUZENOUX

AREVA, La Hague, Examinatrice

Dr. Danièle ROUDIL

CEA-Marcoule, Invitée

Dr. Davide BUCCI

Maître de conférences, Grenoble INP, Co-encadrant

Pr. Jean-Emmanuel BROQUIN

Professeur des universités, Grenoble INP, Directeur de thèse



Résumé

Ce travail s'inscrit dans le contexte du retraitement du combustible irradié dans l'industrie nucléaire. La gestion du combustible usé fait partie des enjeux majeurs de l'industrie nucléaire aujourd'hui. Ses vastes implications sont de nature économique, politique et écologique. Puisque le combustible irradié contient 97% de matières valorisables, de nombreux pays ont choisi de retraiter le combustible, non tant pour des raisons économiques que pour le besoin de réduire la quantité en déchets radiotoxiques. Le procédé de séparation le plus répandu est connu sous le nom PUREX et consiste à diluer le combustible dans une solution d'acide nitrique afin d'en extraire les matières valorisables, comme notamment l'uranium et le plutonium. Le procédé est soumis à des strictes contrôles qui s'effectuent au présent par prélèvement et analyse manuel des flux radiotoxiques. Il n'existe cependant peu d'outils pour la supervision du procédé en ligne.

Ces travaux visent alors à développer un capteur adapté à cet environnement de mesure à la fois acide et ionisant. Les verres borosilicates étant répandus pour leur inertie chimique, nous proposons l'étude d'un capteur optique fondé sur le substrat de verre Borofloat 33 de Schott. Le capteur étudié et réalisé a été fabriqué grâce à deux technologies différentes : l'optique intégrée sur verre par échange d'ions pour la fabrication de fonction de guidage optique, et la microfluidique pour la gestion des flux acides au sein du capteur. L'approche optique permet de répondre aux besoins de polyvalence, de sensibilité et d'immunité au rayonnement électromagnétique. La microfluidique permet, quant à elle, de travailler sur des très faibles volumes d'échantillon, réduisant ainsi la radiotoxicité des flux d'analyse. Le principe de mesure du capteur repose sur l'effet photothermique, induit dans le fluide par absorption optique d'un faisceau laser d'excitation. L'absorption entraîne un changement de l'indice de réfraction du fluide qui est sondé par un interféromètre de Young, intégré sur la puce. Le volume sondé au sein du canal était de $(33,5 \pm 3,5)$ pl. Le changement d'indice de réfraction à la limite de détection était $\Delta n_{\min} = 7,5 \times 10^{-6}$, nous permettant de détecter une concentration minimale de cobalt(II) dans de l'éthanol de $c_{\text{Co},\min} = 6 \times 10^{-4}$ mol/l, équivalent à un coefficient d'absorption de $\alpha_{\text{Co},\min} = 1,1 \times 10^{-2}$ cm⁻¹. À la limite de détection du capteur, une quantité de $N_{\text{Co},\min} = (20 \pm 2)$ fmol de cobalt(II) peut être détectée. La longueur d'interaction était $l_i = 14,9$ μm et par conséquent l'absorbance minimale détectable égale $K_{\text{Co},\min} = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$.

Abstract

This work has been done in the context of fuel reprocessing in the nuclear industry. In fact, the handling of nuclear waste is one of the major issues in the nuclear industry. Its implications reach from economical to political to ecological dimensions. Since used nuclear fuel consists of 97% of recyclable substances, many countries have chosen to reprocess used fuel, not only for economical reasons but also to limit the quantity of nuclear waste. The most widely employed extraction technique is the PUREX process where the used fuel is diluted in nitric acid. The recyclable compounds can then be extracted by solvent techniques. Such processes need to be monitored crucially. However, nowadays, the process supervision is carried out by manually sampling the radioactive fluents and analyzing them in external laboratories. Not only prone to potential risks, this approach is little responsive and produces radiotoxic samples that cannot be reintroduced in the nuclear fuel cycle.

In this study, we therefore present the development of a microfluidic glass sensor, based on the detection of a photothermal effect induced in the sample fluid. Microfluidics allows fluid handling on a microliter-scale and can therefore significantly reduce the sample volume and thereby the radiotoxicity of the analyzed fluids. Photothermal spectrometry is well suited for small-scale sample analysis since its sensitivity does not rely on the length of optical interaction with the analyte. The photothermal effect is a local refractive index variation due to the absorption of photons by the analyte species which are contained in the sample. On the sensor chip, the index refraction change is being sensed by an integrated Young interferometer made by ion-exchange in glass. The probed volume in the channel was (33.5 ± 3.5) pl. The interferometric system can sense refractive index changes as low as $\Delta n_{\min} = 7.5 \times 10^{-6}$, allowing to detect a minimum concentration of cobalt(II) in ethanol $c_{\text{Co},\min} = 6 \times 10^{-4}$ mol/l, which is equivalent to an absorption coefficient of $\alpha_{\text{Co},\min} = 1.1 \times 10^{-2}$ cm⁻¹. At the detection limit, we could sense an absolute quantity of cobalt(II) of $N_{\text{Co},\min} = (20 \pm 2)$ fmol. The interaction length between the excitation light and the sensing zone was $l_i = 14.9$ μm, leading to a minimum detectable absorbance of $K_{\text{Co},\min} = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-5}$.

Table des matières

Introduction	1
1 Contexte et objectifs de ce travail	5
1.1 Introduction	6
1.2 Le retraitement dans l'industrie nucléaire	6
1.2.1 Le développement de l'énergie nucléaire	6
1.2.2 L'énergie nucléaire aujourd'hui	8
1.2.3 L'avenir de l'énergie nucléaire	8
1.2.4 Le cycle du combustible	9
1.2.5 Analyse en ligne par voie optique–microfluidique dans les procédés de séparation	12
1.3 La microfluidique pour les capteurs miniaturisés	13
1.3.1 Le développement de la microfluidique	14
1.3.2 Les matériaux pour la fabrication des structures microfluidiques	15
1.3.3 Les procédés de fabrication des structures microfluidiques sur substrat de verre et de silicium	15
1.4 Spectrométrie d'absorption en vue d'une utilisation avec des structures microfluidiques	17
1.4.1 Introduction à la spectrométrie	17
1.4.2 La loi de Beer-Lambert	20
1.4.3 Spectrométrie d'absorption à détection directe	21
1.4.4 Spectrométrie d'absorption améliorée par cavité résonante	22
1.4.5 Spectrométrie d'absorption par effet photothermique	28
1.4.6 Comparaison des méthodes de spectrométrie d'absorption	34
1.5 L'optique intégrée	35
1.5.1 De la télégraphie vers l'optique intégrée	35
1.5.2 L'optique intégrée sur verre	36
1.5.3 Fabrication des guides d'onde par échange d'ions dans le verre	37
1.6 Objectifs de cette thèse	40
1.7 Conclusion	41

2	Étude d'un capteur photothermique intégré sur substrat de verre	43
2.1	Introduction	44
2.2	Introduction à la propagation électromagnétique	44
2.2.1	Solution des équations de Maxwell dans l'espace libre	44
2.2.2	Solutions des équations de Maxwell dans un guide plan	47
2.3	L'interférométrie	52
2.3.1	Introduction à l'interférométrie	52
2.3.2	Les interféromètres en optique intégrée	53
2.4	Conception du capteur	58
2.4.1	Dimensionnement de l'interféromètre	58
2.4.2	L'interaction interféromètre – fluide	59
2.4.3	Techniques d'excitation de l'absorbant	64
2.4.4	Proposition d'un capteur photothermique intégré sur substrat de verre	68
2.5	Théorie de la relation entre la concentration et le déphasage	69
2.5.1	Modélisation de l'absorption	70
2.5.2	Modèle de la distribution de température : cas de faible absorption, non-saturation et excitation impulsionnelle	72
2.5.3	Déphasage de la sonde dans la zone échauffée	73
2.6	Conclusion	74
3	Réalisation d'un capteur photothermique sur verre	75
3.1	Introduction	75
3.2	L'échange d'ions dans le verre BF33 de SCHOTT	76
3.2.1	Théorie de l'échange d'ions	76
3.2.2	Choix de la technologie d'échange d'ions	81
3.2.3	Extraction des paramètres d'échange	81
3.3	Réalisation et caractérisation d'un guide monomode à 980 nm dans le verre BF33	87
3.3.1	Dimensionnement d'un guide d'onde canal monomode à 980 nm	87
3.3.2	Les étapes technologiques	90
3.3.3	Caractérisation	92
3.4	Réalisation du capteur	95
3.4.1	Présentation des masques lithographiques	95
3.4.2	Simulation de l'interaction interféromètre – canal microfluidique	96
3.4.3	Enterrage des guides d'onde	98
3.4.4	Réalisation de la structure microfluidique	102
3.4.5	L'influence du recuit sur la modicité des jonctions-Y	104
3.4.6	Caractérisation des jonctions-Y	104
3.5	Conclusion	109

4	Caractérisation du capteur réalisé	111
4.1	Introduction	112
4.2	Procédure expérimentale	112
4.2.1	Réactifs chimiques	112
4.2.2	Banc de caractérisation	113
4.2.3	Procédure de mesure	115
4.2.4	Détection de la phase de l'interférogramme	115
4.3	Caractérisation du capteur	117
4.3.1	Détermination du volume de fluide sondé	117
4.3.2	Caractérisation en fonction de l'énergie du faisceau d'excitation	120
4.3.3	Caractérisation du comportement temporel du capteur	121
4.3.4	Caractérisation en fonction de la concentration de l'absorbant	124
4.3.5	Mesure de la limite de détection du capteur	126
4.3.6	Conclusion	128
4.4	Limitations de la précision sur la détection de phase	128
4.4.1	Limitations par la caméra	128
4.4.2	Influence d'une inégalité de la largeur du canal	130
4.4.3	Erreur de phase introduite par l'algorithme FFT	131
4.4.4	Erreur due à l'instabilité fréquentielle de la source laser	133
4.4.5	Conclusion	134
4.5	Perspectives de ce travail	135
4.5.1	Pistes d'amélioration du capteur	135
4.5.2	Hybridation avec une fonction d'excitation de l'analyte	137
4.5.3	Échantillonnage de l'interférogramme sur puce	142
4.6	Conclusion	144
	Conclusion	145
	Annexe	149
	Le faisceau gaussien	149
	Solution de l'équation de la chaleur pour une source cylindrique de profil gaussien	149
	Présentation des masques lithographiques	151
	La fonction de corrélation croisée	151
	Liste des figures	153
	Liste des symboles	157
	Liste des tableaux	159
	Bibliographie	161

Introduction

Cette étude s'inscrit dans le contexte du retraitement du combustible des centrales nucléaires. Le devenir des combustibles usés constitue pour l'industrie nucléaire une des préoccupations majeures avec comme solutions principales leur stockage où leur retraitement [1].

La première solution consiste à stocker le combustible irradié en l'état, le considérant comme déchet. Or, en fin de vie du combustible, seulement 3% de la matière n'est plus valorisable; le reste peut être retraité, puis réintroduit dans le cycle du combustible. Cette démarche aboutit à une utilisation de ressources naturelles en matière fissile plus efficace et une réduction de la quantité de déchets radiotoxiques.

Le retraitement civil est pratiqué en France depuis les années 1976 sur le site de La Hague. Aujourd'hui, des installations existent en Grande-Bretagne, au Japon, en Russie et en Inde avec un pouvoir de retraitement de combustible accumulé de 4000 t/a. En comparaison, d'ici 2030, une production mondiale de 400 000 t de combustible est prévue [1, 2].

Lors du retraitement, le combustible est séparé en différents composants, afin de soumettre chacun d'entre eux à un traitement adapté. La technique de séparation la plus répandue est le procédé PUREX, employé à La Hague. Il est en effet le seul procédé qui ait jamais été industrialisé en France [1]. Le principe du procédé est le suivant : le combustible est d'abord dilué dans une solution d'acide nitrique. Ensuite, l'uranium et le plutonium sont séparés conjointement. Après une première étape de séparation, les parties valorisables sont isolées et purifiées en faisant appel aux techniques d'extraction par solvant. Les rendements d'extraction doivent être supérieurs à 99%, pas tant pour des raisons économiques que pour la nécessité d'impacter le moins possible l'environnement avec les résidus du procédé.

Naturellement, des procédés ayant de tels enjeux nécessitent un contrôle constant. Cependant, à ce jour, peu d'outils existent pour le contrôle des procédés sur le site de retraitement. Le protocole d'analyse consiste à prélever régulièrement des échantillons des fluides du procédé et à les faire analyser au sein de laboratoires externes.

Ce travail vise donc à développer et réaliser des outils d'analyse intégrables dans les procédés d'extraction, afin de permettre leur contrôle en temps réel et de réduire l'intervention humaine à proximité des flux radiotoxiques.

Puisque la radiotoxicité des échantillons est proportionnelle à leur volume, nous proposons l'étude d'un système capable de travailler sur des volumes d'échantillon réduits. Cela per-

met non seulement la diminution du danger lié aux effluents dérivés du procédé, mais aussi la réduction des déchets d'analyse. Plus particulièrement, nous menons l'étude d'un capteur microfluidique, permettant de travailler sur des volumes de l'ordre du nanolitre. Puisque le capteur sera situé dans un environnement ionisant et acide, nous choisissons de fonder l'étude du capteur sur un matériau répandu dans la chimie analytique : le verre borosilicate, notamment le Borofloat 33 produit par SCHOTT.

De plus, nous identifions l'intérêt des méthodes optiques basées sur l'absorptiométrie pour la surveillance des flux. Nous allons démontrer la faisabilité d'utiliser des canaux microfluidiques en conjonction avec l'absorptiométrie optique en faisant appel à l'optique intégrée sur verre par échange d'ions. En effet, cette dernière nous permet non seulement un contrôle précis sur l'onde lumineuse à l'échelle miniaturisée des microcanaux, mais aussi d'intégrer des fonctions optiques conjointement aux microcanaux sur le même substrat de verre.

Le principe de mesure du capteur repose sur le sondage d'un effet photothermique par voie interférométrique. L'expression *effet photothermique* dénote le changement de l'indice de réfraction d'un matériau en réponse à un changement de la température de ce dernier. Dans notre cas, le changement de température est induit par l'absorption d'un faisceau laser par l'élément à analyser. Celui-ci s'effectue en accordant la longueur d'onde du laser d'excitation sur une transition électronique non-radiative de l'absorbant. Le changement de l'indice de réfraction entraîné est ensuite mesuré par un interféromètre de Young, intégré sur le substrat de verre.

Dans le chapitre un, nous passons en revue l'industrie nucléaire et donnons un aperçu de l'évolution de ce secteur. Ensuite, nous présentons la technologie microfluidique et examinons les procédés de fabrication de microcanaux. Puis, nous étudions des méthodes de spectrométrie d'absorption et identifions l'intérêt des techniques photothermiques. Enfin, nous présentons l'optique intégrée sur verre et le procédé de fabrication de guides d'ondes.

Dans le chapitre deux, nous présentons l'étude et la conception d'un capteur photothermique miniaturisé sur substrat de verre. Premièrement, nous présentons la théorie de guidage des ondes électromagnétiques. Ensuite, nous identifions l'interférométrie en tant que technique adaptée à la mesure de l'effet photothermique et passons en revue les principaux interféromètres réalisés en optique intégrée. Par la suite, nous dimensionnons le capteur et comparons les méthodes d'interaction entre le faisceau optique et le fluide. De plus, nous étudions analytiquement la relation entre l'excitation de l'effet photothermique dans le fluide et le signal de l'interféromètre.

Dans le troisième chapitre, nous présentons la réalisation du capteur. Nous commençons par un rappel de la théorie de l'échange d'ions et mettons au point l'échange argent/sodium dans le substrat de verre Borofloat. Puis, nous présentons la fabrication de guides canaux monomodes dans ce substrat. Nous présentons ensuite deux méthodes de fabrication de canaux microfluidiques et concluons le chapitre par une comparaison d'une série d'interféromètres réalisés par échange d'ions.

Le quatrième chapitre est dédié à la caractérisation du capteur réalisé au cours de ces

travaux. Après avoir détaillé la procédure de mesure, nous étudions le comportement du capteur en fonction de plusieurs paramètres. Dans un premier temps, nous mesurons le volume de fluide sondé au sein du canal. Ensuite, nous menons une étude du comportement temporel du signal du capteur en réponse à une excitation impulsionnelle de l'absorbant. Puis, nous caractérisons le capteur en fonction de la concentration de l'absorbant et de l'énergie d'excitation. Finalement, la limite de détection du capteur est déterminée en évaluant le bruit de mesure. Enfin, des perspectives de ces travaux sont abordées et plusieurs pistes d'amélioration du capteur sont proposées.

Chapitre 1

Contexte et objectifs de ce travail

Sommaire

1.1	Introduction	6
1.2	Le retraitement dans l'industrie nucléaire	6
1.2.1	Le développement de l'énergie nucléaire	6
1.2.2	L'énergie nucléaire aujourd'hui	8
1.2.3	L'avenir de l'énergie nucléaire	8
1.2.4	Le cycle du combustible	9
1.2.5	Analyse en ligne par voie optique–microfluidique dans les procédés de séparation	12
1.3	La microfluidique pour les capteurs miniaturisés	13
1.3.1	Le développement de la microfluidique	14
1.3.2	Les matériaux pour la fabrication des structures microfluidiques	15
1.3.3	Les procédés de fabrication des structures microfluidiques sur substrat de verre et de silicium	15
1.4	Spectrométrie d'absorption en vue d'une utilisation avec des structures microfluidiques	17
1.4.1	Introduction à la spectrométrie	17
1.4.2	La loi de Beer-Lambert	20
1.4.3	Spectrométrie d'absorption à détection directe	21
1.4.4	Spectrométrie d'absorption améliorée par cavité résonante	22
1.4.5	Spectrométrie d'absorption par effet photothermique	28
1.4.6	Comparaison des méthodes de spectrométrie d'absorption	34
1.5	L'optique intégrée	35
1.5.1	De la télégraphie vers l'optique intégrée	35
1.5.2	L'optique intégrée sur verre	36
1.5.3	Fabrication des guides d'onde par échange d'ions dans le verre	37
1.6	Objectifs de cette thèse	40

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le contexte de cette étude : le retraitement du combustible usé dans l'industrie nucléaire. Dans ce cadre, nous allons identifier un besoin pour une supervision en ligne des procédés de séparation du combustible. Puisque la radiotoxicité des échantillons de mesure augmente avec leur volume, nous proposons l'étude d'un absorptiomètre miniaturisé, adapté à l'analyse en ligne et basé sur la technologie microfluidique et l'optique intégrée.

Dans la première partie de ce chapitre, nous passons en revue le développement de l'énergie nucléaire, l'état actuel de l'industrie nucléaire et donnons un aperçu de l'avenir de ce secteur. Ensuite, nous présentons la technologie microfluidique dans la section 1.3 et examinons les procédés de fabrication des microcanaux dans le substrat de verre. En section 1.4, nous étudions des méthodes de spectrométrie d'absorption en vue d'une utilisation conjointe avec des fluides de faible volume pour enfin conclure en section 1.5 sur l'optique intégrée et son intérêt pour un absorptiomètre miniaturisé sur substrat de verre.

1.2 Le retraitement dans l'industrie nucléaire

Le contexte précis de notre étude se situe dans le retraitement du combustible nucléaire. Afin de familiariser le lecteur avec ce sujet, nous nous permettons de présenter un bref historique du développement de l'énergie nucléaire, avant d'aborder l'industrie nucléaire actuelle en quelques chiffres. Ensuite, nous mettons en évidence le cycle du combustible nucléaire, dans lequel le retraitement du combustible usé est intégré.

1.2.1 Le développement de l'énergie nucléaire

En 1895 Wilhelm Röntgen¹ découvrit la possibilité de générer une radiation ionisante en faisant passer un courant électrique à travers un gaz sous basse pression. La radiation émise lors du freinage des électrons dans l'anode fut appelée *rayons X* [3].

Un an plus tard, en 1896, Henri Becquerel² observa que la pechblende³ émettait une radiation, en la détectant par hasard avec une plaque photographique. Au cours de sa thèse, Marie Curie⁴ arriva par la suite à démontrer que les éléments chimiques radium et polonium, inconnus jusqu'alors, étaient à l'origine du rayonnement de la pechblende [4].

1. Wilhelm Röntgen. Physicien allemand, 1845 – 1923

2. Henri Becquerel. Physicien français, 1852 – 1908

3. Pechblende. Minerai, composé de dioxyde d'uranium UO_2

4. Marie Curie. Physicienne française, née russe, 1867 – 1934

En 1902, Ernest Rutherford¹ découvrit les radiations α et β^- et postula l'existence d'un noyau atomique de charge positive en 1911. Puis, il mena à bien la première transmutation artificielle en 1919, en bombardant de l'azote avec des particules α , expérience lors de laquelle il découvrit le proton.

James Chadwick² montra en 1932 qu'un flux de protons émis d'une plaque de béryllium augmente lorsqu'il est intercepté par une substance contenant de l'hydrogène. Il postula la présence d'une particule non-chargée, jusqu'à là inconnue, à l'origine de la génération de protons : le neutron.

Excité par la découverte du neutron, Enrico Fermi³ arriva à démontrer en 1934 qu'une réaction nucléaire peut être déclenchée de façon plus efficace en remplaçant les protons par les neutrons lors du bombardement d'une matière. En effet, l'absence de charge électrique des neutrons leur permettait de pénétrer plus facilement le noyau positif de l'atome. La nouvelle matière radioactive ainsi créée fut interprétée, à tort, comme faisant partie des transuraniens, éléments ayant un numéro atomique plus élevé que l'uranium.

Il fallut quatre ans pour qu'en 1938 Otto Hahn⁴ et Fritz Straßmann⁵ réussissent à réinterpréter les résultats de Fermi en identifiant un isotope du barium, non existant dans la nature, produit suite à un bombardement de l'uranium par des neutrons. Ils démontrèrent ainsi la possibilité d'une fission nucléaire artificielle. De plus, on constata aussi que la fission ne libère pas seulement une énergie importante, mais aussi d'autres neutrons, offrant la perspective d'une réaction en chaîne, source d'une énergie encore plus grande, utilisable pour la génération d'électricité et la fabrication d'armes [5].

En 1940, Frisch⁶ et Peierls⁷ mirent en évidence la faisabilité d'une bombe atomique nécessitant une masse d'uranium de l'ordre du kilogramme, transportable par avion. Leur *memorandum* déclencha des efforts importants de recherche, d'abord en Angleterre, puis aux Etats-Unis d'Amérique, qui aboutiront à la réalisation de la bombe atomique en 1945 et aux bombardements atomiques de Hiroshima et Nagasaki au Japon.

Huit ans plus tard, en 1953, le président des Etats-Unis Dwight D. Eisenhower⁸ donna une impulsion importante à l'utilisation de l'énergie nucléaire pour des applications civiles avec son discours *Atoms for peace*. Cependant, c'est en URSS, à Obninsk, que le premier réacteur nucléaire à utilisation civile fut mis en service en 1954. Le *APS-1 Obninsk* fournissait une puissance électrique de 5 MW, l'équivalent d'une vingtaine d'éoliennes d'aujourd'hui [4].

Dès lors, des centrales nucléaires ont été bâties dans 32 pays différents et l'énergie nucléaire civile représentait environ 16 % de la production globale d'électricité pendant les années 1980 [6].

1. Ernest Rutherford. Chimiste et physicien anglais, 1871 – 1937

2. James Chadwick. Physicien anglais, 1891 – 1974

3. Enrico Fermi. Physicien italien, naturalisé américain, 1901 – 1954

4. Otto Hahn. Chimiste allemand, 1879 – 1968

5. Friedrich Wilhelm Straßmann. Chimiste allemand, 1902 – 1980

6. Otto Robert Frisch. Physicien autrichien, naturalisé anglais, 1904 – 1979

7. Sir Rudolf Ernst Peierls. Physicien allemand, naturalisé anglais, 1907 – 1995

8. Dwight David Eisenhower, 1890 – 1969. Général dans l'armée américaine pendant la 2^e guerre mondiale et président des Etats Unis 1953 – 1961

1.2.2 L'énergie nucléaire aujourd'hui

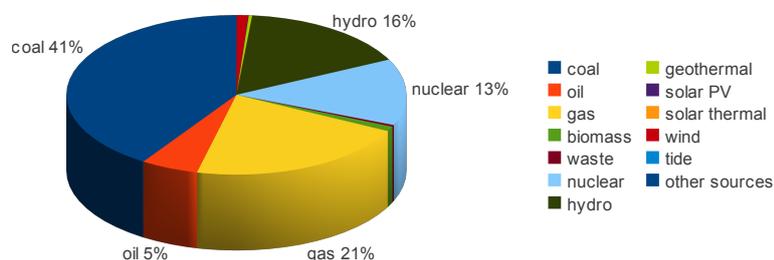


FIGURE 1.1 – Sources énergétiques pour la production d'électricité mondiale en 2008 (soit 20 261 TWh) [7]

Aujourd'hui, 440 centrales sont en service dans 29 pays différents, avec une capacité totale de production de 374 GW, fournissant une énergie électrique annuelle d'environ 2 700 TWh. Cependant, la production d'énergie nucléaire est principalement réservée aux pays technologiquement développés et par conséquent concentrée en Amérique du Nord, en Europe et en Asie de l'Est [6, 8].

La figure 1.1 montre la répartition des sources énergétiques à l'origine de la production globale d'électricité en 2008. Au total, le montant s'élève à 20 261 TWh dont les énergies fossiles fournissent 67,5 %, les énergies renouvelables 19 % et le secteur du nucléaire 13,5 % [7].

Alors que le montant d'énergie électrique qui peut être fourni par des ressources fossiles est de l'ordre de grandeur de 10 MJ/kg, l'uranium naturel dispose d'un équivalent énergétique de quelques 500 GJ/kg. Le besoin global en uranium naturel pour l'année 2011 est ainsi estimé à environ 70 000 t.

1.2.3 L'avenir de l'énergie nucléaire

En raison de la croissance de la population mondiale et de sa soif insatiable de ressources énergétiques, la plupart des gouvernements ne s'abstiennent pas d'utiliser toute possibilité de diversifier et d'augmenter leur capacité de production d'énergie électrique.

Aux États-Unis, depuis 1995, les coûts de la production d'électricité à partir du gaz et du pétrole se montrent peu stables et ont doublé voire triplé, tandis que ceux du charbon et du nucléaire ont relativement maintenu leur niveau faible [9]. De plus, la prise de conscience récente du réchauffement climatique et les restrictions en matière d'émission de CO₂ qui en découlent contribuent à augmenter l'intérêt de la production d'énergie par la voie nucléaire.

C'est ainsi que le secteur du nucléaire a été épargné de la crise économique de 2008–2009 et continue à se développer [6]. Actuellement au niveau mondial, le démantèlement de 5 centrales est en route, tandis que 65 centrales sont en construction en 2011 [8]. La Chine prévoit d'investir 50 milliards de dollars dans 32 centrales d'ici 2020. Certaines analyses prédisent même la construction de 300 nouvelles centrales d'ici 2050 [10]. Enfin, l'Inde prévoit d'augmenter sa capacité en production d'énergie nucléaire d'actuellement 4,7 GW à 60 GW d'ici 2035 [11].

Cependant, le secteur du nucléaire reste un domaine controversé avec des risques non négligeables quant à la sécurité des centrales. Ceux-ci ont été particulièrement mis en évidence lors des événements tragiques de Tchernobyl (Ukraine) en 1986 et, plus récemment en 2011, sur le site nucléaire de Fukushima (Japon), suite à un tsunami déclenché par un tremblement de terre. De plus, des risques persistent en ce qui concerne la prolifération des matériaux radioactifs, la vulnérabilité des centrales aux actes de terrorisme et l'approvisionnement en combustible¹ [13]. En particulier, les questions ouvertes par la gestion du combustible usé persistent, comme le montre actuellement le projet américain de stockage définitif du combustible usé baptisé *Yucca mountain* [14].

En résumé, une centaine d'années après la découverte de la radioactivité, l'être humain a su maîtriser la physique nucléaire, permettant ainsi la génération d'électricité depuis 1954. Néanmoins, il se voit confronté aujourd'hui plus que jamais aux défis de la gestion des déchets afin de minimiser son impact sur les générations futures.

Les approches principales à la gestion du combustible usé et des déchets nucléaires seront présentées par la suite dans le cadre du cycle du combustible.

1.2.4 Le cycle du combustible

Le cycle du combustible se découpe en trois parties distinctes. D'abord l'extraction du minerai riche en uranium et la fabrication du combustible, ensuite son utilisation dans le réacteur, et finalement son stockage ou retraitement.

La figure 1.2 montre un schéma simplifié du cycle du combustible. En l'amont du cycle se trouvent d'abord l'extraction du minerai, la concentration d'uranium naturel, aboutissant au *yellow cake*², puis son enrichissement isotopique afin d'augmenter la proportion de noyaux fissiles ²³⁵U. En effet, l'uranium naturel contient 99,3 % de l'isotope ²³⁸U et 0,7 % de l'isotope ²³⁵U, ce qui n'est pas suffisant pour maintenir une réaction en chaîne dans un réacteur. Par conséquent, lors de l'enrichissement, la proportion de l'isotope fissile³ ²³⁵U est augmentée pour atteindre 3 à 4 %. Ensuite, l'uranium enrichi est utilisé directement pour la fabrication du combustible UO₂, alors que l'uranium appauvri peut être mélangé avec de l'oxyde de plutonium PuO₂ pour la fabrication du combustible MOX⁴ [15].

Constituant le type de réacteur le plus répandu, les réacteurs à eau légère reposent sur l'interaction entre neutrons et les noyaux des éléments présents dans le combustible.

Lors de la combustion, essentiellement deux types de réactions ont lieu. Tout d'abord, la fission de ²³⁵U où la quasi-totalité des éléments du tableau périodique sont générés. Cependant, les réactions où le noyau d'uranium est brisé selon les rapports 1 : 1 jusqu'à environ 1 : 2 de sa masse totale sont les plus probables. Un exemple de fission déclenchée par un neutron est

1. Seulement 37 % du combustible proviennent des pays considérés politiquement stables [12]

2. Poudre contenant des oxydes d'uranium U₃O₈, UO₂ et UO₃

3. Un isotope est dit *fissile* si son noyau est susceptible de subir une fission lors d'un bombardement avec des neutrons de toutes énergies

4. MOX : de l'anglais *mixed oxide*

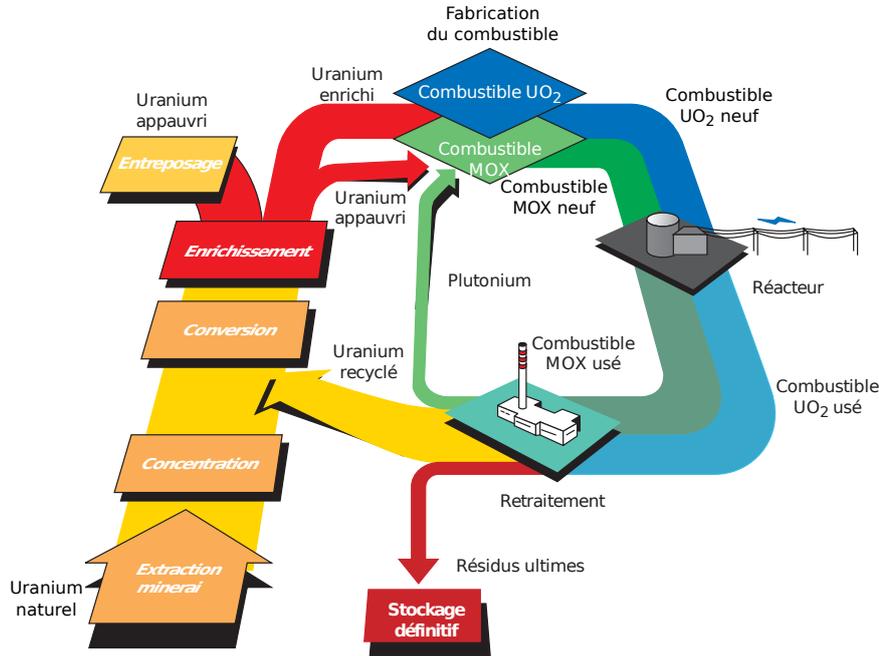
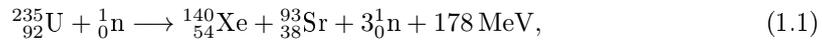


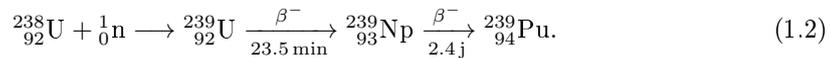
FIGURE 1.2 – Schéma simplifié du cycle du combustible en France pour les réacteurs à eau pressurisée (REP) © Editions T.I. [15]

donné par :



où par la suite les noyaux instables de xénon et strontium se désintègrent par la voie β^- , aboutissant aux isotopes stables selon ${}^{93}_{38}\text{Sr} \xrightarrow{\beta^-} {}^{93}_{41}\text{Nb}$ et ${}^{140}_{54}\text{Xe} \xrightarrow{\beta^-} {}^{140}_{57}\text{Ce}$.

Le deuxième type de réaction important ayant lieu lors de la combustion est la formation des éléments transuraniens, aussi appelés actinides mineurs. Dans ces réactions, un neutron est capturé par l'isotope ${}^{238}\text{U}$ qui devient ensuite instable et se désintègre par la voie β^- . Ce faisant, des éléments dits artificiels sont produits, les principaux étant le plutonium, le neptunium, l'americium, et le curium. Cependant, une telle réaction abaisse le bilan neutronique de la réaction en chaîne et donc le rendement énergétique du combustible. Un exemple de transmutation est donné par la production de l'isotope fissile ${}^{239}\text{Pu}$:



La composition exacte du combustible usé dépend de son taux d'enrichissement initial ainsi que de son temps d'utilisation dans la pile du réacteur. La composition typique des combustibles usés issus des réacteurs à eau légère contient [2] :

- 96,5 % d'actinides majeurs :
 - 95,6 % d'uranium,
 - 0,9 % de plutonium,

- 0,1 % d'actinides mineurs :
 - du neptunium-237, des américium-241 et 243 et des curium-244 et 245 : demi-vie $\tau_v \approx 200\,000$ ans et hautement radiotoxique,
- 3,4 % des produits de fission :
 - 2,9 % stable,
 - 0,2 % instable à durée de vie longue, $\tau_v \approx 200\,000$ ans, et
 - 0,3 % instable à durée de vie courte, $\tau_v \approx 30$ ans.

Un réacteur à eau pressurisée d'une puissance électrique de 1 GW produit en moyenne par an 100 t de produits de fission, 300 kg de plutonium et 30 kg d'actinides mineurs [16]. Les produits de fission les plus actifs ont une période relativement courte et disparaissent rapidement. Ils sont à l'origine de la radioactivité pendant les premières centaines d'années, tandis que les actinides mineurs dominent l'activité dans une période radioactive de 1000 à quelques 100 000 années.

Après l'utilisation du combustible, deux solutions existent. Soit le stockage du combustible tel quel, appelé le cycle ouvert, soit le retraitement du combustible, appelé le cycle fermé. En effet, lors de l'irradiation du combustible, sa réactivité diminue, d'une part du fait de l'appauvrissement en noyaux fissiles, insuffisamment compensé par la formation de nouvelles matières fissiles comme le ^{239}Pu et ^{241}Pu ; d'autre part à cause de l'accumulation d'éléments capteurs de neutrons tels que certains produits de fission et actinides mineurs [1]. Par conséquent, à la fin du cycle, une grande partie du combustible est encore valorisable, mais ne peut pas être exploitée en l'état. En effet, les seuls vrais déchets, les produits de fission, ne représentent qu'environ 3 % du combustible.

Les actinides majeurs, en revanche, peuvent être isolés et récupérés grâce au procédé PUREX¹ [17] pour la fabrication soit de combustible MOX, soit pour de nouveau enrichir l'uranium, de sorte à pouvoir le réintroduire dans le cycle.

Les actinides mineurs, quant à eux, constituent non seulement de forts absorbants de neutrons thermiques, mais aussi de substances à durée de vie longue et de haute radiotoxicité [18]. Par conséquent, lors du traitement chimique d'extraction, la quantité en actinides mineurs involontairement extraits avec les parties valorisables doit être maintenue la plus basse possible afin d'assurer la qualité du futur combustible.

Puisqu'ils présentent un danger potentiel sur une longue durée, il est donc primordial d'isoler les actinides mineurs des résidus issus du procédé PUREX. La séparation des actinides mineurs des produits de fission, notamment des lanthanides trivalents, est le sujet du futur procédé d'extraction SANEX². Il offre la possibilité de soumettre les actinides séparés à un traitement dédié, comme la vitrification et le stockage. Par ailleurs, il est possible de transmuter les actinides mineurs dans des réacteurs à neutrons rapides (RNR) en des substances moins toxiques et à durée de vie moins longue [19].

Cependant, pour que la diminution de l'inventaire de radiotoxicité soit convaincante, des

1. Procédé d'extraction PUREX : Plutonium URanium EXtraction

2. Procédé d'extraction SANEX : Selective ActiNide EXtraction

rendements industriels d'extraction d'américium et de curium de 99,9% doivent être atteints. La présence des impuretés neutrophages dans la matière extraite, tels que certains produits de fission comme des lanthanides, doit rester inférieure à 5% [16]. De plus, il est indispensable de contrôler la teneur en ^{238}U pour éviter le risque de produire plus d'actinides mineurs que l'on en détruit lors de la transmutation.

1.2.5 Analyse en ligne par voie optique – microfluidique dans les procédés de séparation

Des procédés d'extraction tels que SANEX ou PUREX, que nous venons de citer, sont confrontés à un certain nombre de difficultés. Premièrement, il s'agit souvent de séparer des éléments se ressemblant chimiquement comme lors de la séparation de lanthanides et actinides, ou la séparation entre actinides mineurs et majeurs [16]. De plus, la séparation d'une espèce très faiblement concentrée en présence d'une autre en forte concentration est une tâche délicate qui doit être effectuée par exemple lors de la séparation des actinides mineurs concentrés à 0,1% lors du procédé SANEX.

Un contrôle continu de ces procédés afin de surveiller chaque étape de séparation est donc un élément important au sein d'une usine de retraitement.

Le protocole d'analyse consiste à prélever régulièrement des effluents afin de les faire analyser au sein d'un laboratoire externe. Cette procédure souffre de plusieurs points faibles :

- l'exposition du personnel exécutant à un danger potentiel en raison de la nature radiotoxique des échantillons,
- le délai des résultats dû à l'envoi des échantillons au laboratoire d'analyse,
- les risques liés au transport des échantillons, et
- les pertes en matière retraitable, dues à l'évacuation des échantillons en tant que déchet.

A ce jour, peu d'outils existent pour la surveillance du procédé sur le site même. Une analyse continue des procédés de séparation sur site ne nécessiterait, dans l'idéal, aucune intervention humaine et aurait un temps de réponse réduit. Si en plus l'analyse est portée sur des volumes d'échantillon faibles, le danger dû à la radioactivité des effluents dérivés pour la mesure pourrait être réduit. Enfin, une réinjection des flux analysés dans le circuit de séparation permettrait une réduction des déchets associés aux prélèvements tels qu'ils sont pratiqués aujourd'hui.

Afin de mettre en place des outils d'analyse continue, dite *en ligne*, il faut donc répondre aux besoins suivants :

- manipulation de faibles volumes d'échantillons liquides,
- détection des substances en concentration faible, notamment des actinides mineurs en présence de majeurs,
- résistance aux rayonnements ionisants.

Au niveau de la mesure analytique, les méthodes de détection optique sont d'un intérêt croissant dans l'industrie nucléaire [20, 21]. Elles s'y illustrent par leur sensibilité, leur poly-

valence, leur immunité à la radiation électromagnétique et la possibilité d'une opération à distance grâce à l'utilisation de fibres optiques [22].

La caractérisation optique d'un matériau se fait soit à travers l'action de ce dernier avec l'amplitude de l'onde, soit avec sa phase. Ces deux caractéristiques peuvent être regroupées dans l'indice de réfraction complexe du matériau qui dépend de la pulsation ω de l'onde lumineuse :

$$n(\omega) = n'(\omega) - jn''(\omega) = n'(\omega) - j\kappa(\omega), \quad (1.3)$$

où $n'(\omega)$ est la partie réelle de l'indice de réfraction et $\kappa(\omega)$ l'indice d'absorption.

Une onde électromagnétique traversant un milieu d'indice de réfraction complexe $n(\omega)$, avec un vecteur d'onde $k = k_0 n(\omega)$, k_0 étant son vecteur d'onde dans le vide, s'écrit :

$$\begin{aligned} E &= E_0 e^{-j(kz - \omega t)} \\ &= E_0 e^{-j[k_0 n(\omega)z - \omega t]} \\ &= \underbrace{E_0 e^{-k_0 \kappa(\omega)z}}_{\text{terme d'amplitude}} \underbrace{e^{-j[k_0 n'(\omega)z - \omega t]}}_{\text{terme de phase}}. \end{aligned}$$

Nous voyons donc que le matériau influence à la fois la phase et l'amplitude de l'onde qui le traverse. Avec des appareils de mesure d'intensité ou de phase optique, une substance inconnue peut donc être qualifiée et quantifiée grâce à sa polarisabilité, traduite par $n'(\omega)$, et son absorptivité $\kappa(\omega)$. Le changement d'un spectre de dispersion $n'(\omega)$ d'un échantillon en réponse à une présence d'une espèce inconnue, appelée *analyte*, dans cet échantillon est, bien que mesurable, peu caractéristique. Par conséquent, les techniques de mesure quantitatives fondées sur n' peuvent être appliquées uniquement dans un contexte où toutes variations de l'échantillon dues à des perturbations autres que celles de l'analyte, dits effets de matrice, peuvent être exclues a priori. À l'inverse, des mesures basées sur l'absorption sont potentiellement de haute sélectivité grâce à la largeur spectrale de raies d'absorption, souvent très fines, des éléments à détecter.

Pour ce qui concerne la gestion des liquides de faibles volumes, la technologie microfluidique permet aujourd'hui un traitement de liquide sur l'échelle des microlitres voire des nanolitres [23]. Dans la partie suivante nous allons donc faire le point sur le domaine de la microfluidique afin de choisir une technologie adaptée à l'utilisation dans un environnement radioactif.

1.3 La microfluidique pour les capteurs miniaturisés

Dans cette partie, nous présentons la microfluidique, technologie adaptée à la fabrication des canaux fluidiques miniaturisés. Entre autre, il s'agira de choisir un substrat approprié à la mise en œuvre des canaux microfluidiques et de présenter les techniques de fabrication des microcanaux.

La microfluidique est un domaine de recherche technologique qui concerne le traitement et la manipulation des fluides sur des volumes de 10^{-9} à 10^{-18} l dans des canaux de diamètres allant d'une centaine de nanomètres à une centaine de micromètres [24]. D'un point de vue scientifique, la microfluidique peut être considérée comme un domaine à part de la mécanique des fluides classique, car le comportement des fluides à l'échelle microscopique est dominé par des effets souvent négligés à l'échelle macroscopique. En effet, en réduisant le volume d'un fluide, le rapport entre sa surface et son volume augmente ce qui entraîne une domination des phénomènes tels que la tension superficielle et la résistance à l'écoulement, effets peu importants à l'échelle macroscopique.

1.3.1 Le développement de la microfluidique

La première application et à ce jour le plus grand succès commercial d'un système microfluidique fut l'imprimante à jet d'encre. En 1979, Endo et Sato de *Canon* réussirent à mettre en œuvre une tête d'imprimante de type *drop-on-demand* qui surmonte pour la première fois les difficultés reliées au contrôle précis des gouttes d'encre [25]. Cependant, ce ne fut qu'à partir de 1990 que de nombreux efforts en microfluidique ont été réalisés, quand Manz *et al.* mettent en perspective la possibilité de la fabrication d'un laboratoire tout intégré [26]. En effet, étant basé sur un réseau de microcanaux, un *Laboratoire sur puce*¹ rassemble sur un substrat de quelques centimètres carrés de multiples fonctions d'un laboratoire classique, comme par exemple la préparation, le mélange, la dilution et l'analyse de fluides [27]. Par conséquent, les moteurs de la recherche microfluidique se trouvent principalement dans les domaines de l'analyse moléculaire et biologique pour la santé, mais aussi pour des applications militaires [24]. Les laboratoires sur puce répondent aux besoins de ces domaines, non seulement par leur portabilité et un haut potentiel d'automatisation, mais aussi grâce à une vitesse d'analyse élevée et un besoin réduit en volume d'échantillon [27]. Un exemple d'un laboratoire sur puce est donné sur la figure 1.3 où nous voyons un réacteur biologique miniaturisé pour la croissance contrôlée d'une culture de microorganismes [28].

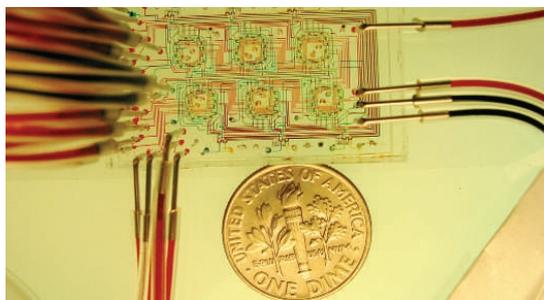


FIGURE 1.3 – Chemostat microfluidique de Balagaddé *et al.* [28], utilisé pour l'étude de la croissance d'une population microbienne. Des colorants ont été injectés dans les canaux afin d'augmenter leur visibilité. © *The American Association for the Advancement of Science*

1. Laboratoire sur puce, anglais : *Lab-on-a-chip* ou *Micro Total Analysis System* (μ TAS)

1.3.2 Les matériaux pour la fabrication des structures microfluidiques

Le développement de la microfluidique a profité du bagage technologique de la microélectronique ce qui fait que les premières puces microfluidiques ont été fabriquées sur des substrats de silicium ou de verre. Cependant, étant relativement facile à manipuler, les matériaux principalement employés aujourd'hui sont des polymères comme le SU-8, le PDMS et le PMMA¹ [24]. La fabrication par moulage permet un prototypage rapide et facilite la connexion avec des vannes et des joints. Les polymères sont étanches à l'eau à l'état liquide, mais perméables aux solutions organiques non polarisées et à la vapeur d'eau [29]. De plus, ils ne se prêtent pas à une utilisation dans un environnement ionisant car ils sont susceptibles de subir une dégradation lors d'une exposition à une radiation intense.

Le silicium et le verre, notamment le verre borosilicate ou le verre de quartz, ont trouvé leur niche dans les applications plus exigeantes qui nécessitent une stabilité thermique et une inertie chimique élevée [24]. Par conséquent, ils constituent des matériaux plus appropriés pour l'utilisation dans un environnement ionisant tel que le nucléaire. Le silicium absorbe la lumière visible et peut donc limiter l'applicabilité d'une analyse optique dans cette plage de longueurs d'onde. Les verres borosilicates, d'un autre côté, sont répandus dans la chimie expérimentale et peuvent résister aux acides forts, comme ceux utilisés dans les procédés de traitement, aux solutions salines, chloriques et toutes sortes de produits chimiques corrosifs pendant une longue durée à des températures de plus de 100°C [30]. Ainsi, ils dépassent l'inertie chimique de la plupart d'autres matériaux. De plus, leur transparence optique, leur faible coût et leur dureté font d'eux des candidats intéressants pour une utilisation conjointe avec des techniques d'absorptiométrie dans un environnement ionisant.

Les verres de quartz, constitués par la silice amorphe pure (SiO_2), se caractérisent face aux autres verres par une transparence dans l'ultraviolet ; cependant, leur coût est plus élevé.

1.3.3 Les procédés de fabrication des structures microfluidiques sur substrat de verre et de silicium

Le procédé simplifié de fabrication d'une structure microfluidique sur substrat de verre ou de silicium est illustré sur la figure 1.4. Il peut être découpé en six étapes principales. Tout d'abord, le substrat est nettoyé. Ensuite, une résine photosensible est déposée par enduction centrifuge (*spin-coating*) (a). Puis, en chauffant le substrat, une partie des solvants de la résine s'évapore, la durcissant légèrement. La structure souhaitée est alors transférée sur la résine par insolation avec une lampe ultraviolette à travers un masque lithographique (b). La résine polymérise aux endroits insolés et peut y être enlevée lors du développement suivant (c). Dans la prochaine étape, la structure est transférée sur le substrat par une gravure humide, en le plongeant dans un bain contenant de l'acide fluorhydrique, ou par une gravure sèche, souvent de type ionique réactif (d). Après avoir retirée la résine (e), un capot est reporté sur les canaux

1. SU-8 : résine photosensible, PDMS, polydiméthylsiloxane, polymère de la famille des siloxanes, PMMA : polyméthacrylate de méthyle (Plexiglas)

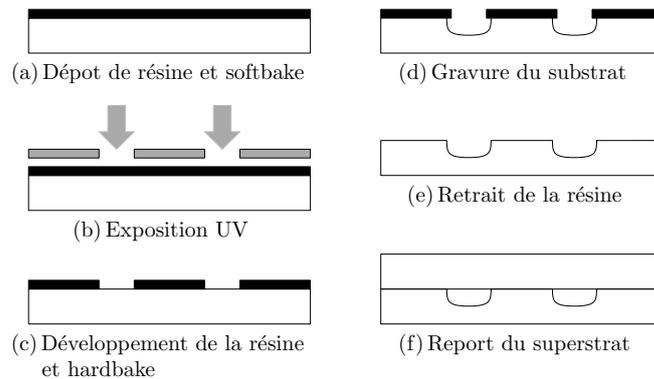


FIGURE 1.4 – Procédé de fabrication simplifié d'un microcanal. Ici, la résine sert en tant que masque.

pour les fermer (f).

La gravure ionique réactive consiste à bombarder la surface du verre avec des ions issus d'un plasma qui réagissent à la fois physiquement et chimiquement avec le verre. Tandis que la gravure humide crée des profils isotropes, la gravure sèche génère des profils plus directionnels. Par conséquent, cette famille de techniques aboutit à des facteurs de forme¹ plus élevés, ce qui offre une plus grande liberté lors du dimensionnement de la structure. La figure 1.5 montre des images MEB² de deux structures gravées dans le verre, fabriquées respectivement par gravure humide, la figure 1.5(a), et gravure sèche, la figure 1.5(b). Nous y observons le profil typique

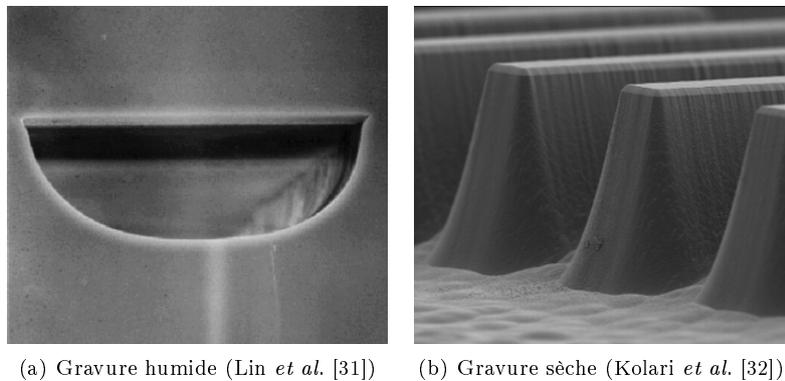


FIGURE 1.5 – (a) Image MEB de la coupe transversale d'un canal microfluidique après collage d'un superstrat. Le canal a été fabriqué par gravure humide dans un verre sodocalcique et dispose d'une largeur de $102\mu\text{m}$ et d'une profondeur de $36\mu\text{m}$. (b) Image MEB d'un réseau de canaux fabriqué par gravure ionique réactive profonde dans un verre borosilicate. La profondeur de la structure est d'environ $80\mu\text{m}$ et de largeur d'environ $30\mu\text{m}$. ©2011 IOP Publishing

arrondi produit par une gravure isotrope à gauche, et à droite une structure plus anguleuse avec des flancs raides, typique d'une gravure sèche. Bien que plus facile à mettre en œuvre, la gravure humide ne permet pas la réalisation des structures d'un facteur de forme plus élevé que

1. Le facteur de forme R est le rapport entre la profondeur et la largeur d'une structure.
 2. MEB : Microscope électronique à balayage

$R \approx 0,5$. Avec des procédés dédiés comme la gravure ionique réactive profonde¹, des structures dans le silicium d'une profondeur de 40,1 μm et une largeur de 0,374 μm ont été atteints, ce qui équivaut à un facteur de forme $R \approx 107$ [33]. Cependant, le verre étant un matériau plus dur que le silicium, la gravure sèche y nécessite des plasmas plus puissants [32], ce qui a mené à des protocoles de masquage laborieux [34]. Pour une gravure sèche du verre, des facteurs de forme jusqu'à $R \approx 10$ ont été réalisés en utilisant des masques de nickel d'une épaisseur de 20 μm [35]. Un protocole relativement léger a été établi en utilisant des masques de résine SU-8, aboutissant à des facteurs de forme $R \approx 5$ [32]. Enfin, dans des verres de quartz, des techniques combinant l'ablation laser femtoseconde avec une gravure humide ont abouti à des structures de profondeur de 675 μm et de largeur 30 μm , équivalent à $R \approx 23$ [36].

Ayant présenté la technologie microfluidique, il doit être noté qu'une analyse d'échantillons de faible volume présente un défi pour l'analyse optique, car souvent, leur sensibilité réside sur la longueur d'interaction entre la lumière et le fluide sondé. Par la suite, nous allons donc nous intéresser aux techniques de spectrométrie d'absorption et comparer leurs performances vis-à-vis les faibles volumes d'échantillon, plus concrètement vis-à-vis d'une utilisation conjointe avec des capillaires microfluidiques.

1.4 Techniques de spectrométrie d'absorption en vue d'une utilisation avec des structures microfluidiques

Dans cette section, nous abordons les techniques de spectrométrie d'absorption et les comparons en vue d'une utilisation avec des canaux microfluidiques.

1.4.1 Introduction à la spectrométrie

La spectrométrie désigne un ensemble de méthodes qui consistent en l'étude de l'interaction entre une matière et un rayonnement d'énergie. L'interaction peut se manifester par la voie d'émission, d'absorption ou de collision entre une matière quelconque et une radiation électromagnétique, acoustique ou celle de particules [37]. En effet, l'expression *spectrométrie* sous-entend l'enregistrement électronique du spectre, tandis que le terme *spectroscopie* dénote le caractère visuel de la mesure, historiquement réalisée à l'aide des prismes [38].

En 1802, William Hyde Wollaston² jeta les bases pour la spectroscopie quand il découvrit des raies noires dans le spectre d'émission du soleil. Douze ans après, en 1814, Joseph von Fraunhofer³ construisit le premier spectroscopie et redécouvrit — de façon indépendante de Wollaston — les mêmes raies noires, par la suite nommées les Raies de Fraunhofer [39]. En 1860, Kirchhoff⁴ et Bunsen⁵ réussirent à interpréter les observations de Wollaston et Fraunhofer en

1. angl. *DRIE*, *Deep reactive ion etching*

2. William Hyde Wollaston. Médecin, physicien et chimiste anglais, 1766-1828

3. Joseph von Fraunhofer. Physicien et opticien allemand, 1787-1826

4. Gustav Robert Kirchhoff. Physicien allemand, 1824-1887

5. Robert Wilhelm Bunsen. Chimiste allemand, 1811-1899

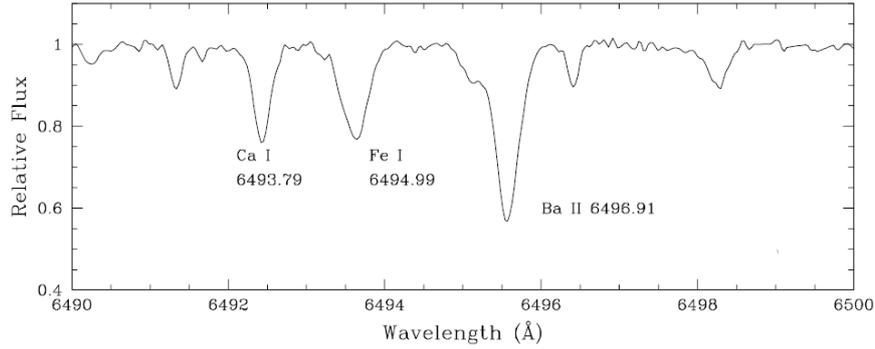


FIGURE 1.6 – Spectre d’absorption à haute résolution dans le visible de la nébuleuse planétaire HEN 3-1312 avec des lignes d’absorption des éléments Ca, Fe et Ba(II) ©2004 *ESO* [41]

démontrant que chaque élément chimique peut être associé à une signature spécifique de raies dans son spectre d’émission [40].

Parmi les différentes méthodes de spectrométrie, la spectrométrie d’absorption constitue un outil puissant pour l’analyse qualitative et quantitative des éléments. Ses applications sont principalement dans la chimie analytique, l’astronomie et la physique atomique.

À partir d’une signature de raies d’absorption d’une matière, il est possible de remonter à la répartition des composants qui sont à l’origine des effets observés. La figure 1.6 montre le spectre d’absorption de la nébuleuse planétaire HEN 3-1312 dans le rouge autour de $\lambda = 650\text{ nm}$, grâce auquel on peut remonter à sa composition de matière [41], notamment la présence des éléments Ca(I), Fe(I) et Ba(II).

En effet, un événement d’absorption devient probable lorsque la fréquence de la radiation électromagnétique incidente correspond à une transition entre deux états quantiques dans le système irradié. Ceci est exprimé par :

$$E_2 - E_1 = h\nu, \quad (1.4)$$

où E_2 et E_1 sont respectivement les énergies des états quantiques du niveau excité et fondamental, ν est la fréquence de l’onde incidente et h est la constante de Planck.¹

Suivant la fréquence de l’onde, les effets physiques qui sont à l’origine de l’absorption varient. Cela a donné lieu à un nombre de techniques spectrométriques différentes. La figure 1.7 représente le comportement dispersif de la polarisabilité ε' et de l’absorptivité ε'' d’un élément dipolaire typique et les origines physiques des différents types d’interaction. Dans la gamme des radiofréquences et microondes (0,3 à 100 GHz), la spectrométrie rotationnelle étudie les molécules possédant un moment dipolaire grâce aux transitions entre leurs niveaux rotationnels [37]. La spectrométrie infrarouge, quant à elle située dans la gamme de 1 à 1000 μm , est basée sur les changements de moments dipolaires entre deux niveaux vibrationnels avec la fréquence d’excitation correspondante à la fréquence de la vibration du système ou une de

1. Max Planck. Physicien allemand, 1858-1947

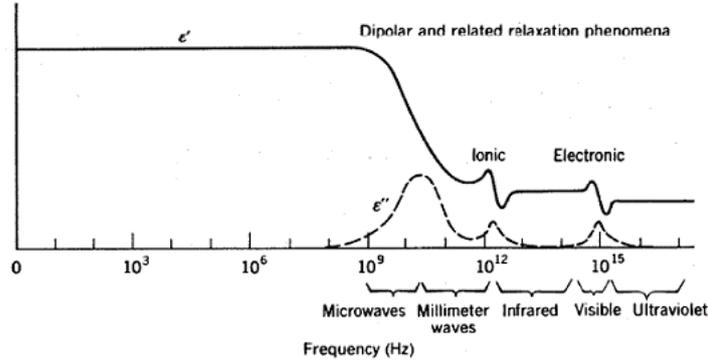


FIGURE 1.7 – Réponse dipolaire et pertes typiques d'un matériau avec $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ ©2010 *Elkadot* [43]

ses harmoniques [42]. Dans le spectre du visible et de l'ultraviolet, de 10 à 800 nm, l'absorption électromagnétique par la matière est contrôlée par des changements de la configuration électronique dans une des couches extérieures des atomes. Finalement, la spectrométrie d'absorption des rayons X est basée sur l'interaction avec les électrons des couches intérieures de l'atome. Elle permet d'étudier la structure atomique grâce aux longueurs d'ondes comparables aux dimensions atomiques, de 40 à 600 pm, ce qui correspond aux énergies de photons entre 2 et 30 keV [44].

D'après l'équation (1.4), l'absorption se fait à une fréquence précise, donnant lieu à une raie qui serait, par conséquent, infiniment étroite. En pratique, la largeur des raies d'absorption est déterminée par un nombre de mécanismes différents : tout d'abord, le temps de vie du niveau excité Δt est relié à la largeur de la raie ΔE par une relation d'incertitude $\Delta E \Delta t \geq h$, où h est la constante de Planck. Par conséquent, même les temps de vie les plus longs aboutissent toujours à un ΔE non nul. De plus, la largeur d'une raie ainsi que son allure et sa position spectrale sont influencées par les propriétés de l'environnement du système. Enfin, quand le système absorbant est en mouvement par rapport à l'observateur, sa signature d'absorption change ; c'est l'effet Doppler.¹ Étant donné que le système observé est le plus souvent constitué d'une multitude de particules, chacune ayant sa propre vitesse, la raie subit un élargissement qui, quant à lui, dépend de la distribution de vitesse de l'ensemble.

Grâce aux méthodes décrites ci-dessus, des informations qualitatives et quantitatives sur les espèces peuvent être obtenues en mesurant l'absorption d'un échantillon, soit sur une gamme de longueurs d'onde pour identifier ses raies caractéristiques, soit dans le cas d'une analyse purement quantitative, en ajustant la mesure sur une raie de forte absorptivité. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons principalement à l'aspect de quantification à des fréquences comprises dans la bande du visible, en raison de la nature des espèces à détecter et du matériel de mesure à notre disposition.

Les approches expérimentales pour la mesure du spectre d'absorption étant nombreuses,

1. Christian Doppler. Mathématicien et physicien autrichien, 1803-1853

le plus courant est de mesurer la transmission d'un faisceau laser à travers un milieu pour en déduire l'absorptivité de l'espèce en question. Les lois physiques reliant l'absorptivité à la transmission seront traitées dans la partie suivante.

1.4.2 La loi de Beer-Lambert

La mesure directe de l'absorptivité n'étant pas possible, il faut chercher des moyens pour quantifier son effet sur une grandeur physique mesurable. Le plus souvent, cela est accompli par la mesure de la transmission d'une radiation électromagnétique à travers le milieu étudié. Nous allons donc nous intéresser à la relation physique reliant l'absorptivité à la transmission d'une onde électromagnétique.

Sans perte de généralité, nous considérons dans le spectre du visible la propagation d'un flux de photons $\phi(z)$, en $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, en direction z à travers un milieu d'absorptivité α . La probabilité d'absorption d'un photon et ainsi le changement du flux en direction z sont proportionnels au flux $\phi(z)$ même et l'absorptivité du milieu α . En supposant que l'absorptivité α ne dépende pas de ϕ , nous pouvons écrire selon [37] :

$$\frac{d\phi}{dz} = -\alpha\phi(z), \quad (1.5)$$

à condition que la raie d'absorption $\delta\nu_a$ à mesurer soit plus large que le spectre des photons Γ incidents $\delta\nu_a > \Gamma$. La solution à cette équation donne l'évolution du flux $\phi(z)$, appelée la loi de Beer-Lambert.¹ En remplaçant le flux par l'intensité $I = h\nu\phi$, nous trouvons :

$$\frac{I(z)}{I_0} = e^{-\alpha z}, \quad (1.6)$$

où h est la constante de Planck, ν est la fréquence, et I_0 est l'intensité du flux à $z = 0$. Afin de quantifier la présence d'une espèce lors de la mesure, nous exprimons l'absorptivité α en fonction de la concentration c , en mol/l (M) :

$$\alpha = \varepsilon c, \quad (1.7)$$

où ε est l'absorptivité molaire de l'espèce en $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Dans un appareil de mesure d'une longueur d'interaction l_i entre le flux de photons et l'absorbant, on peut donc conclure sur la concentration c quand I_0 , l'intensité de sortie I_s et ε sont connus. Le signal d'absorption K est défini comme suit :

$$K = \ln \frac{I_0}{I_s} = \varepsilon l_i c \quad (1.8)$$

et quantifié en unité artificielle AU.² Quand l'absorption est faible $\Delta I = I_0 - I_s \ll I_0$,

1. August Beer. Mathématicien et physicien allemand, 1825-1863. Johann Heinrich Lambert. Mathématicien, physicien et astronome suisse, 1728-1777

2. AU : anglais *absorption unit*

l'équation précédente dévient :

$$K \approx \frac{\Delta I}{I_0} \approx \varepsilon l_i c. \quad (1.9)$$

De cette relation, nous pouvons déduire les critères à partir desquelles nous allons par la suite comparer les différentes méthodes d'absorptiométrie quantitative.

Un critère important pour un absorptiomètre est son pouvoir de détecter de faibles changements d'un signal de sortie élevé I_s , ce qui est un défi pour l'électronique de détection et un point faible de toutes méthodes classiques d'absorptiométrie. Un K_{\min} fixé par l'appareil implique directement un produit minimal αl_i détectable. Il est évident que plus l_i est important, plus faibles seront les α_{\min} mesurables. Enfin, quand α_{\min} est déterminé, la limite de détection quantitative en mol/l peut être indiquée pour une espèce donnée en tenant compte de son absorptivité molaire ε spécifique. De plus, le volume d'échantillon nécessaire pour la mesure est un critère important surtout en vue d'une application avec les canaux microfluidiques qui ont des largeurs de l'ordre de 10 à 100 μm .

En conclusion, il est difficile d'identifier un seul critère pour comparer les différentes méthodes d'absorptiométrie. Suivant les caractéristiques spécifiques de chacune, nous porterons notre attention sur des critères différents, mais toujours en vue d'une utilisation avec de faibles volumes de mesure.

1.4.3 Spectrométrie d'absorption à détection directe

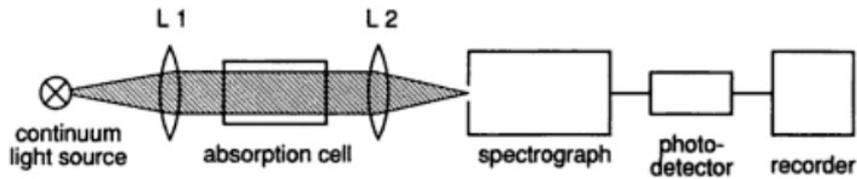


FIGURE 1.8 – Montage expérimental d'un spectromètre à détection directe ©Springer Science+Business Media [37]

La figure 1.8 montre un montage expérimental typique d'un spectromètre d'absorption à détection directe. Afin de couvrir une gamme importante du spectre, la source lumineuse est souvent de type large bande. La lumière sortant de la source est collimatée par la lentille L1, permettant d'agrandir l'interaction avec un échantillon potentiellement hétérogène et ensuite focalisée sur un photodétecteur par la lentille L2. La sensibilité de cette méthode est déterminée par K_{\min} , le changement en intensité minimal détectable par l'appareil, qui dépend du bruit du photodétecteur ainsi que des fluctuations d'intensité de la source. Les limites de détection de cette méthode se situent généralement autour de $K_{\min} \approx 10^{-5} \dots 10^{-4}$ ce qui aboutirait à $\alpha_{\min} = K_{\min}/l_i = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, avec $l_i = 100 \mu\text{m}$. Le bruit du détecteur est souvent négligeable devant l'intensité importante du signal lumineux. Par conséquent, pour améliorer la sensibilité, il est opportun de stabiliser la source de lumière, ce qui peut apporter une amélioration d'un

facteur 10 à 100 [37].

Un détecteur intégré pour l'absorptiométrie et la fluorescence a été proposé en 2006 par Malic *et al.* [45]. Leur système a été fabriqué sur substrat de silicium et disposait de canaux microfluidiques de largeur $l_i = 500 \mu\text{m}$ et de profondeur $57 \mu\text{m}$. La partie optique a été intégrée partiellement en mettant en place des guides d'onde en polymère SU-8 et des V-Grooves pour faciliter l'alignement avec des fibres optiques. En utilisant la substance Alexa Fluor 633 ($\varepsilon = 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda = 632 \text{ nm}$), une limite de détection inférieure au micromole a été démontrée, correspondant à une absorptivité $\alpha_{\min} = 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La source principale de bruit dans la spectrométrie d'absorption étant le bruit à basse fréquence, présent du côté de la source ainsi que du détecteur, une solution pour améliorer la sensibilité est de moduler la source laser, soit en fréquence, soit en intensité. La modulation en fréquence de la source fut proposée par Giese *et al.* en 1955 [46] sous le nom *derivative spectrophotometry* et devint connue sous l'appellation *wavelength modulation spectroscopy (WMS)* par la suite.

Le montage technique est le même que celui de la figure 1.8 hormis l'ajout d'un mécanisme de modulation. Celui-ci consiste en un modulateur qui est relié à la source laser et, au niveau de la détection, à un amplificateur synchrone (*lock-in*), qui détecte le signal autour de la fréquence de modulation. Par conséquent, tout bruit ne tombant pas dans la fenêtre du filtre de l'amplificateur est rejeté [37]. Les limites de détection de cette méthode sont imposées par le bruit thermique du détecteur et se trouvent dans les $K_{\min} \approx 10^{-7}$ [47], équivalent à $\alpha_{\min} = 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ à $l_i = 100 \mu\text{m}$.

Dans la littérature, une application de la méthode aux canaux microfluidiques a été démontrée par Song *et al.* en 2011 [48]. Cependant, des performances du système n'ont pas été publiées.

La sensibilité des techniques d'absorptiométrie étant déterminée par le bruit et la longueur d'interaction maximale atteignable, les améliorations de tels systèmes jouent principalement sur ces derniers facteurs. Concernant la longueur d'interaction, un certain nombre de méthodes ont été proposées, se basant sur des cellules à multi-pass ou, plus souvent, sur des résonateurs. Par la suite de ce travail, nous allons donc nous intéresser aux méthodes de spectrométrie d'absorption impliquant des résonateurs ou des techniques de modulations.

1.4.4 Spectrométrie d'absorption améliorée par cavité résonante

Dans les sections précédentes, nous avons vu que la sensibilité des spectromètres d'absorption dépend uniquement du bruit du détecteur lorsque des techniques de stabilisation de la source de laser ou de détection synchrone sont utilisées.

L'absorptivité minimale détectable est donc limitée par le bruit thermique du détecteur, ou, à basse température, par le bruit quantique [37], qui a son origine dans la nature stochastique de la détection d'un flux de photons. Les limites inhérentes à de tels systèmes peuvent donc être atteintes. Cependant, l'absorptivité minimale détectable étant déterminée par le bruit

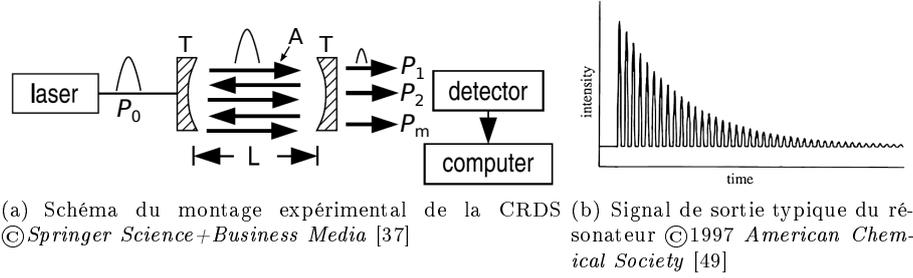


FIGURE 1.9 – Cavity ring-down spectroscopy

quantique, des coefficients d'absorption α arbitrairement petits peuvent être détectés, tout simplement en augmentant la longueur d'interaction l_i entre le faisceau laser et l'échantillon. Naturellement, cette approche atteint rapidement ses limites du fait de la taille finie d'un laboratoire et du volume d'échantillon disponible.

Une stratégie permettant de contourner cet encombrement est de placer l'échantillon dans un résonateur. Ce faisant, le temps d'interaction entre un photon et l'absorbant peut être considérablement augmenté, aboutissant à une probabilité d'absorption plus importante. Deux méthodes principales ont été proposées pour mesurer l'absorption : une fondée sur un effet temporel et l'autre sur un effet spectral.

Cavity ring-down spectroscopy (CRDS)

En 1988, la CRDS fut proposée par O'Keefe et Deacon [50, 51] en tant que technique d'absorptiométrie sensible, qui permettait de mesurer des raies de faible absorption de la vapeur d'eau dans l'air dans le proche infrarouge.

Dès lors, la CRDS a continué à être développée et une multitude de variantes ont vu le jour. Leur point commun est l'agrandissement de l'interaction lumière – échantillon par le placement d'un échantillon dans une cavité résonante. La figure 1.9(a) montre le principe du montage expérimental de la CRDS avec excitation par une source laser impulsionnelle. Une impulsion de puissance P_0 est injectée dans une cavité de longueur L à travers un miroir de réflectivité R . L'impulsion se propage dans la cavité en faisant des aller-retours et subit une absorption partielle de αL à chaque interaction avec l'absorbant. Successivement, une partie de l'impulsion est découplée de la cavité à travers le miroir de sortie, donnant lieu à une suite d'impulsions, comme l'indique la figure 1.9(b). Les impulsions sont écartées du temps d'un aller-retour $\tau_r = 2L/c_n$ des photons dans la cavité, où c_n est la vitesse de la lumière dans la cavité. La première impulsion P_1 sortant de la cavité s'écrit [37] :

$$P_1 = T^2 A e^{-\alpha L} P_0. \quad (1.10)$$

avec le coefficient de transmission du miroir $T = (1 - R) \ll 1$ et le coefficient de transmission de la cavité A , représentant la totalité des pertes dans la cavité non-relées à l'absorption par

l'espèce. L'impulsion suivante subit les mêmes pertes que P_1 avec en plus les pertes associées à un aller-retour $(RA)^2 \exp(-\alpha 2L)$. La puissance d'une impulsion après n aller-retours s'écrit donc :

$$P_n = [(RA)^2 e^{-\alpha 2L}]^n P_1, \quad (1.11)$$

ce qui peut être exprimé sous la forme :

$$P_n = e^{2n(\ln RA - \alpha L)} P_1. \quad (1.12)$$

En comparant l'enveloppe exponentielle décroissante des impulsions à la sortie avec une fonction du type $f(t) = e^{-t/\tau_1}$, nous trouvons

$$\tau_1 = \frac{L/c}{\alpha L - \ln RA}, \quad (1.13)$$

sachant que l'impulsion n sort au moment $t = n\tau_r = n2L/c$. Ainsi, il est possible de déduire α par la mesure de τ_1 .

Plus la réponse de la cavité est longue, plus la précision sur τ_1 , et ainsi sur α , est importante. L'utilisation des miroirs d'une réflectivité R élevée, ainsi qu'une transmissivité de la cavité A importante, sont alors deux conditions d'une importance prépondérante pour la CRDS.

La longueur effective d'absorption pour un tel système est définie comme $l_{\text{eff}} = l_i/(1 - R)$, où l_i est la longueur d'interaction entre la lumière et l'absorbant. Avec des miroirs de $R = 0,995$, on peut donc obtenir un gain d'un facteur 200 par rapport à un absorptiomètre classique. De plus, la précision relative maximale sur α est accomplie pour $\alpha \rightarrow 0$, montrant l'intérêt de cette méthode pour la mesure de faibles coefficients d'absorption. Le dimensionnement d'une

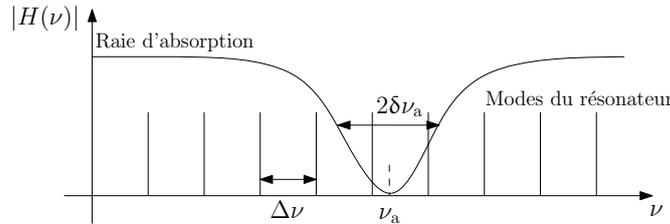


FIGURE 1.10 – Spectre de transmission $|H(\nu)|$ d'un résonateur idéal et raie d'absorption

expérience CRDS se fait en fonction de l'espèce à analyser. Les paramètres les plus importants sont [52] :

- ν_a la fréquence centrale de la raie d'absorption : la cavité doit être monomode transversale ou très fortement multimode autour de cette fréquence afin d'éviter une modulation de l'enveloppe de l'onde par battement modal ;
- L la longueur de la cavité : le temps d'un aller retour τ_r doit être plus grand que le temps de vie τ_a du niveau excité de l'absorbant $\tau_r \gg \tau_a$. D'un point de vue temporel, cela signifie que le système doit être retourné dans son état initial entre deux passages d'une impulsion. D'un point de vue fréquentiel, τ_a détermine la largeur de la raie d'absorption

par $\delta\nu_a = 1/\tau_a$, tandis que l'intervalle spectral libre est donné par $\Delta\nu = 1/\tau_r$. Par conséquent, on doit avoir $\Delta\nu \ll \delta\nu_a$, traduisant un échantillonnage important de la raie par les modes longitudinaux de la cavité comme présenté sur la figure 1.10.

Pour résumer, plus la cavité est longue, meilleure sera la capacité de résoudre des raies d'absorption fines. Cela étant, les pertes par diffraction de la cavité, traduites par A , augmentent avec la distance entre les miroirs, imposant un compromis entre résolution et rapport signal sur bruit lors du dimensionnement de l'expérience.

En 2002, la première application de la CRDS aux liquides a été démontrée par Xu *et al.* [53] qui rapportait la mesure de la 5^e harmonique vibrationnelle de l'élongation C-H de benzène en état liquide. Avec une cuvette de $l_i = 1$ cm, un $l_{\text{eff}} = 900$ cm a été rapporté, menant à des limites de détection $\alpha_{\text{min}} = 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. La cavité était d'une longueur $L = 45$ cm et le temps de ring-down était $\tau_1 = 1,2 \mu\text{s}$.

En 2003, Tong *et al.* [54] ont présenté une application de la CRDS avec un canal microfluidique et des résonateurs en fibre optique. Le canal microfluidique était d'une largeur de $47 \mu\text{m}$, tandis que la longueur de la fibre variait de 2 à 77 m. Une fibre d'un diamètre de cœur de $125 \mu\text{m}$ a été choisie, hautement multimode à la longueur d'onde de travail afin de faciliter les alignements. Le volume d'échantillon sondé était de 700 pl et la limite de détection, évaluée avec le colorant DDCI¹ à $\lambda = 810 \text{ nm}$, de $\alpha_{\text{min}} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

En conclusion, grâce à l'emploi des résonateurs, la CRDS améliore considérablement la sensibilité des méthodes d'absorptiométrie classique. Cependant, l'utilisation d'un résonateur impose des contraintes supplémentaires et rend la méthode moins universelle. Les pivots d'un dimensionnement de CRDS sont des miroirs de haute réflectivité R et une transmission A de la cavité importante. La nature de l'interaction liquide–lumière est donc centrale dans la conception de la CRDS et a pour but de trouver un compromis entre des pertes faibles de la cavité et un l_{eff} maximisé.

Intra-cavity laser absorption spectroscopy (ICLAS)

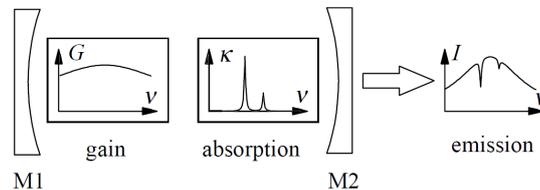


FIGURE 1.11 – Principe de l'ICLAS : G gain, κ signal d'absorption, I intensité du spectre de sortie, ν fréquence, M1, M2 miroirs du résonateur ©Springer Science+Business Media

La deuxième méthode incorporant une cavité résonante est la spectrométrie d'absorption à cavité interne, dite *intra-cavity laser absorption spectroscopy* (ICLAS). La ICLAS est une technique spectrométrique qui exploite la sensibilité des lasers multimodes à l'extinction d'un

1. DDCI : 1,18-diethyl-4,48-dicarboyanine iodide, $\epsilon = 3,343 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

des modes résonants dans leur cavité. Elle fut inventée en 1970 [55] et représente aujourd’hui la technique d’absorptiométrie la plus sensible avec des longueurs d’interaction effectives l_{eff} atteignant quelques 70 000 km dans les lasers à colorants [56] à une longueur de cavité $l_i = 3$ m [57].

Le principe de la ICLAS est montré dans la figure 1.11. Par analogie avec la CRDS, l’échantillon est placé au sein d’une cavité résonante afin d’augmenter la longueur d’interaction entre l’absorbant et les photons. La cavité faisant partie d’un système laser, elle contient un milieu dit *actif*, qui sert à apporter un gain optique à la radiation présente dans la cavité. Dans son état stable, c’est-à-dire à une puissance de sortie constante, les pertes du résonateur sont compensées par le gain du milieu actif. Ainsi, un laser dans cet état est comparable à un résonateur non-atténué. Le train d’onde émis du résonateur est donc perturbé seulement par des perturbations de la cohérence de l’onde dans la cavité comme par exemple l’émission spontanée [58]. Cela représente la différence fondamentale avec la CRDS, qui, quant à elle, est basée sur un système limité par l’atténuation du résonateur.

Afin d’expliquer le fonctionnement de la méthode ICLAS, nous considérons un laser multi-mode longitudinal avec un milieu de gain à élargissement homogène dont la largeur spectrale est grande devant les raies d’absorption de l’espèce à mesurer : $\Gamma \gg \delta\nu_a$, cf. la figure 1.11. Un spectre de gain à élargissement homogène signifie que les caractéristiques de chaque émetteur quantique peuvent être considérées comme identiques. La largeur du spectre est donc déterminée par le temps de vie des états excités des émetteurs et des conditions ambiantes comme la pression et la température [58].

La mesure d’absorption de la méthode ICLAS se fait lors du démarrage du laser. Nous allons donc porter notre attention sur les événements principaux lors du démarrage d’un tel système.

Afin de permettre un fonctionnement du laser, la probabilité d’émission stimulée d’un photon doit être plus importante que sa réabsorption par le milieu. Nous appelons cette condition inversion de population, atteinte en apportant suffisamment d’énergie au milieu actif. Si l’énergie apportée devient assez importante pour permettre au système d’équilibrer ses pertes totales, le milieu devient amplifiant. À ce moment, l’émission spontanée déclenche une quantité importante de modes longitudinaux, chacun à une longueur d’onde λ_q différente. Dans un milieu de gain à élargissement homogène, tous les modes interagissent avec la totalité d’émetteurs quantiques à travers le mécanisme d’émission stimulée. Par conséquent, une compétition entre les modes s’instaure qui aboutit à un rétrécissement spectral, laissant en place les quelques modes longitudinaux avec le gain net le plus important. Le temps caractéristique dans l’ordre duquel la répartition modale atteint son équilibre est appelé le *temps de saturation* t_{sat} .

Lors de la mesure d’un absorbant, décrit par son coefficient d’absorption $\alpha(\lambda)$, il s’agit de surveiller l’évolution temporelle de la puissance du mode q à laquelle l’absorbant absorbe des photons de longueur d’onde λ_q . Pendant ce temps, les photons dans le mode q interagissent avec l’absorbant, contribuant ainsi au signal d’absorption K_q qui commence à s’imprimer dans le spectre de sortie. Plus ce temps de saturation spectrale t_{sat} est long, plus l’interaction avec

1.4. Spectrométrie d'absorption en vue d'une utilisation avec des structures microfluidiques

les photons est importante et par conséquent plus grande sera la sensibilité de la mesure. La mesure de t_{sat} ainsi que le signal K_q permet donc de déduire le coefficient d'absorption par

$$K_q = \alpha_q l_{\text{eff}} = \alpha_q c_n t_{\text{sat}}, \quad (1.14)$$

où c_n et la vitesse de la lumière dans le matériau du laser et α_q le coefficient d'absorptivité du mode q . Des valeurs typiques de t_{sat} varient entre 200 μs jusqu'à plusieurs dizaines de secondes en fonction du laser utilisé.

La figure 1.12 montre un système ICLAS intégré, présenté par Galas *et al.* en 2006 [59]. Le

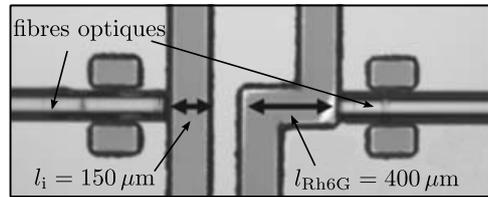


FIGURE 1.12 – Laser à colorant Rh6G intégré pour l'ICLAS ©2006 *American Institute of Physics* [59]

dispositif consiste en un laser à colorant Rh6G¹ émettant autour de $\lambda = 554 \text{ nm}$, et cointégré avec un canal microfluidique en PDMS² sur verre. Deux fibres optiques sont insérées par les côtés de la puce, apportant la radiation du laser de pompage au colorant Rh6G, qui constitue la substance active du laser. Grâce à deux miroirs en or, collés sur les facettes des fibres, la lumière est confinée dans la cavité du laser. La performance du système a été évaluée en faisant des tests d'absorption avec le bleu de méthylène³ dissout dans de l'eau. La limite de détection a été déterminée pour une concentration d'environ 10^{-6} M , correspondant à un coefficient d'absorption $\alpha = 2,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

L'ICLAS étant une méthode d'une sensibilité importante, elle a aussi ses inconvénients. Le choix du milieu actif impose l'utilisation de la méthode pour des espèces qui absorbent dans la même bande spectrale et dont les raies d'absorption sont plus petites que la largeur du gain $\delta\nu_a \ll \Gamma$. Comme avec toutes méthodes impliquant des résonateurs, l'information spectrale est discrétisée à des intervalles $\Delta\nu = c_n/(2L)$, ce qui peut pénaliser les structures miniaturisées où L est petit. Enfin, l'observation de la lumière sortant du laser nécessite une résolution spectrale et temporelle élevée, exigeant des appareils de mesure appropriés.

En conclusion, l'ICLAS constitue une technique sensible, permettant la mesure des absorptivités les plus faibles, au prix d'un manque de polyvalence et un matériel de mesure coûteux et encombrant.

1. Rh6G, Rhodamine 6G, molécule organique colorant

2. PDMS, polydiméthylsiloxane, polymère de la famille des siloxanes

3. Bleu de méthylène, $\varepsilon = 2,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda = 570 \text{ nm}$

1.4.5 Spectrométrie d'absorption par effet photothermique

Contrairement aux méthodes étudiées ci-dessus, la spectrométrie photothermique vise à mesurer l'absorption d'une espèce non pas par la transmission d'un faisceau laser, mais à travers la détection d'un changement de l'indice de réfraction Δn de l'échantillon, qui se produit suite à un événement d'absorption. Découvert par Gordon *et al.* en 1965 [60], la méthode fut beaucoup développée dans les années 70 et 80, ayant résulté en un certain nombre de techniques visant à sonder le changement d'indice Δn .

Le point commun de ces techniques est l'excitation par un faisceau laser à une longueur d'onde λ_e , correspondant à une transition non-radiative de l'absorbant. La relaxation de l'absorbant entraîne un échauffement local du milieu ambiant qui se traduit par une modification locale et temporaire de son indice de réfraction.

Le rendement quantique des transitions non-radiatives étant proche de l'unité, la spectrométrie photothermique constitue une méthode d'absorptiométrie puissante avec une applicabilité comparable à celle de l'absorptiométrie classique, tout en disposant d'une sensibilité comparable à celle de la spectrométrie de fluorescence [61].

Bien que les techniques photothermiques ne nécessitent pas l'utilisation de marqueurs, leur sélectivité est moins importante que celle de la fluorométrie en raison de l'impossibilité de distinguer des espèces différentes par leur chaleur dégagée. Plus précisément, au niveau de l'absorption, la méthode est sélective à la longueur d'onde d'excitation, mais pas au niveau du signal créé en conséquence de l'absorption [62]. De ce fait, il est souvent nécessaire de mettre en place des fonctions de tri chimique avant l'étape de mesure [61]. Une comparaison entre les méthodes de l'absorptiométrie photothermique et classique a été publiée par Georges [63].

La sensibilité des méthodes photothermiques est souvent limitée par l'absorption du laser d'excitation par la matrice, c'est-à-dire toute espèce n'étant pas l'analyte même, par les instabilités d'intensité du laser et par un bruit basse fréquence dû à la convection thermique. De plus, en atteignant les limites de détection, une excitation excessive peut engendrer des phénomènes non-linéaires comme la saturation des absorbants, l'absorption à plusieurs photons et l'*optical bleaching* [64].

Bien que l'effet photothermique se produise aussi dans les solides [65], les fluides sont plus intéressants pour l'analyse chimique. Le choix du fluide porteur est crucial pour la performance de la mesure et dépend notamment des propriétés thermiques suivantes :

- $\partial n/\partial T$ le coefficient thermo-optique, 1/K,
- c_p la capacité thermique massique isobare, J/(g·K),
- ρ la densité massique, g/m³,
- ρc_p la capacité thermique volumique isobare, J/(m³·K),
- k_{th} la conductivité thermique, W/(K·m).

La détection du changement de température se faisant à travers la mesure de Δn , un coefficient thermo-optique $\partial n/\partial T$ élevé est souhaitable pour toutes méthodes photothermiques.

Les méthodes d'excitation de l'absorbant

L'excitation de l'analyte peut être réalisée de façon continue, pulsée ou modulée. Suivant ce choix, les contraintes liées au fluide porteur varient. Comme nous le voyons sur la figure 1.13, pour le cas de l'excitation pulsée, l'énergie est apportée au milieu de façon quasi-instantanée. De fait, la conductivité thermique k_{th} joue un rôle négligeable car les effets thermiques sont

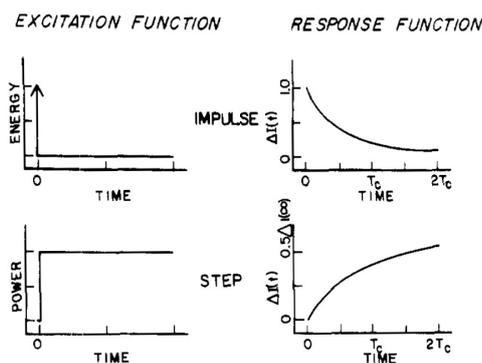


FIGURE 1.13 – Méthodes d'excitation dans la spectrométrie photothermique : excitation pulsée (haut), excitation continue (bas) ©2011 American Chemical Society [66]

lents devant l'impulsion d'excitation. D'un autre côté, il est préférable de choisir un milieu de capacité thermique volumique ρc_p faible, signifiant un changement important de température par énergie absorbée.

Pour l'excitation continue, le cas inverse est vrai. Le signal étant accumulé à mesure que le milieu est excité, cf. la figure 1.13, l'apport d'énergie par unité de temps du laser, c'est-à-dire sa puissance, doit être grand devant le temps caractéristique sur lequel la chaleur est dégagée de la région échauffée; autrement dit, k_{th} doit être petit.

Parmi les nombreuses techniques de quantification du changement d'indice de réfraction Δn , nous allons d'abord présenter celle de la lentille thermique, d'une part pour son importance dans l'analyse chimique et d'autre part pour des raisons historiques [60].

Spectrométrie laser à effet de lentille thermique

Le principe fondamental à l'origine de toutes les méthodes photothermiques est un changement d'indice de réfraction, généré par un événement d'absorption. La spectrométrie laser à effet de lentille thermique consiste à créer une variation spatiale d'indice de réfraction $\Delta n(x,y)$, ayant un effet lentille dont la distance focale f peut être reliée à l'absorptivité α de l'analyte.

Les premiers spectromètres exploitant cet effet utilisaient un seul faisceau à la fois pour exciter l'analyte et pour sonder l'échauffement ensuite. Bien que plus encombrante, la répartition de ces tâches sur un système à deux faisceaux, un pour l'excitation, l'autre pour le sondage, offre une sensibilité et une polyvalence plus importante et fait partie de l'état de l'art de la spectrométrie photothermique aujourd'hui.

De façon générale, un faisceau optique, se propageant sur l'axe z , subit un effet lentille, convergent ou divergent, quand il est exposé à un changement d'indice de réfraction au minimum quadratique dans le plan xy , orthogonal à sa direction de propagation [66]. La valeur différentielle de l'inverse de la distance focale f_z s'écrit :

$$d\left(\frac{1}{f_z}\right) = -\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2}\right) dz, \quad (1.15)$$

où la distance focale totale est obtenue en intégrant les variations de l'indice de réfraction le long de l'axe de propagation z .

La figure 1.14 montre un changement quadratique négatif de l'indice de réfraction où l'indice est le plus fortement modifié en proximité de l'axe z . En effet, suite à un échauffement, la plupart des matériaux répondent avec une chute de l'indice de réfraction, se comportant ainsi comme des lentilles divergentes.

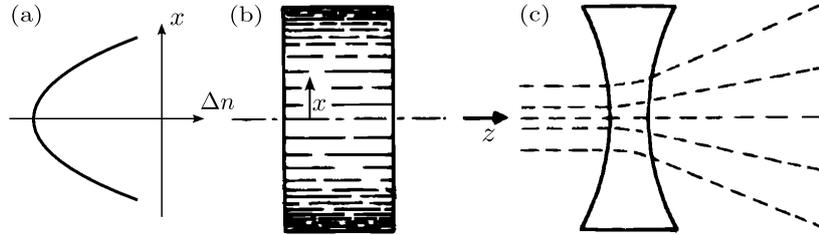


FIGURE 1.14 – Principe de la lentille thermique : (a) Variation quadratique de l'indice de réfraction en direction x , (b) Schéma de la variation dans une cuvette, la densité des traits noirs représente la valeur de l'indice de réfraction, (c) Schéma équivalent d'une lentille divergente ©2011 American Chemical Society [67]

La génération de tels profils d'indice de réfraction est accomplie par l'absorption d'un faisceau laser dont la distribution transversale d'intensité au waist peut être décrite par un profil gaussien selon :

$$I(r) \propto \exp\left(-2\frac{r^2}{w_e^2}\right) \quad (1.16)$$

où $r^2 = x^2 + y^2$ et w_e est la largeur à e^{-2} du maximum de l'intensité du faisceau, cf. page 149. Sans prendre en compte les effets de diffusion thermique, le changement Δn présente la même distribution spatiale que l'intensité du faisceau d'excitation. Par conséquent, lui aussi peut être décrit par un profil gaussien qui est donc adapté pour créer l'effet lentille suivant l'équation (1.15).

Deux configurations entre ce dernier et le faisceau de sonde se proposent à l'utilisation : la première de façon coaxiale, la deuxième de façon transversale. Par la suite, nous allons donc présenter ces deux configurations de détection d'une lentille thermique, suivies par des exemples de leur mise en œuvre avec des capillaires microfluidiques.

Configuration colinéaire Un système d'absorptiométrie de type lentille thermique et configuration colinéaire est montré sur la figure 1.15. Une cuvette portant le fluide analytique est

placée au waist w_e du faisceau d'excitation, l'endroit de la plus grande densité de puissance. Un deuxième faisceau, le faisceau de sonde de distance focale z_s , est focalisé peu avant

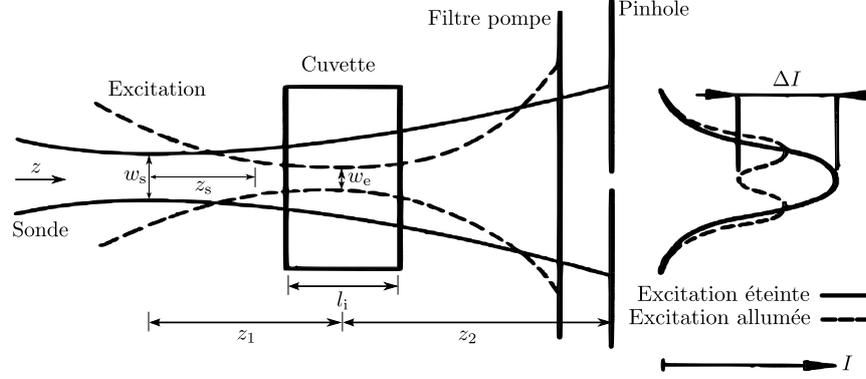


FIGURE 1.15 – Lentille thermique à configuration colinéaire ©2011 IEEE [64]

la cuvette, la traversant sur l'axe z . Il tombe ensuite sur un photodétecteur, placé derrière un diaphragme à une distance z_2 de la cuvette. Dans le cas d'un coefficient thermo-optique inférieur à zéro, $\partial n/\partial T < 0$, l'effet lentille aux alentours du waist w_e fait diverger le faisceau de sonde, diminuant ainsi son intensité sur l'axe optique z . Ce changement ΔI peut être relié à la réfringence $1/f_z$ de l'effet lentille qui permet de remonter au coefficient d'absorption $\alpha(\lambda_e)$ de l'analyte.

En faisant l'approximation de la détection en champ lointain, $z_2 \gg (z_s, z_1)$ et $f_z \gg (z_s, z_1)$, la relation entre le signal $K = \Delta I/I$ et les paramètres de l'expérience pour une excitation continue (cw) ou pulsée (p) est donnée respectivement par [64] :

$$K_{c,cw} \propto \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\alpha l_i z_1}{k_{th}} \frac{P_0}{w_e^2} \frac{1}{(1 + t_c/2t)}, \quad (1.17)$$

$$K_{c,p} \propto \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\alpha l_i z_1}{c_p \rho} \frac{E_0}{w_e^4} \frac{1}{(1 + 2t/t_c)^2}. \quad (1.18)$$

Nous remarquons la forte dépendance des signaux par rapport au waist du faisceau d'excitation w_e qui s'explique en remarquant que le faisceau de sonde est aligné avec le faisceau d'excitation sur le même axe z . Par conséquent, le faisceau de sonde parcourt un gradient d'indice selon la direction x et selon la direction y ; les deux contribuant au signal K . De plus, les signaux dépendent de la longueur d'interaction l_i dans la cuvette. Ceci peut être expliqué en considérant que l'effet réfringent de la zone échauffée sur le faisceau de sonde est d'autant plus important que leur interaction est longue.

Des analyses plus détaillées, tenant compte des optimisations suite aux rapports w_s/w_e et z_1/z_2 ont été présentées dans [68, 69].

Configuration transversale La figure 1.16 montre un système d'absorptiométrie de type lentille thermique en configuration transversale. Par analogie avec la configuration coaxiale,

la cuvette contenant le fluide analytique est placée au waist w_e du faisceau d'excitation; le waist du faisceau de la sonde se trouvant à quelques z_s devant la cuvette. Les axes des deux faisceaux étant perpendiculaires, ils créent un système orthogonal avec l'axe du capillaire y , dont on perçoit ici uniquement la section transversale.

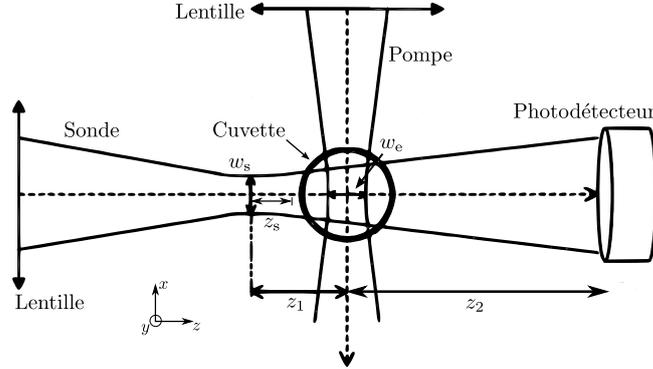


FIGURE 1.16 – Lentille thermique à configuration transversale ©2011 *Optical Society of America* [70]

Les équations suivantes décrivent les signaux $K_{t,cw}$ et $K_{t,p}$ produits par un tel système pour une excitation respectivement continue et pulsée [64] :

$$K_{t,cw} \propto \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\alpha z_1}{k_{th}} \frac{P_0}{w_e} \frac{1}{(1 + t_c/2t)^{1/2}}, \quad (1.19)$$

$$K_{t,p} \propto \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\alpha z_1}{c_p \rho} \frac{E_0}{w_e^3} \frac{1}{(1 + 2t/t_c)^{3/2}}. \quad (1.20)$$

Nous remarquons que la sensibilité de cette méthode ne dépend pas de la longueur d'interaction l_i entre le faisceau de sonde et le fluide échauffé car les deux faisceaux ne partagent pas le même axe de propagation. Il s'agit donc de la mesure d'un effet local, concentré autour du waist w_e du faisceau d'excitation. De plus, la dépendance du signal au waist w_e est moins importante dans cette configuration car la courbure du profil d'indice de réfraction en direction z , $\partial^2(\Delta n)/\partial z^2$, ne contribue pas à l'effet lentille. En effet, le même raisonnement géométrique est à l'origine du fait que les dépendances temporelles des signaux sont moins prononcées ici que lors de la configuration coaxiale.

En résumé, la configuration coaxiale offre des sensibilités potentiellement plus importantes que celle de la configuration transversale, au prix d'un besoin de volume d'échantillon plus important.

La microfluidique dans la spectrométrie photothermique

Puisque la plupart des méthodes photothermiques s'appuient sur un effet d'échauffement local ou quasi-local, elles ne dépendent que peu de la longueur d'interaction l_i , et se prêtent particulièrement bien à l'utilisation avec des échantillons de petit volume, notamment dans le

contexte des structures microfluidiques.

Depuis la fin des années 90, un certain effort a été mené, principalement par un groupe japonais et un groupe français, pour faire converger la spectrométrie photothermique avec les microcanaux issus de la technologie de microfluidique.

Les efforts du groupe japonais autour de Kitamori se situent principalement autour du développement d'un microscope confocal à effet lentille thermique. La première détection d'un effet photothermique dans un microcanal en configuration colinéaire fut alors démontrée par Sato et Kitamori en 1999 [71]. Grâce à leur microscope confocal, un volume de 3 fl fut sondé dans un canal de largeur $w_{\mu c} = 150 \mu\text{m}$ et de profondeur $d_{\mu c} = 100 \mu\text{m}$. La méthode fut baptisée par la suite *microchannel assisted thermal lens spectroscopy* (MATLS).

En 2001, le groupe démontra dans un microcanal la détection sub-moléculaire d'une quantité de OEP¹ dissout dans du benzène, en moyenne 0,34 molécules dans un volume sondé de 7,2 fl. Cela correspond à une concentration molaire de $7,84 \times 10^{-11} \text{ M}$ et à un coefficient d'absorption $\alpha = 2,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (2σ) [62].

Enfin, une véritable avancée vers la miniaturisation d'un système lentille thermique a été le remplacement du microscope confocal par une fibre lentillée, positionnée au dessus du microcanal, avec une limite de détection autour de $\alpha = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (3σ) [72].

L'application de la méthode à configuration transversale avec l'excitation pulsée aux canaux microfluidiques a été menée par le groupe français autour de Georges. Une étude sur le comportement du signal a montré la pertinence de cette méthode dans le contexte d'un fluide en mouvement [73]. De plus, il a été démontré que, dans le contexte spécifique de l'excitation pulsée d'un échantillon dans un microcanal, il peut être avantageux de travailler avec un waist w_e relativement grand afin d'éviter un endommagement du substrat ainsi que des effets d'absorption non-linéaires. La limite de détection pour la configuration transversale était de $\alpha_{\min} = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (3σ) dans ces mesures [70].

Naturellement, une miniaturisation des canaux jusqu'à l'échelle du volume échauffé entraîne un certain nombre de problèmes, reliés aux conditions de conduction thermique à l'interface fluide-solide, aux inhomogénéités des parois des canaux, et aux réflexions parasites de ces dernières, sujet de discussion en [74].

Une autre difficulté des méthodes photospectrométriques est que la taille et la position du waist w_e varient avec la longueur d'onde λ_e , qui change lors d'un balayage spectral du faisceau d'excitation. Une technique surmontant ce défi consiste à utiliser une source non-focalisée, éclairant le canal en entier, et de profiter de la conduction thermique rapide aux interfaces du canal afin de créer le gradient d'indice nécessaire pour l'effet lentille [75].

En conclusion, les méthodes de la spectrométrie photothermique offrent une approche différente à la mesure d'absorption, qui peut être au moins aussi performante que les méthodes classiques d'absorptiométrie. Se fondant sur un effet local, elle se prêtent particulièrement bien à la détection des volumes d'échantillon faibles. Ainsi, la faisabilité de la détection d'une lentille

1. OEP : Pb(II) octaethylporphyrin, $\epsilon = 3,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Technique	$\alpha_{\min}/\text{cm}^{-1}$	$l_i/\mu\text{m}$	K_{\min}	V_s	flux	polyvalence
SA détection directe [45]	1×10^{-1}	500	5×10^{-3}	1 nl	+	+
ICLAS [59]	$2,8 \times 10^{-2}$	150	$4,2 \times 10^{-4}$	1,8 nl	+	-
CRDS [54]	$3,3 \times 10^{-5}$	47	$1,6 \times 10^{-7}$	700 pl	+	+
TLS col/cw [72]	4×10^{-4}	3	$1,2 \times 10^{-7}$	7 fl	-	+
TLS perp./pulsé [70]	3×10^{-4}	30	9×10^{-7}	32 pl	+	+

TABLEAU 1.1 – Comparaison des performances de différentes réalisations de méthodes spectrométriques d’absorption intégrées : α_{\min} coefficient d’absorption à la limite de détection, l_i longueur d’interaction entre l’échantillon et le faisceau à la longueur d’onde absorbée, K_{\min} limite de détection en unité d’absorbance, V_s volume d’échantillon sondé, *flux* applicabilité de la méthode aux échantillons en mouvement

thermique en configuration coaxiale et transversale a été démontrée pour une application avec des capillaires issues de la microfluidique.

1.4.6 Comparaison des méthodes de spectrométrie d’absorption

Le tableau 1.1 montre une comparaison des performances des réalisations intégrées de méthodes de spectrométrie d’absorption étudiées dans les paragraphes précédents. La comparaison se fait en fonction des critères de limite de détection, exprimée en coefficient d’absorption α_{\min} et en absorbance $K_{\min} = \alpha_{\min}l_i$; de l’aptitude aux petits volumes d’échantillon, exprimée en longueur d’interaction l_i et en volume sondé V_s . De plus, nous prenons en compte l’applicabilité des méthodes à un fluide en écoulement, qui tient compte du temps d’acquisition de la mesure. Finalement, nous considérons la polyvalence de la méthode concernant le spectre d’absorption ciblé. Les performances des dispositifs présentés s’étendent sur quatre ordres de grandeurs au niveau de la limite de détection, sur deux au niveau de la longueur d’interaction et sur six ordres de grandeurs au niveau du volume sondé.

L’absorptiométrie à détection directe est relativement simple à mettre en œuvre. Tout de même, sa sensibilité dépend directement de la longueur d’interaction, ce qui rend la méthode peu appropriée à une détection de faibles absorptivités dans les échantillons de taille réduite.

Bien que très performant en optique de volume, les détecteurs intégrés d’ICLAS n’arrivent pas encore à exploiter le potentiel de la méthode. La cavité de seulement 600 μm de longueur impose une résolution spectrale faible d’environ 160 GHz, ce qui peut être insuffisant pour une vaste gamme d’applications.

La plus basse limite de détection sur une longueur d’interaction relativement petite est accomplie par la réalisation intégrée de la méthode CRDS. Le volume sondé relativement important était dû au résonateur en fibres multimodes, ce qui permet l’utilisation de la méthode sur une bande spectrale large. Une fibre monomode, dans ce contexte, pourrait diminuer le volume sondé de 2 à 3 ordres de grandeurs, cependant, au prix d’une polyvalence spectrale réduite. Le temps de *ring-down* était de l’ordre de 10 μs , ce qui rend la méthode relativement rapide.

La lentille thermique à configuration colinéaire offre la résolution spatiale la plus importante

avec une longueur d'interaction à l'échelle de la longueur d'onde λ_e . Par conséquent, la taille du volume sondé est proportionnelle à $(\lambda_e/\text{NA})^3$, NA étant l'ouverture numérique de la lentille de focalisation du faisceau d'excitation, et est ici de seulement quelques femtolitres. Cependant, l'excitation continue rend la méthode peu appropriée aux échantillons en mouvement.

Enfin, la lentille thermique à configuration transversale et excitation pulsée n'excelle dans aucun des critères, mais se propose en tant que compromis valable avec une sensibilité élevée, la possibilité de travailler sur des volumes sondés relativement petits et à acquisition rapide, grâce à l'excitation du milieu sur une échelle temporelle de nanosecondes.

En conclusion, les méthodes photothermiques sont d'un grand intérêt pour les applications miniaturisées, non seulement grâce à leur capacité de sonder des échantillons de faible volume, mais aussi en vertu de leur polyvalence et de leur sensibilité. En effet, l'approche double-faisceau, découplant la partie d'excitation de la partie sondage, apporte un degré de liberté au niveau de la mise en œuvre de la méthode.

Ayant conclu sur la technique de mesure adaptée à une utilisation avec des canaux microfluidiques, nous voudrions proposer de miniaturiser davantage le système en faisant appel à l'optique intégrée. En effet, en plus de son intérêt pour la fabrication des canaux microfluidiques, le verre est un matériau connu pour sa qualité optique. À une précision de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, il est possible d'y intégrer des fonctions optiques comme notamment le guidage de la lumière. La spectrométrie photothermique, quant à elle, nécessite un alignement précis entre deux faisceaux optiques et l'échantillon liquide. Il est donc intéressant de considérer la possibilité d'une intégration commune des structures fluidiques et optiques sur le même substrat. Dans la prochaine section, nous présentons donc la technologie d'optique intégrée et discutons de la réalisation de guides d'onde dans un substrat de verre.

1.5 L'optique intégrée

Par analogie avec la microélectronique, le terme *optique intégrée* dénote un domaine de recherche et les technologies associées qui ont pour but l'étude et la réalisation de circuits optiques intégrés (COI). Un COI est constitué de fonctions optiques, actives ou passives, manipulant la lumière dans le spectre du visible ou du proche infrarouge $\lambda \approx 0,4 \dots 2 \mu\text{m}$. Sur une surface de quelques millimètres carrés, un COI peut remplacer des montages d'optique de volume occupant des mètres cubes. De plus, grâce à la possibilité de l'intégration de plusieurs fonctions optiques sur le même substrat, un alignement à demeure ainsi qu'une haute résistance aux vibrations mécaniques peuvent être assurés.

1.5.1 De la télégraphie vers l'optique intégrée

L'évolution de l'optique intégrée est fortement reliée à celle des télécommunications par voie optique. En effet, un des premiers systèmes de télécommunication optique fut inventé par Claude Chappe en 1794. Un réseau de télégraphes, d'abord installé entre Paris et Lille, per-

mettait la transmission de messages sur des centaines de kilomètres en quelques heures [76]. La figure 1.17 montre un dessin de plusieurs tours avec l'installation des télégraphes, dits *sémaphores*¹ dessus. Cependant, il faudra attendre presque deux cents ans avant que la com-



FIGURE 1.17 – Le télégraphe Chappe [77]

munication optique associée à la microélectronique déclenche l'époque informatique.

Avec la première réalisation d'un laser par Theodore Maiman en 1960 [78] la possibilité d'une communication optique à haut débit devint envisageable [79]. Cependant, ce ne fut pas avant 1966 que des moyens conséquents de recherche furent mobilisés [79], quand Charles Kao et George Hockham mirent en évidence la possibilité de produire des fibres optiques à faibles pertes [80]. Avec la perspective de pouvoir générer, transmettre et détecter des signaux optiques, il restait le besoin de fonctions de traitement du signal optique comme la commutation (*switching*), le filtrage, l'échantillonnage, la distribution et le routage [79]. En vue de ces besoins, Stewart E. Miller proposa en 1969 dans un article intitulé *Integrated Optics: An Introduction* l'idée des circuits planaires diélectriques pour le guidage et la manipulation de faisceaux laser [81]. En effet, Miller mit en évidence non seulement des propriétés élémentaires des guides d'ondes diélectriques, mais proposa aussi des dispositifs comme par exemple un résonateur, un modulateur de phase et un coupleur. Les guides d'ondes les plus répandus à ce moment ayant été les fibres optiques, il semble naturel que parmi les premiers matériaux utilisés pour la fabrication des COIs a été le verre. Par conséquent, le premier dispositif intégré sur un substrat de verre fut réalisé par Izawa *et al.* en 1972, en échangeant des ions de sodium Na^+ et potassium K^+ du verre par des ions thallium Tl^+ [82].

1.5.2 L'optique intégrée sur verre

La fonction élémentaire de toutes technologies de l'optique intégrée est le guidage de la lumière. Afin de pouvoir guider la lumière sans l'aide de lentilles ou de miroirs, on a besoin de la confiner dans une structure que l'on appelle un guide d'onde. Dans un matériau diélectrique, c'est-à-dire un matériau polarisable avec une conductivité électrique négligeable, un guide d'onde peut être réalisé en entourant une zone d'indice de réfraction n_2 avec une zone d'indice de réfraction n_1 , où $n_1 < n_2$. Le principe de guidage dans une telle structure est montré sur la figure 1.18. En analogie avec le modèle des rayons optiques, nous pouvons expliquer le principe de guidage grâce au phénomène de la réflexion totale interne. La réflexion totale a lieu aux

1. Le terme *sémaphore* signifie ici le caractère restreint et dénombrable de l'ensemble de symboles de communication permis.

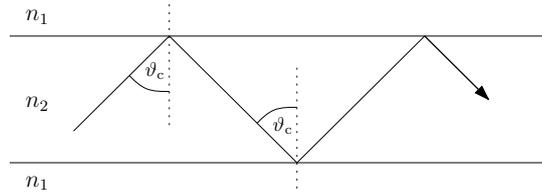


FIGURE 1.18 – Principe du guidage par réflexion totale

interfaces entre deux matériaux, pour les rayons se propageant vers le matériau optiquement moins dense sous un angle $\vartheta > \vartheta_c$. La relation entre cet angle critique ϑ_c et le rapport entre les indices de réfraction des deux matériaux est décrite par la loi de Snell-Descartes¹ :

$$\sin \vartheta_c = \frac{n_1}{n_2}, \quad \text{avec } n_1 < n_2.$$

Dans le verre, un guide d'onde peut être fabriqué en modifiant localement la composition du verre afin d'y augmenter son indice de réfraction.

En effet, d'un point de vue chimique, l'expression *verre* signifie toutes substances amorphes, c'est-à-dire non cristallines [83]. Cependant, en langage familier, on sous-entend un matériau cassant et transparent pour la lumière visible. Les verres les plus répandus dans le monde sont les verres sodocalciques, composés par environ 75 % de silice SiO_2 plus de l'oxyde de sodium Na_2O et de l'oxyde de calcium CaO [84]. De façon générale, un verre peut contenir une grande variété d'éléments. Dans les verres d'oxydes, ces différentes composantes sont de nature cationique, plus ou moins fortement reliés à l'anion oxygène O^{2-} . Suivant leur énergie de liaison avec l'oxygène, les composantes du verre peuvent être classés en trois groupes différents ; les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les intermédiaires. Les formateurs de réseau sont constitués par des éléments comme notamment le silicium, mais aussi le bore ou le phosphore, et entretiennent les liaisons les plus fortes avec l'oxygène. Afin d'influencer les propriétés du verre, il est possible d'y ajouter d'autres éléments, sous leurs formes d'oxydes, provenant principalement des groupes de métaux alcalins, alcalino-terreux et des terres rares. À cause d'une différence en électronégativité plus importante que celle des formateurs de réseau, ces éléments entretiennent des liaisons de caractère plus ionique avec l'oxygène et ne sont donc que faiblement liés au réseau [83].

À part des technologies comme l'implantation ionique [85] ou la migration ionique par champ électrique [82], une méthode répandue pour la fabrication des guides d'onde dans le verre est l'échange d'ions [86].

1.5.3 Fabrication des guides d'onde par échange d'ions dans le verre

La technique d'échange d'ions dans le verre est basée sur le remplacement des ions modificateurs de réseau du verre par des ions provenant d'une source externe en exploitant la diffusion

1. Willebrord Snell. Humaniste, mathématicien et physicien néerlandais, 1580 – 1626 ; René Descartes, Mathématicien, physicien et philosophe français, 1596 – 1650

thermique. Son intérêt est la modification des propriétés du verre telles que sa couleur, sa dureté ou son indice de réfraction [87].

Historiquement, l'échange d'ions dans le verre remonte jusqu'au IX^e siècle en Mésopotamie, où il fut utilisé pour la fabrication des émaux à lustre métallique [87]. Aujourd'hui, l'échange d'ions est une technologie mature qui a permis la réalisation de nombreux dispositifs d'optique intégrée. Sur le côté actif, on trouve des amplificateurs et lasers fabriqués sur des verres phosphates, dopés au néodyme pour une opération à $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$, ou co-dopés à l'erbium et l'ytterbium, pour une émission à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$. Sur le côté passif, des résonateurs, interféromètres ou des diviseurs de puissance 1-vers-N ont été réalisés [86]. Dans le bassin grenoblois, la technologie d'optique intégrée sur verre existe depuis 1977 [88].

Le principe de l'échange d'ions est montré sur la figure 1.19. Une source d'ions B^+ , ici

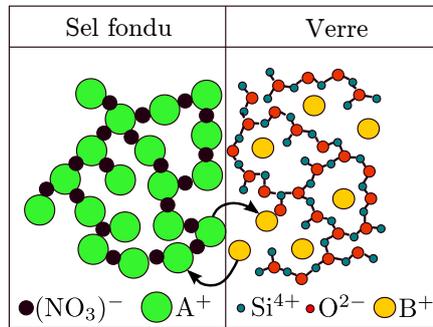


FIGURE 1.19 – Principe de l'échange d'ions : A^+ ion dopant, B^+ ion hôte (modificateur de réseau), O^{2-} l'oxygène anionique, Si^{4+} (formateur de réseau) [89]

sous forme d'un sel de nitrate fondu, est mise en contact avec la surface du verre. Lors de la fabrication des guides d'onde dans le verre, on exploite le fait que les modificateurs de réseau ne sont que faiblement liés à l'oxygène. Ils peuvent donc être rendus mobiles à des températures relativement basses entre 300 et 500°C. La température d'échange doit être suffisamment haute pour faire fondre le sel et en même temps ne pas dépasser la température de transition vitreuse du verre T_g ainsi que la température de décomposition du sel. Par exemple, la décomposition de nitrate d'argent suivant la réaction



génère de l'argent métallique Ag, qui génère des pertes de propagation dans le guide d'onde [86]. La chaleur permet donc aux ions B^+ du bain de diffuser du bain vers le verre et, en revanche, aux ions A^+ de sortir du verre et rentrer dans le bain. Pour un type d'ion B^+ donné, le changement d'indice de réfraction maximale atteignable Δn_{max} est donc fixé par la concentration initiale des ions A^+ dans le verre et ne dépend ni de la température ni du temps d'échange.

Le tableau 1.2 montre une sélection représentative de couples d'ion dopant/hôte répandus aujourd'hui pour la fabrication des guides d'onde dans le verre. Les ions dopants couramment utilisés sont l'argent, le potassium et le thallium, remplaçant le sodium ou le potassium du

Ion dopant	Polarisabilité	Rayon ionique	Ion hôte	Δn_{\max}	Pertes	Remarques
A^+	(\AA^3)	(\AA)	B^+		(dB/cm)	
K^+	1,33	1,33	Na^+	0,009	$< 0,2$	contraintes
Ag^+	2,4	1,26	Na^+/K^+	0,1	$< 0,2$	pertes evtl.
Tl^+	5,2	1,49	Na^+/K^+	0,1	$< 0,2$	toxique
Na^+	0,43	0,95				

TABLEAU 1.2 – Sélection de couples d'ion dopant/hôte pour la fabrication des guides d'onde dans le verre [90]

verre qui ont une polarisabilité et un rayon ionique moins importants. Quand la différence en rayon ionique entre les ions participant à l'échange est importante, des contraintes mécaniques peuvent persister dans la matrice du verre, ce qui rend le guide biréfringent.

La figure 1.20 montre les étapes principales de la fabrication des guides d'onde par échange d'ions dans le verre. Comme la microfluidique, ce procédé technologique profite d'un certain nombre de techniques, historiquement développées pour le domaine de la microélectronique. Par conséquent, les étapes (a)-(f), associées à la lithographie, sont presque identiques avec le

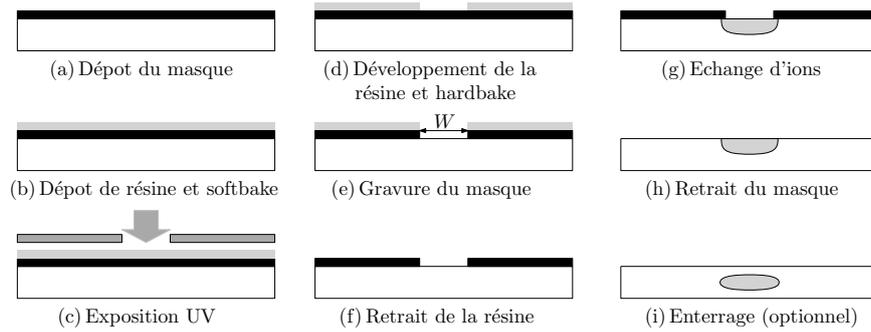


FIGURE 1.20 – Procédé de fabrication des guides d'onde sur substrat de verre par échange d'ions

procédé de fabrication des canaux microfluidiques, décrite en section 1.3, page 13. Le procédé d'échange d'ions nécessite un masque qui résiste aux sels fondus. Les matériaux masquants sont déposés sur le verre par pulvérisation cathodique ou évaporation. Ils sont soit de nature métallique, comme l'aluminium et le titane, ou diélectrique, comme l'alumine ou le nitrure de silicium [86]. Le masque est ensuite gravé, laissant en place des fenêtres de diffusion de largeur W . Après le retrait de la résine suit l'étape de l'échange d'ions. Le verre est plongé dans un bain de sel fondu dans un four contrôlé en température et y reste pendant un temps compris entre quelques minutes et quelques heures, suivant l'application visée. En effet, un temps d'échange long permet aux ions de diffuser plus profondément dans le verre, résultant en des guides de tailles plus importantes. Selon la géométrie du guide, c'est-à-dire la répartition d'indice de réfraction $\Delta n(x,y)$ créée lors de l'échange, ses caractéristiques comme le spectre de transmission, les pertes par propagation, mais aussi sa dispersion et sa biréfringence peuvent être contrôlées. En effet, la dispersion traduit la dépendance de la vitesse de propagation de l'onde à sa fréquence. La biréfringence, quant à elle, dépend de l'anisotropie du guide

et signifie que le comportement de guidage est sensible à la polarisation de l'onde. Cependant, pour la plupart des applications, il est intéressant de rendre le comportement de guidage indépendant de la polarisation de l'onde optique [86]. Le procédé technologique permettant de rendre le guide d'onde plus symétrique et de cette manière moins biréfringent est l'enterrage. Lors de l'enterrage, le dispositif échangé est plongé dans un bain de sel fondu contenant les ions dopants B^+ . Une tension appliquée permet la migration des ions B^+ vers l'intérieur du verre et aboutit à des profils d'indice de réfraction plus circulaires et symétriques, montrés sur la figure 1.20 (i). Enfin, le substrat peut être hybridé avec une couche d'un autre matériau afin d'y ajouter des fonctions optiques supplémentaires. Le dispositif final est ensuite découpé, poli et mis en boîtier.

Dans cette partie, nous avons abordé l'optique intégrée et la technologie d'échange d'ions dans le verre. L'optique intégrée offre un contrôle micrométrique sur le guidage de la lumière dans des substrats de tailles de l'ordre de centimètres carrés et constitue donc un moyen technologique intéressant pour la fabrication d'un capteur photothermique miniaturisé.

1.6 Objectifs de cette thèse

Au cours de ce travail, nous allons étudier la faisabilité d'un capteur photothermique miniaturisé sur substrat de verre. D'un côté, le capteur reposera sur des guides d'onde faits par échange d'ions pour la mesure de l'effet photothermique. D'un autre côté, il sera basé sur des canaux microfluidiques, amené à porter le flux à analyser en proximité du guide d'onde. La figure 1.21 montre les composantes principales du capteur photothermique anticipé : un guide d'onde à gauche, représentant donc l'optique intégrée sur verre et à droite un canal microfluidique. L'étude du capteur sera située alors dans l'*optofluidique*, domaine récent de

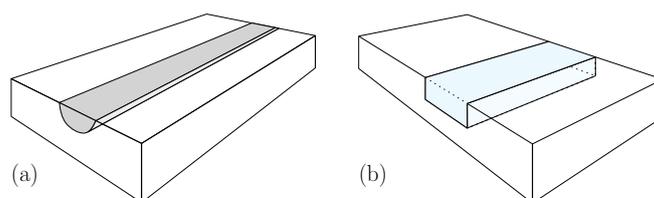


FIGURE 1.21 – Composantes du capteur photothermique anticipé : (a) guide d'onde, (a) canal microfluidique

recherche ayant pour but la création de nouvelles fonctions optiques grâce à la cointégration de ces deux technologies sur le même substrat [91].

Dans le prochain chapitre, nous allons donc étudier les méthodes de mesure optique appropriées au sondage du changement de l'indice de réfraction au sein du fluide. Ensuite, il s'agira de déterminer une façon d'amener le faisceau d'excitation au canal microfluidique afin de créer l'effet photothermique. De plus, nous allons étudier le comportement du capteur proposé d'une part de façon analytique, et d'autre part à l'aide des outils numériques, notamment la méthode de propagation de faisceau.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'industrie nucléaire civile. Dans ce cadre, nous avons insisté sur le cycle de vie du combustible et les techniques de séparation des composants du combustible utilisé lors du retraitement. Ce faisant, un besoin d'analyse en ligne pour les procédés de séparation a été identifié. Par la suite, nous avons mis en évidence deux points clés de notre étude. Premièrement, l'analyse doit se porter sur des échantillons de volumes proche de micro-volume de quelques nanolitres afin de réduire les risques liés à la radiation des flux. Au niveau de la manipulation des flux, nous allons donc faire appel au domaine de la microfluidique qui offre un contrôle précis sur un flux liquide à cette échelle. Plus particulièrement, grâce à une inertie chimique importante, les verres borosilicates ont été choisis pour la fabrication des canaux microfluidiques.

Deuxièmement, afin de contrôler la séparation des différentes composantes du combustible utilisé lors du retraitement, la famille des techniques de l'absorptiométrie optique a été identifiée en tant qu'outil analytique adapté à ce contexte. Parmi les techniques de spectrométrie d'absorption, les méthodes photothermiques sont intéressantes pour les détecteurs miniaturisés. Leur capacité de sonder des échantillons liquides de faible volume, leur polyvalence spectrale et leur sensibilité élevée les mettent en avant dans le contexte des capteurs miniaturisés. De plus, la possibilité de découpler la partie optique d'excitation de celle du sondage apporte un degré de liberté au niveau de la mise en œuvre de la méthode qui est potentiellement intéressant au regard d'une miniaturisation de tels systèmes.

Enfin, nous avons présenté l'optique intégrée et la technologie d'échange d'ions dans le verre. En effet, en plus de son intérêt dans la fabrication des canaux microfluidiques, le verre est un matériau reconnu pour sa qualité optique. La technologie d'optique intégrée sur verre y permet le guidage de la lumière dans des substrats de tailles de l'ordre de centimètres carrés. Par conséquent, elle constitue un outil intéressant pour la fabrication d'un capteur photothermique miniaturisé.

Dans le prochain chapitre, nous allons étudier de plus près la conception du capteur. Dans un premier temps, il s'agira de choisir une méthode pour la mesure du changement d'indice de réfraction Δn dans le canal.

Chapitre 2

Étude d'un capteur photothermique intégré sur substrat de verre

Sommaire

2.1	Introduction	44
2.2	Introduction à la propagation électromagnétique	44
2.2.1	Solution des équations de Maxwell dans l'espace libre	44
2.2.2	Solutions des équations de Maxwell dans un guide plan	47
2.3	L'interférométrie	52
2.3.1	Introduction à l'interférométrie	52
2.3.2	Les interféromètres en optique intégrée	53
2.4	Conception du capteur	58
2.4.1	Dimensionnement de l'interféromètre	58
2.4.2	L'interaction interféromètre–fluide	59
2.4.3	Techniques d'excitation de l'absorbant	64
2.4.4	Proposition d'un capteur photothermique intégré sur substrat de verre	68
2.5	Théorie de la relation entre la concentration et le déphasage	69
2.5.1	Modélisation de l'absorption	70
2.5.2	Modèle de la distribution de température : cas de faible absorption, non-saturation et excitation impulsionnelle	72
2.5.3	Déphasage de la sonde dans la zone échauffée	73
2.6	Conclusion	74

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude et la conception d'un capteur photothermique miniaturisé sur substrat de verre. Premièrement, nous présentons la théorie de guidage des ondes électromagnétiques à l'aide des équations de Maxwell. Ensuite, nous proposons l'interférométrie en tant que technique adaptée à la mesure de l'effet photothermique et passons en revue les principaux interféromètres réalisés en optique intégrée. Par la suite, nous comparons les méthodes d'interaction entre la lumière de sonde et le fluide. De plus, nous abordons le problème de l'excitation de l'analyte et proposons différentes manières d'acheminer le faisceau d'excitation. Enfin, nous étudions la relation entre l'effet photothermique et le déphasage de l'interféromètre.

2.2 Introduction à la propagation électromagnétique

Dans ce paragraphe, nous présentons le formalisme décrivant le guidage d'une onde électromagnétique dans un guide d'onde diélectrique plan. Pour ce faire, nous dérivons dans un premier temps l'équation d'onde à partir des équations de Maxwell. Ensuite, nous mettons en évidence les solutions de cette équation, d'abord dans un milieu homogène et ensuite dans un guide plan. Les lois ainsi dérivées nous permettront la conception d'un guide d'onde dont les propriétés sont adaptées à nos besoins.

Historiquement, l'électromagnétisme est né du domaine de l'électricité, dont les fondements furent jetés en 1783 quand Charles-Augustin de Coulomb¹ mit en évidence les lois physiques décrivant la force entre deux corps chargés électriquement. Par la suite, en 1826, André-Marie Ampère² découvrit la présence d'un champ magnétique circulaire autour d'un conducteur créé par le courant électrique traversant celui-ci [92]. Dans la même décennie, Michael Faraday,³ découvrit l'induction électromagnétique en démontrant que le changement d'un champ électrique induit un champ magnétique et réciproquement. Ces observations furent par la suite formulées mathématiquement par James Clerk Maxwell,⁴ qui introduisit les quatre équations aujourd'hui portant son nom [93].

2.2.1 Solution des équations de Maxwell dans l'espace libre

Les équations de Maxwell décrivent le comportement des champs électromagnétiques. En absence de sources de courant électriques et de charges libres, ces équations s'expriment sous

1. Charles-Augustin de Coulomb. Physicien français, 1736 - 1806

2. André-Marie Ampère. Mathématicien et physicien français, 1775 - 1836

3. Michael Faraday. Physicien et chimiste anglais, 1791 - 1867

4. James Clerk Maxwell. Physicien et mathématicien écossais, 1831 - 1879

la forme :

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t), \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t), \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (2.4)$$

où

- \mathbf{E} est le champ électrique, V/m
- \mathbf{D} est l'induction électrique, As/m²
- \mathbf{H} est le champ magnétique, A/m
- \mathbf{B} est l'induction magnétique, Vs/m²
- $\mathbf{r} = (x \ y \ z)^T$ est le vecteur de position
- et $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)^T$ est l'opérateur différentiel nabla.

Afin d'analyser la propagation guidée d'une onde électromagnétique, nous allons d'abord dériver l'équation d'onde à partir des équations de Maxwell. Nous considérons un milieu homogène et isotrope, signifiant respectivement que la permittivité électrique ε et la perméabilité magnétique μ du milieu ne dépendent ni de l'endroit \mathbf{r} , ni de l'orientation relative au champ électrique et magnétique. Par conséquent, nous pouvons exprimer une relation entre ces champs vectoriels telle que :

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \varepsilon \mathbf{E}, \\ \mathbf{B} &= \mu \mathbf{H}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

avec les scalaires $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ et $\mu = \mu_r \mu_0$, où ε_r, μ_r sont respectivement la permittivité et perméabilité relative du milieu. Quand $\mu_r = 1$, l'indice de réfraction n dépend de la permittivité relative selon $n = \sqrt{\varepsilon_r}$. Sous les conditions décrites ci-dessus, les équations (2.1) et (2.2) peuvent être réduites sous une forme plus convenable qui dépendra uniquement du champ électrique. Pour ce faire, nous appliquons d'abord l'opérateur rotationnel à l'équation (2.1) :

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) &= \nabla \times \left(-\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} \right) \\ \Rightarrow \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla \cdot \nabla \mathbf{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B}) \\ \Rightarrow \nabla^2 \mathbf{E} &= \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

où la dépendance spatiale et temporelle est considérée comme implicite. En utilisant les équations (2.5) et (2.2), nous pouvons alors dériver l'équation d'onde :

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{E} &= \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B}) \\ &= \mu \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{H}) \\ \Rightarrow \nabla^2 \mathbf{E} &= \varepsilon \mu \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}.\end{aligned}\quad (2.7)$$

Cette équation est satisfaite par une onde plane de la forme

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (2.8)$$

où \mathbf{E}_0 est un vecteur constant décrivant l'amplitude du champ, \mathbf{k} est le vecteur d'onde, traduisant le changement de phase par distance de l'onde parcourue, ω est la pulsation de l'onde et t le temps. Cependant, il convient d'exprimer l'équation (2.8) sous la forme d'un champ électrique complexe tel que :

$$\underline{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{j(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (2.9)$$

où le champ électrique réel est obtenu en prenant la partie réelle de $\underline{\mathbf{E}}$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{\underline{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t)\}. \quad (2.10)$$

En effet, la relation entre les paramètres ω et \mathbf{k} est déterminée par la vitesse de propagation de l'onde qui, quant à elle, dépend des caractéristiques du milieu de propagation. Dans le cas particulier de l'onde plane, elle peut être dérivée en insérant l'équation (2.8) en (2.7), ce qui donne la relation de dispersion du milieu :

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \omega^2 \mu \varepsilon. \quad (2.11)$$

Sans perte de généralité, pour une onde se propageant en direction z , cela implique :

$$k_z = \omega \sqrt{\mu \varepsilon} \Rightarrow \frac{\omega}{k_z} = \frac{1}{\sqrt{\mu \varepsilon}}. \quad (2.12)$$

Nous allons démontrer maintenant que cette relation est en effet une expression pour la vitesse de propagation de l'onde. Pour un observateur fictif, voyageant à la même vitesse et dans la même direction que l'onde plane, l'onde paraît immobile et par conséquent sa phase, relative à l'observateur, ne change pas. Si nous imposons cette condition de constance de phase à l'équation (2.8), nous devrions donc obtenir la vitesse de propagation pour laquelle cette

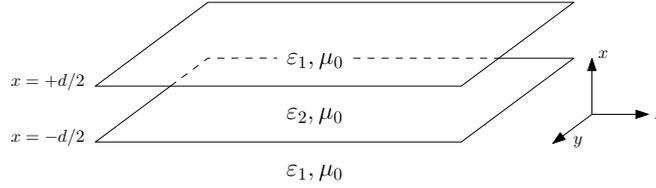


FIGURE 2.1 – Schéma du guide plan symétrique

condition est satisfaite :

$$k_z z - \omega t = \text{constant.} \quad (2.13)$$

En prenant la dérivée temporelle par rapport à z , nous obtenons la vitesse \dot{z} :

$$\begin{aligned} k_z \dot{z} - \omega &= 0 \\ \Rightarrow \dot{z} &= v_p = \frac{\omega}{k_z} \end{aligned} \quad (2.14)$$

où v_p est appelé la vitesse de phase. En remplaçant k_z par l'équation (2.12), cela devient :

$$v_p = \frac{1}{n\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}} = \frac{c_0}{n} = c_n, \quad (2.15)$$

où c_0 est la vitesse de la lumière dans le vide et c_n la vitesse dans un milieu d'indice de réfraction n . En effet, quand Maxwell dériva ces équations pour les ondes électromagnétiques, il trouva une valeur de vitesse de propagation v_p proche de la vitesse de la lumière c_0 , qui était déjà connue à ce moment là. Cela fut en effet le premier indice que la lumière visible est une onde électromagnétique.

Ayant dérivé les solutions d'une onde plane à partir de l'équation d'onde, nous allons maintenant résoudre cette équation pour un guide d'onde plan.

2.2.2 Solutions des équations de Maxwell dans un guide plan

La définition du guidage d'une onde électromagnétique est que son flux d'énergie a lieu uniquement le long de la structure guidante et non pas perpendiculairement à elle.

La figure 2.1 montre la structure d'un guide plan. Elle est en effet la structure de guide la plus élémentaire, confinant l'onde uniquement dans une direction. Même si un guide d'onde réel confine en deux dimensions, la structure du guide plan se prête bien à l'étude des phénomènes de guidage car les expressions des champs guidés sont analytiques. Le guide dispose donc de trois zones distinguées, dont les zones 1 et 3 ont la même perméabilité. Par conséquent, nous allons distinguer seulement entre la perméabilité du cœur ε_2 et celle de l'entourage ε_1 . De plus, il est à noter que la figure 2.1 montre seulement un extrait du guide, qui est en réalité infiniment étendu dans les directions y et z .

Dans cette structure, l'onde peut alors se propager dans n'importe quelle direction dans le

plan yz . Sans perte de généralité, nous supposons une direction de propagation selon z . Nous pouvons donc expliciter la dépendance spatiale des champs \mathbf{E} et \mathbf{H} en z par un terme de phase tel que [94] :

$$\begin{cases} \mathbf{E}(x,y,z) \\ \mathbf{H}(x,y,z) \end{cases} e^{j\omega t} = \begin{cases} \mathbf{E}(x,y) \\ \mathbf{H}(x,y) \end{cases} e^{-jk_z z} e^{j\omega t}, \quad (2.16)$$

où ω est la pulsation et k_z est le vecteur d'onde dans la direction de propagation z qui est, à ce stade de l'analyse, encore inconnu.

En effet, une solution complète à ce problème consiste à déterminer le champ électrique et magnétique à chaque endroit faisant partie du guide :

$$\mathbf{E}(x,y,z), \mathbf{H}(x,y,z) \quad \forall x,y,z \quad (2.17)$$

De plus, les vecteurs d'onde $\mathbf{k}_{1,2}$ doivent être déterminés dans leurs zones respectives :

$$\mathbf{k}_1 = \begin{pmatrix} k_{1x} \\ k_{1y} \\ k_{1z} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k}_2 = \begin{pmatrix} k_{2x} \\ k_{2y} \\ k_{2z} \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

Cependant, puisque le guide est infiniment étendu en direction y , et la propagation se fait uniquement selon l'axe z , aucune partie de la solution ne dépendra de y :

$$\frac{\partial}{\partial y} \mathbf{E}(x,y,z) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{H}(x,y,z) = 0. \quad (2.19)$$

Cette condition entraîne deux conséquences : d'abord, les composantes y des vecteurs de propagation $\mathbf{k}_{1,2}$ doivent être égales à 0 :

$$k_{1y} = 0, \quad k_{2y} = 0. \quad (2.20)$$

Deuxièmement, la solution complète à ce problème porte sur les six composantes des champs vectoriels $\mathbf{E} = (E_x \ E_y \ E_z)^T$ et $\mathbf{H} = (H_x \ H_y \ H_z)^T$ qui sont couplées selon les équations (2.1) et (2.2). Le couplage entre ces composantes signifie, dans le cas le plus général, qu'une propagation de l'onde n'est possible qu'en présence des six composantes. Or, dans le cas du guide plan, il est possible de séparer les six composantes en considérant que $\partial/\partial y = 0$. Pour le champ électrique, nous écrivons en partant de l'équation (2.1) :

$$\nabla \times \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial E_y}{\partial z} - 0 \\ \frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \\ 0 - \frac{\partial E_y}{\partial x} \end{pmatrix} = -\frac{\partial}{\partial t} \mu \mathbf{H}. \quad (2.21)$$

Nous voyons donc que la composante E_y est reliée aux composantes H_x et H_z du champ

magnétique \mathbf{H} de façon isolée, tandis que E_x et E_z sont reliés ensemble à la composante H_y . Par conséquent, il est possible de séparer ces six composantes en deux polarisations différentes, qui sont en effet capable d'exister et de se propager séparément dans le guide plan. Par convention, le premier type de polarisation s'appelle *transverse électrique* (TE), signifiant que le champ électrique ne dispose que des composantes contenues dans le plan de l'interface 1-2 qui sont perpendiculaires à la direction de propagation. Cette approche s'applique de la même manière sur le champ magnétique, s'appelant alors *transverse magnétique* (TM) :

$$\text{TE} : E_y, H_x, H_z, \quad (2.22)$$

$$\text{TM} : H_y, E_x, E_z. \quad (2.23)$$

Les deux solutions des polarisations TE et TM peuvent ensuite être superposées, constituant ainsi la solution complète du guide plan. L'approche à la résolution pour les deux polarisations étant similaire, nous allons nous limiter à la démonstration des solutions pour la polarisation TE.

Afin de déterminer les autres composantes des vecteurs de propagation $\mathbf{k}_{1,2}$, nous écrivons les conditions aux limites pour les champs \mathbf{E} et \mathbf{H} . En absence de courants électriques de surface aux interfaces 1-2, celles-ci s'expriment sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) &= 0 \Rightarrow E_{1\text{tan}} = E_{2\text{tan}}, \\ \mathbf{n} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) &= 0 \Rightarrow H_{1\text{tan}} = H_{2\text{tan}}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

où \mathbf{n} est le vecteur normale à l'interface 1-2 et $E_{\text{tan}}, H_{\text{tan}}$ sont les composantes tangentielles à l'interface 1-2. La continuité des parties tangentielles du champ implique à son tour une continuité de la phase du champ à l'interface. Ces conditions peuvent être satisfaites seulement en imposant une continuité de la partie tangentielle des vecteurs d'onde $\mathbf{k}_{1,2}$ selon :

$$\begin{aligned} k_{1\text{tan}} &= k_{2\text{tan}} \\ \Rightarrow k_{1z} &= k_{2z} = k_z. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dans la région 2 du guide, la relation de dispersion s'écrit alors :

$$\begin{aligned} k_{2x}^2 + k_z^2 &= k_2^2 \\ \Rightarrow k_{2x} &= \sqrt{k_2^2 - k_z^2}, \end{aligned} \quad (2.26)$$

où $k_2 = |\mathbf{k}_2|$. Un confinement de l'onde dans le guide implique que le champ tende vers 0 pour $x \rightarrow \pm\infty$. Nous imposons donc une constante de propagation complexe en direction de x pour

les régions 1 du guide :

$$\begin{aligned}
 k_{1x}^2 + k_z^2 &= k_1^2 \\
 (j\alpha_{1x})^2 + k_z^2 &= k_1^2 \\
 \Rightarrow \alpha_{1x} &= \sqrt{k_z^2 - k_1^2},
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

où $k_1 = |\mathbf{k}_1|$.

Ayant explicité les relations de dispersion, nous pouvons maintenant faire une supposition sur la forme de la composante E_y du champ électrique dans les trois zones du guide :

$$E_y(x, z) = \begin{cases} A_1 e^{-\alpha_{1x} x} \\ A_2 \cos(k_{2x} x) \\ A_1 e^{\alpha_{1x} x} \end{cases} e^{-jk_z z} \quad \begin{array}{l} x > \frac{d}{2} \\ |x| \leq \frac{d}{2} \\ x < -\frac{d}{2} \end{array} \tag{2.28}$$

où A_1 et A_2 sont les amplitudes du champ dans les zones 1 et 2. À part des solutions en cosinus, les solutions en sinus aussi résolvent l'équation (2.7), respectivement connues sous les noms de solutions paires et impaires. Cependant, puisque les méthodes de résolution sont similaires, nous allons nous limiter par la suite à la démonstration des solutions paires. En utilisant l'équation (2.1), nous pouvons maintenant obtenir la distribution du champ magnétique selon :

$$H_x(x, z) = -\frac{j}{\omega\mu} \frac{\partial}{\partial z} E_y(x, z), \quad H_z(x, z) = \frac{j}{\omega\mu} \frac{\partial}{\partial x} E_y(x, z). \tag{2.29}$$

Grâce à notre connaissance sur les conditions aux limites de la partie tangentielle du champ magnétique, nous nous intéressons surtout à la composante H_z qui s'écrit :

$$H_z(x, z) = \frac{j}{\omega\mu} \begin{cases} -A_1 \alpha_{1x} e^{-\alpha_{1x} x} \\ -A_2 k_{2x} \sin(k_{2x} x) \\ A_1 \alpha_{1x} e^{\alpha_{1x} x} \end{cases} e^{-jk_z z} \quad \begin{array}{l} x > \frac{d}{2} \\ |x| \leq \frac{d}{2} \\ x < -\frac{d}{2} \end{array} \tag{2.30}$$

Le long des interfaces à $x = \pm d/2$, nous imposons donc suivant l'équation (2.24) :

$$E_y : A_1 e^{-\alpha_{1x} d/2} = A_2 \cos(k_{2x} d/2), \tag{2.31}$$

$$H_z : -\alpha_{1x} A_1 e^{-\alpha_{1x} d/2} = -k_{2x} A_2 \sin(k_{2x} d/2). \tag{2.32}$$

Dû au confinement latéral de l'onde ainsi que l'imposition des conditions aux limites, seulement un nombre discret de solutions pour le vecteur d'onde latérale k_{2x} est permis. La condition décrivant l'ensemble de solutions s'appelle *condition de guidage*. Elle peut être obtenue en

divisant les équations précédentes :

$$\tan(k_{2x}d/2) = \frac{\alpha_{1x}}{k_{2x}}. \quad (2.33)$$

A l'aide des équations (2.26) et (2.27), nous pouvons exprimer la condition de guidage en fonction de $k_{2x}d/2$:

$$\tan(k_{2x}d/2) = \frac{\sqrt{(\Delta kd/2)^2 - (k_{2x}d/2)^2}}{k_{2x}d/2}. \quad (2.34)$$

Cette équation constitue la condition de guidage pour les solutions paires TE du guide plan, aussi appelées les *modes pairs TE*. La figure 2.2 montre la solution graphique à cette équation

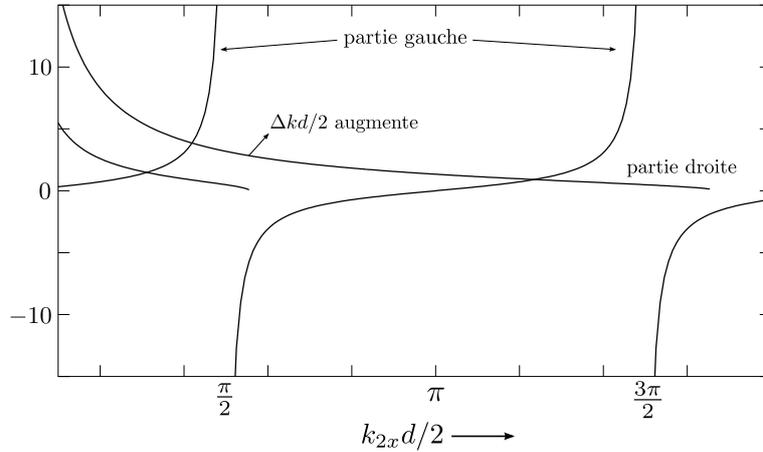


FIGURE 2.2 – Condition de guidage : solution graphique de l'équation (2.34)

où la partie droite et gauche ont été tracées séparément. Les solutions discrètes pour $k_{2x}d/2$ se trouvent alors aux intersections entre ces deux parties. Enfin, les valeurs pour k_z et α_{1x} peuvent être dérivées à l'aide des équations (2.26) et (2.27).

Le paramètre $\Delta kd/2$, quant à lui, illustre le comportement modal du guide en fonction de l'écart des permittivités et le rapport géométrique d/λ_0 . Nous en déduisons que le mode fondamental est toujours guidé dans une structure symétrique, tandis que les modes supérieurs n'apparaissent qu'à partir d'une certaine valeur de $\Delta kd/2$.

Chaque mode de l'ordre m doit être associé à son propre vecteur de propagation $(k_z)_m$. Ainsi, chaque mode se propage à une vitesse différente, ce qui peut dégrader la cohérence de la lumière se propageant le long du guide. Par conséquent, lors du dimensionnement des applications nécessitant une lumière cohérente, les paramètres du guide doivent être choisis de façon à ce qu'il soit monomodal à la longueur d'onde de travail.

Une illustration approchée de la répartition spatiale de la composante E_y du champ électrique des trois premiers modes, en comptant pairs et impairs, est donnée sur la figure 2.3. La distribution périodique du champ au niveau du cœur du guide ainsi que les parties évanescentes

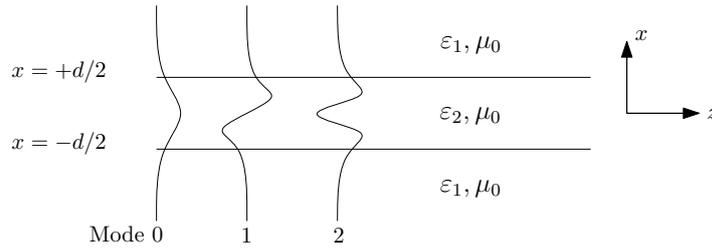


FIGURE 2.3 – Amplitude des premiers trois modes du guide plan

dans les zones 1 peuvent y être repérées.

En résumé, dans cette section, nous avons dérivé l'équation d'onde à partir des équations de Maxwell. Ensuite, le comportement modal du guide plan pour les modes pairs en polarisation TE a été étudié.

Nous avons donc introduit les bases nécessaires pour aborder les méthodes optiques adaptées à la mesure du changement d'indice de réfraction dans le fluide.

2.3 L'interférométrie

Ayant mis en évidence les lois décrivant le comportement des ondes guidées, nous pouvons maintenant porter notre attention sur les méthodes optiques pour la mesure de l'effet photothermique. En effet, une des méthodes employées en optique intégrée pour mesurer des variations d'indice de réfraction, telles que celles créées par un effet photothermique, est l'interférométrie [95].

2.3.1 Introduction à l'interférométrie

L'interférométrie est une technique reposant sur la superposition de plusieurs ondes partiellement cohérentes entre elles. La superposition donne lieu à un signal caractéristique, appelé *interférogramme*, grâce auquel il est possible de remonter aux caractéristiques des ondes initiales. Son intérêt est la transformation des variations de phase rapides en un signal d'intensité stationnaire qui est, surtout pour les courtes longueurs d'ondes $\lambda < 0,1$ mm, plus facile à mesurer.

L'interférométrie optique est utilisée entre autres dans l'astronomie pour la mesure des tailles des étoiles, dans l'imagerie médicale pour la tomographie optique cohérente, dans l'holographie et la mesure de planéité de surfaces.

L'emploi de l'interférométrie dans le spectre du visible en tant que technique de mesure remonte à 1887, quand Michelson¹ et Morley² démontrèrent l'inexistence de l'éther pour les ondes électromagnétiques grâce aux méthodes interférométriques [96]. Le montage de cet interféromètre est montré sur la figure 2.4. Grâce à une lame séparatrice, le faisceau lumineux

1. Albert Abraham Michelson. Physicien américain, 1852-1931

2. Edward Williams Morley. Physicien et chimiste américain, 1838-1923

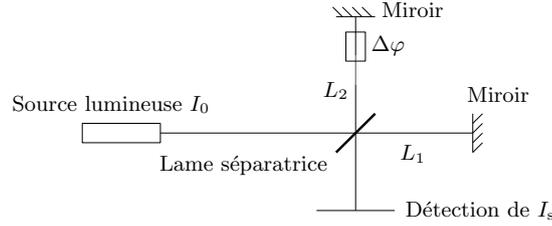


FIGURE 2.4 – Schéma de l'interféromètre de Michelson

est divisé en deux ondes \underline{E}_1 et \underline{E}_2 , se propageant respectivement le long des chemins optiques $L_{1,2}$. Nous supposons deux ondes d'amplitudes égales $A_1 = A_2$, avec un déphasage relatif $\Delta\varphi$ selon : $\underline{E}_1 = A_1 e^{jkx}$ et $\underline{E}_2 = A_2 e^{j(kx - \Delta\varphi)}$. L'intensité totale des deux ondes est donnée par $I_0 = \frac{1}{2}(A_1^2 + A_2^2)$. L'interférogramme sur l'axe optique s'exprime donc en superposant les deux ondes selon :

$$\begin{aligned} I_s(\Delta\varphi) &= |\underline{E}_1 + \underline{E}_2|^2 \\ &= |\underline{E}_1|^2 + |\underline{E}_2|^2 + \underline{E}_1^* \underline{E}_2 + \underline{E}_1 \underline{E}_2^* \\ &= 2I_0(1 + \cos \Delta\varphi) \end{aligned} \quad (2.35)$$

L'intensité détectée dépend alors de la phase relative $\Delta\varphi$ entre les deux ondes après avoir parcouru respectivement les chemins $L_{1,2}$. Avec la phase de l'onde

$$\varphi = kL = k_0 nL, \quad (2.36)$$

où k_0 est le vecteur d'onde dans le vide, L le chemin parcouru de l'onde et n l'indice de réfraction, un changement de phase se calcule selon

$$\Delta\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial n} \Delta n + \frac{\partial\varphi}{\partial L} \Delta L. \quad (2.37)$$

Grâce à la mesure de l'interférogramme, il est donc possible de mesurer une distance ΔL ou un indice de réfraction Δn relatif.

La précision $\delta\varphi$ avec laquelle un changement de phase peut être résolu dépend de la stabilité en fréquence de la source lumineuse, de la technique de mesure de l'interférogramme et surtout de la stabilité mécanique de l'appareil.

2.3.2 Les interféromètres en optique intégrée

En optique intégrée, deux types d'interféromètres sont principalement employés. Ceux-ci sont l'interféromètre de Mach-Zehnder¹ et l'interféromètre de Young.² Nous allons, dans un premier temps, présenter le principe de fonctionnement de chacun de ces interféromètres

1. Ludwig Mach. Médecin et physicien autrichien, 1868 - 1951. Ludwig Zehnder. Physicien suisse, 1854 - 1949

2. Thomas Young. Scientifique anglais, 1773 - 1829

en optique de volume. Puis, nous montrerons un exemple de réalisation récente en optique intégrée.

L'interféromètre de Mach-Zehnder

Le principe de l'interféromètre de Mach-Zehnder est proche de celui de Michelson, la seule différence réside dans la manière de créer un décalage de phase entre les deux bras. Le montage en optique de volume est montré sur la figure 2.5. La lumière est divisée en deux faisceaux,

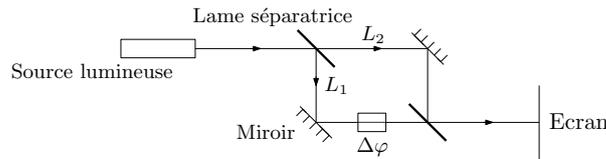


FIGURE 2.5 – Schéma de l'interféromètre de Mach-Zehnder avec cuvette

parcourant des chemins différents pour ensuite être recombinaée sur un seul bras. Dans ce type d'interféromètre, un retard de phase $\Delta\varphi$ dans un des bras influence directement l'intensité I_s du faisceau de sortie suivant l'équation (2.35). La détection d'un $\Delta\varphi$, créé par exemple par une cuvette analytique introduite dans le bras L_1 , peut se faire alors avec un photodétecteur. Quant à la précision δI de la mesure, elle dépend de la stabilité en intensité et fréquence de la source lumineuse ainsi que des vibrations mécaniques du montage et du bruit du détecteur. De plus, à cause de la dépendance en cosinus du signal de sortie, la réponse de l'interféromètre peut être considérée comme linéaire seulement pour des petites variations. Pour une erreur relative de $e_{\text{rel}} = [\sin(\varphi) - \varphi]/\varphi \leq 10^{-3}$, nous trouvons un déphasage maximal de $\varphi_{\text{max}} \approx \pi/40$. Enfin, l'interférométrie étant une méthode fondée sur un effet de phase, l'opérateur doit prendre en compte l'ambiguïté inhérente pour des signaux $|\Delta\varphi| > \pi$.

En optique intégrée, l'interféromètre de Mach-Zehnder est réalisé grâce aux diviseurs et combineurs de puissance. Un interféromètre du type Mach-Zehnder, co-intégré avec un canal microfluidique, est montré sur la figure 2.6(a). Présenté par Sepúlveda *et al.* en 2006, ce dis-

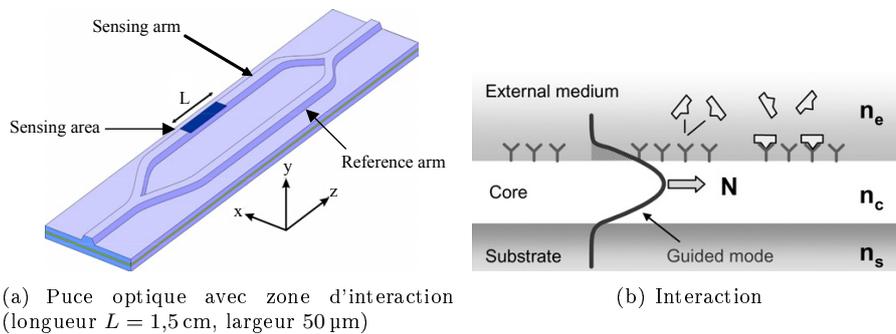


FIGURE 2.6 – Interféromètre de Mach-Zehnder co-intégré avec une structure microfluidique (*sensing area*) de Sepúlveda *et al.* [97] ©2011 IOP Publishing

positif a été conçu pour la détection des molécules ADN en solution. Le principe d'interaction est illustré sur la figure 2.6(b). Les molécules ADN réagissent avec la surface du guide d'onde, spécialement préparée à cet effet, entraînant un changement d'indice de réfraction du fluide à proximité de la surface du guide. Ainsi, les conditions de guidage de l'onde, dont le champ évanescent pénètre d'environ 80 nm dans la solution supjacente, sont modifiées, ce qui déphase un bras par rapport à l'autre.

Le dispositif a été réalisé grâce à deux technologies différentes. La partie optique a été fabriquée sur une couche de silice (SiO_2) sur substrat de silicium avec un cœur en nitrure de silicium (Si_3N_4). Les canaux microfluidiques, de leur côté, ont été fabriqués en polymère SU-8 sur substrat de verre Pyrex[®]. Les deux parties étaient ensuite reportées à l'aide d'un adhésif.

L'interféromètre étant employé en tant que réfractomètre, sa limite de détection est indiquée en unité RI¹ et était $\Delta n_{f,\min} \approx 1 \times 10^{-6}$. Étant donné que la grandeur de mesure Δn_f est obtenue à travers la mesure d'un changement d'intensité, la méthode est limitée par la précision de la mesure δI . Selon l'équation (2.35) le signal I_s dépend du retard de phase $\Delta\varphi$ accumulé dans la zone d'interaction. Le retard de phase minimal détectable, quant à lui, détermine selon l'équation (2.36) le produit minimale détectable entre l'indice de réfraction et le chemin optique. Par conséquent, il est possible de repousser la limite de détection $\Delta n_{f,\min}$ de cette méthode en allongeant la zone d'interaction de la puce.

L'interféromètre de Young

Le deuxième type d'interféromètre répandu en optique intégrée est l'interféromètre de Young. Nous présentons d'abord le montage en optique de volume sur la figure 2.7. Le faisceau

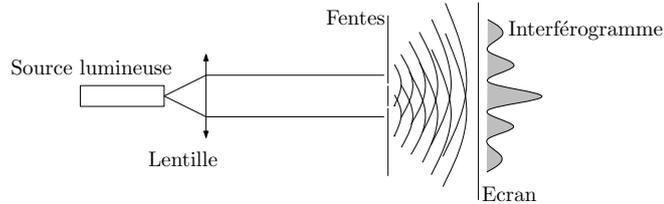


FIGURE 2.7 – Schéma de l'interféromètre de Young

lumineux est étendu et collimaté grâce à une lentille. Le faisceau étendu tombe ensuite sur un obstacle qui ne le laisse passer que à travers deux fentes. Il est donc réparti spatialement, ce qui est appelé division du front d'onde, contrairement aux interféromètres de Mach-Zehnder ou Michelson, où le faisceau est divisé en amplitude. Derrière l'obstacle, les deux ondes issues des fentes divergent et donnent ainsi lieu à un interférogramme spatial.

Tout comme l'interféromètre de Mach-Zehnder, il est possible d'utiliser ce montage afin de mesurer un déphasage $\Delta\varphi$, par exemple dû à un échantillon introduit devant une des fentes. La figure 2.8 montre un schéma de cette expérience avec un $\Delta n_f < 0$ introduit devant la fente du bas. L'onde se propageant à travers ce milieu prend de l'avance par rapport à l'onde

1. RI : angl. *refractive index unit*

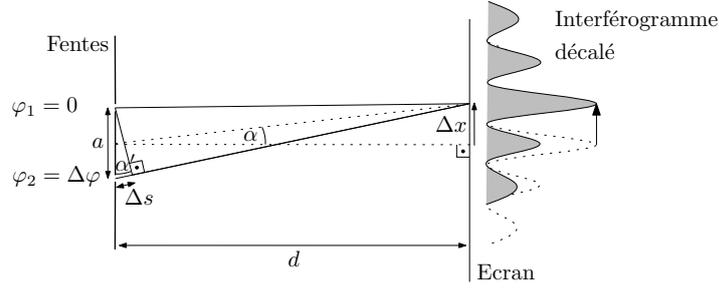


FIGURE 2.8 – Décalage de phase dans un interféromètre de Young

passant par la fente supérieure, engendrant un décalage de l'interférogramme vers le haut du dessin. Une expression analytique décrivant l'interférogramme est obtenue en partant de la figure 2.8 :

$$\sin \alpha' = \frac{\Delta s}{a}, \quad \tan \alpha = \frac{x}{d}. \quad (2.38)$$

où Δx est la position du maximum de l'interférogramme par rapport à $x = 0$, a est l'écart entre les fentes, α est l'angle vers le maximum des franges à $x = \Delta x$ et Δs est la différence des chemins optiques causée par le déphasage $\Delta\varphi$. Pour $x \ll d$ les courbures locales des fronts d'onde sont négligeables et peuvent être considérées comme planes. Nous pouvons alors appliquer les approximations de Fraunhofer pour le champ lointain $\alpha' \approx \alpha$ et $\sin \alpha \approx \tan \alpha \approx \alpha$ et trouvons la relation

$$\Delta x \approx \frac{d}{a} \Delta s. \quad (2.39)$$

Dans ce cas, nous pouvons exprimer Δs en fonction du déphasage $\Delta\varphi$ tel que :

$$\Delta\varphi = k\Delta s, \quad (2.40)$$

où k est le vecteur d'onde, et trouvons alors à l'aide de l'équation (2.39) le décalage de franges Δx en fonction du déphasage $\Delta\varphi$, induit par l'échantillon :

$$\Delta x \approx \frac{d}{a} \frac{\Delta\varphi}{k}. \quad (2.41)$$

La détection du décalage Δx est effectuée habituellement à l'aide d'une caméra qui enregistre l'interférogramme afin d'en extraire l'information de phase. La précision d'un tel système dépend alors du pouvoir de résoudre la position Δx des franges de l'interférogramme. Cela dépend de la qualité de la caméra, de la stabilité mécanique du banc de mesure et de la visibilité des franges d'interférence. L'avantage de ce type d'interféromètre est que le déphasage n'est pas traduit en un changement d'intensité du signal de sortie. Ainsi, la précision de la mesure ne dépend pas des fluctuations en intensité de la source laser, mais uniquement de sa stabilité

fréquentielle.

La réponse de l'interféromètre peut être considérée comme linéaire pour des angles $\alpha \leq 5^\circ$, limitant l'erreur relative à $e_{\text{rel}} \leq 10^{-3}$. Le déphasage maximal permis vaut alors :

$$\frac{\Delta\varphi_{\text{max}}}{k} \approx a \sin 5^\circ \Rightarrow \Delta\varphi_{\text{max}} \approx \frac{a}{1,8\lambda}. \quad (2.42)$$

Avec un écart des fentes $a = 100 \mu\text{m}$, des mesures de plusieurs dizaines de périodes 2π peuvent alors être effectuées en restant dans la zone de linéarité de l'interféromètre.

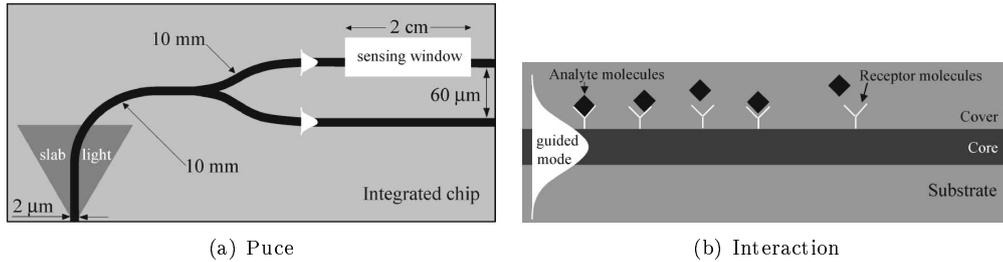


FIGURE 2.9 – Interféromètre de Young cointégré avec une structure microfluidique (*sensing window*) de Ymeti *et al.* [98] ©2002 Elsevier

Un exemple d'un interféromètre de Young cointégré avec un canal microfluidique est montré sur la figure 2.9(a). Présenté en 2002 par Ymeti *et al.* [98], l'interféromètre a également été fabriqué grâce à la technologie SiON¹ comme celui de Sepulveda *et al.* Le principe de mesure, également fondé sur l'interaction avec l'onde évanescente, est montré sur la figure 2.9(b). Pour une mesure de glucose dissout dans de l'eau, une limite de détection proche des $\Delta n_{f,\text{min}} \approx 1 \times 10^{-8}$ a été démontrée pour une longueur d'interaction $l_i = 2 \text{ cm}$.

Comparaison des interféromètres de Mach-Zehnder et Young

Afin de comparer les deux types d'interféromètres, nous récapitulons leurs propriétés les plus importantes en vue d'une utilisation en tant que capteur dans le tableau 2.1. L'intérêt de

	Mach-Zehnder	Young
Zone de linéarité $\Delta\varphi_{\text{max}}$	$\sim \pi/40$	$\gtrsim 10\pi$
Encombrement	+	-
Ambiguïté de phase	$\pm\pi$	$\pm\pi$
Stabilité en fréquence	-	-
Stabilité en intensité	-	+
Limite de détection Δn_{min}	10^{-6} [97]	10^{-8} [98]

TABLEAU 2.1 – Comparaison des interféromètres intégrés de Mach-Zehnder et de Young

l'interféromètre de Mach-Zehnder est sa robustesse et sa mise en œuvre peu encombrante. La sortie et l'entrée d'un dispositif intégré peuvent être connectées à des fibres optiques et reliées

1. anglais : *silicon oxynitride*

directement à une source laser et à une photodiode. Ceci étant, sa précision dépend fortement de la qualité de la source optique et sa linéarité est limitée.

L'interféromètre de Young, d'un autre côté, nécessite un montage de détection de l'interférogramme telle qu'une caméra et souvent une optique de focalisation. Par conséquent, l'ensemble du détecteur est moins compact, moins portable et surtout sujet aux vibrations mécaniques. Cependant, il offre une zone de linéarité plus grande, tout en étant moins sensible aux fluctuations d'intensité de la source laser.

Au prix d'un encombrement plus élevée, l'interféromètre de Young offre des qualités analytiques supérieures, comparé à l'interféromètre de Mach-Zehnder. Par conséquent, nous allons baser notre étude d'un capteur photothermique sur le principe de l'interféromètre de Young.

Après avoir présenté les principaux types d'interféromètre en optique intégrée, nous allons insister dans la suite de ce chapitre sur la conception du capteur, notamment le dimensionnement de l'interféromètre de Young ainsi que l'interaction entre ce dernier et le canal microfluidique.

2.4 Conception du capteur

2.4.1 Dimensionnement de l'interféromètre

Comme nous l'avons mis en évidence en section 2.3, l'interférométrie nécessite de la cohérence partielle entre les ondes à faire interférer. Selon le type d'interféromètre, l'onde est soit divisée en amplitude, soit divisée le long de son front d'onde afin de produire deux faisceaux qui sont cohérents entre eux. En optique intégrée, il est possible de répartir un mode guidé sur deux guides d'onde séparés à l'aide d'un coupleur ou d'un diviseur de puissance en Y, appelé *jonction-Y* [99]. Entraînant de faibles pertes, elle est généralement plus large-bande qu'un coupleur.

Pour que la jonction-Y ne perturbe pas la cohérence de l'onde guidée, les guides d'accès et de sortie doivent être monomodes à la longueur d'onde de travail. De plus, l'angle de branchement θ doit être choisi selon des critères dérivés en [100]. La figure 2.10 montre un schéma de la section du branchement de la jonction-Y. Quand l'angle de branchement est faible, la puissance

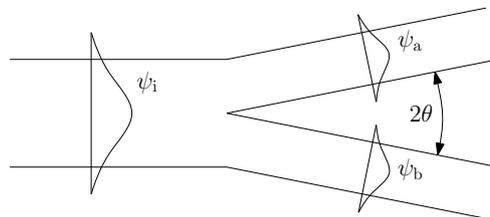


FIGURE 2.10 – Schéma du branchement d'une jonction-Y

du mode incident ψ_i se répartit sur les modes de sortie $\psi_{a,b}$ de la structure. En effet, plus l'angle est petit, plus petites sont les pertes. Cependant, un angle faible impose des structures

longues et peut engendrer des difficultés au niveau de la répétabilité lithographique. De plus, afin d'éviter des changements de direction brutaux lors du cheminement des deux modes vers la sortie de la jonction-Y, on y utilise des structures courbées, souvent de type sinusoïdal ou en arc de cercle. La figure 2.11 montre un schéma d'une jonction-Y en arc de cercle de rayon R . Nous avons choisi un rayon $R = 40 \text{ mm}$, qui aboutit à un angle de branchement $\theta \approx 0,45^\circ$, mesuré à l'endroit où l'écartement entre les guides est égal à $1 \mu\text{m}$. Le grand rayon permet d'avoir peu de pertes à la transition, même quand l'écart d'indice Δn est faible. En analogie

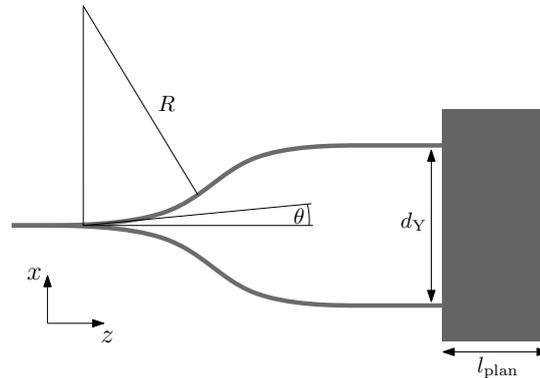


FIGURE 2.11 – Schéma de l'interféromètre de Young avec un guide plan

avec l'interféromètre de Young en optique de volume, à la sortie de la jonction-Y, les deux ondes doivent se propager librement dans le plan xz afin de pouvoir former un interférogramme par superposition des champs. Pour cela, il convient de confiner les ondes verticalement dans un guide plan, évitant ainsi de multiples réflexions aux interfaces verre–air. La longueur l_{plan} du guide plan sera déterminée par des méthodes expérimentales que nous aborderons dans le prochain chapitre.

Après avoir établi les paramètres de la structure de l'interféromètre, nous allons porter notre regard sur les différentes techniques d'interaction entre l'onde et le fluide porté par le canal microfluidique.

2.4.2 L'interaction interféromètre – fluide

Deux types d'interaction sont envisageables entre l'onde et le fluide. La figure 2.12 (a) montre la première méthode qui est fondée sur l'interaction par onde évanescente, comme nous l'avons vu lors de la présentation des interféromètres intégrés en section 2.3.2, page 53. La figure 2.12 (b) montre le deuxième type d'interaction où l'onde traverse le canal en se propageant librement.

Contrairement aux interféromètres présentés en section 2.3.2, l'interaction que nous proposons s'effectue sur les deux bras de l'interféromètre. Cette configuration n'est pas envisageable pour un capteur fondé sur la mesure directe de l'indice de réfraction du fluide n_f , car les signaux produits par les deux bras seraient identiques et ne créeraient pas de déphasage.

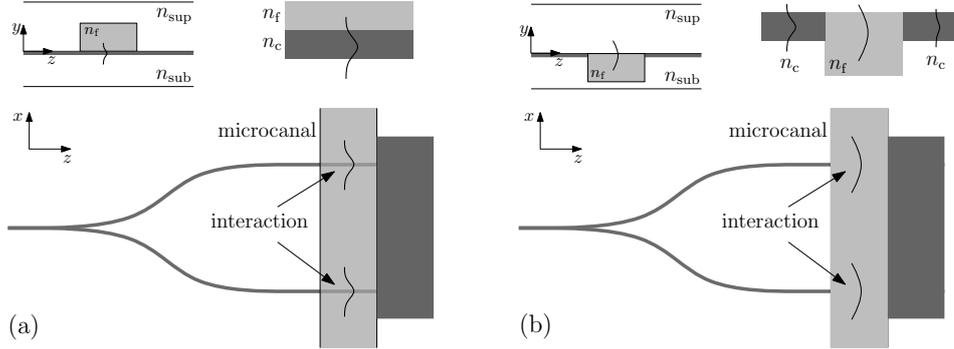


FIGURE 2.12 – Techniques d'interaction onde–fluide : (a) Interaction par onde évanescente, canal dans le superstrat, (b) Interaction par propagation libre, canal dans le substrat

Cependant, dans le cadre d'une mesure fondée sur un effet photothermique, nous ne nous intéressons pas à la mesure de n_f , mais à celle du changement d'indice du fluide Δn_f , induit par l'absorption d'un faisceau d'excitation. Cela implique que l'interaction avec la sonde peut être effectuée de façon symétrique, tandis que l'excitation de l'analyte doit être menée uniquement sur une des deux zones d'interaction afin de produire un déphasage entre les deux ondes de l'interféromètre. D'un point de vue de la sonde, le dimensionnement symétrique permet une mesure différentielle, qui est alors indépendante des effets de matrice du fluide. Plus précisément, la mesure est indépendante de l'indice de réfraction du fluide $n_f(\lambda_s)$ à la longueur d'onde du faisceau de sonde. Cette caractéristique du capteur est particulièrement intéressante dans les environnements où n_f peut varier.

Interaction par onde évanescente

L'interaction par onde évanescente exploite le fait que les conditions de guidage du mode dépendent de l'écart d'indice Δn entre le cœur et le superstrat, ou bien, le substrat du guide.

Figure. 2.12 (a) montre l'interaction avec la partie évanescente où le superstrat du guide est constitué par le fluide même. Ainsi, selon l'équation (2.27), un changement d'indice du fluide Δn_f entraîne un changement du vecteur d'onde du mode en direction de la propagation k_z . Cela donne lieu à un changement de vitesse et donc à un déphasage entre les modes des deux bras de l'interféromètre.

La sensibilité de la méthode $S = \partial(\Delta\varphi)/\partial(\Delta n_f)$ dépend de la taille du champ évanescent, qui est imposée par la constante de propagation α_{1x} en direction x dans le superstrat/substrat. Pour le cas d'un guide plan symétrique, la figure 2.13 montre la largeur du champ évanescent α_{1x}^{-1} , évaluée à une valeur de e^{-1} de son amplitude maximale en fonction de l'écart d'indice Δn entre le cœur du guide et son entourage : le fluide. Plus l'écart d'indice Δn tend vers zéro, moins le champ est confiné dans le guide et plus la méthode devient sensible. Cependant, la relation entre Δn et la taille du champ évanescent α_{1x}^{-1} est non-linéaire, ce qui peut imposer des contraintes au niveau de l'analyse. De plus, l'interféromètre ne peut être utilisé qu'avec

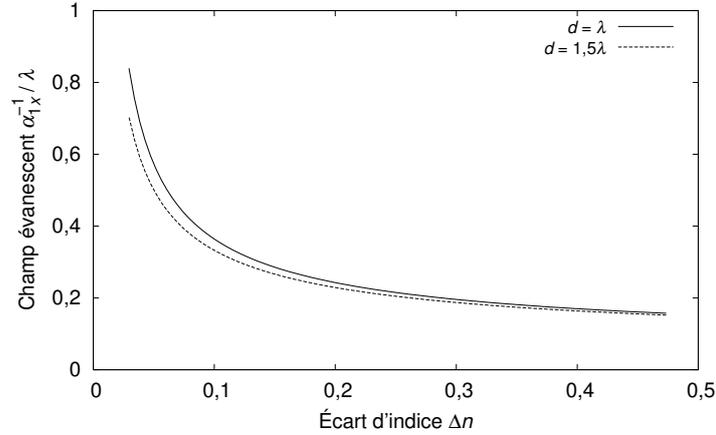


FIGURE 2.13 – Largeur du champ évanescent α_{1x}^{-1} en fonction de l'écart d'indice Δn d'un guide plan symétrique d'épaisseur d avec un indice de réfraction du cœur $n_c = 1,4735$

des fluides dont l'indice de réfraction n_f est inférieur à l'indice du cœur du guide $n_f < n_c$. En effet, dans le cas opposé, le mode ne peut plus être confiné dans le guide et commence à rayonner dans le canal. En travaillant dans le spectre du visible ou proche infrarouge, le champ évanescent ne s'étend que sur des centaines de nanomètres dans le superstrat/substrat. Par conséquent, la technique est sensible aux conditions de surface du canal. Or, les surfaces de microcanaux peuvent être sujettes à la pollution, dite *cloaking* [101], ce qui dégrade la fiabilité de la méthode.

Interaction par propagation libre

Le deuxième type d'interaction est celui par propagation libre, illustré sur la figure 2.12 (b). Contrairement au cas étudié ci-dessus, le canal ne se trouve pas au dessus du guide d'onde, mais le traverse à angle droit. Lors de l'interaction avec le fluide, l'onde traverse le canal en se propageant alors librement. Ce faisant, l'onde diverge et ne se couple que partiellement dans le guide d'onde plan situé de l'autre côté du canal. La partie non-couplée rayonne dans le substrat et peut donner lieu à des perturbations de la cohérence de l'onde se propageant dans le guide plan. Or, l'interférométrie étant une technique dont la performance dépend fortement de l'intégrité de la cohérence entre les deux ondes, ce phénomène peut aussi dégrader la fiabilité de la méthode.

Il est alors important d'évaluer les pertes de couplage entre la jonction-Y et le guide plan en faisant des hypothèses sur le dimensionnement du capteur. Le schéma sur lequel nous basons notre analyse est montré sur la figure 2.14. Puisque le canal microfluidique et le guide plan ne changent pas en direction x , nous tenons compte du couplage uniquement dans le plan yz . De plus, afin de faciliter l'analyse, nous considérons un canal microfluidique infiniment étendu sur l'axe y , comme le montre la partie droite de la figure 2.14. Cette hypothèse sous-estime les pertes pour les guides de surface; néanmoins, elle est acceptable pour les guides enterrés.

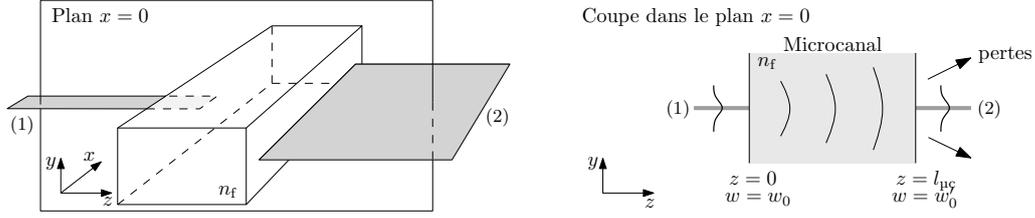


FIGURE 2.14 – Coupe verticale dans le plan $x = 0$ à travers : un bras de la jonction-Y (1), le guide plan (2) et le canal microfluidique

Les pertes de couplage η entre un champ et un guide sont dues au désaccord entre la forme du champ \mathbf{E}_0 et la forme du mode du guide \mathbf{E}_1 sur lequel le champ se couple. Elles peuvent être calculées grâce à l'intégrale de recouvrement entre le champ et le mode du guide selon et s'écrivent pour le cas unidimensionnel :

$$\eta = \frac{\left| \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}_0^* \mathbf{E}_1 dy \right|^2}{\int_{-\infty}^{\infty} |\mathbf{E}_0|^2 dy \int_{-\infty}^{\infty} |\mathbf{E}_1|^2 dy}, \quad (2.43)$$

où y est l'axe perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde dans le guide. Dans notre cas, ces pertes sont dues au désaccord entre le mode supporté par le guide plan et les faisceaux issus de la jonction-Y, qui divergent en traversant le canal.

La propagation des faisceaux à travers le canal peut être modélisée à l'aide du faisceau gaussien qui est une solution particulière de l'équation de Helmholtz, obtenue sous l'approximation paraxiale.¹ Les seuls paramètres du faisceau gaussien sont la longueur d'onde λ et la demi-largeur au waist du faisceau w_0 . Le demi-angle de divergence du faisceau se calcule alors selon $\theta = \lambda/(w_0\pi)$.

De plus, les profils modaux des guides diffusés monomodes peuvent être approximés par une gaussienne [102]. La largeur d'un tel mode dépend surtout de l'écart d'indice Δn du guide. Dans la littérature, nous trouvons pour un échange de type K^+/Na^+ des valeurs $\Delta n \approx 0,009$ résultant en des champs de demi-largeur verticale d'environ $w_0 = 3,5 \mu\text{m}$. Pour un échange du type Ag^+/Na^+ un $\Delta n \approx 0,014$ résulte à $w_0 = 2 \mu\text{m}$ [103]. Nous allons donc calculer le coefficient de couplage en fonction de la demi-largeur w_0 du mode incident ainsi qu'en fonction de la largeur du canal microfluidique $l_{\mu c}$.

Pour des distances de propagation $l_{\mu c}$ suffisamment longues, la courbure du front d'onde du faisceau gaussien, et ainsi la dépendance de la phase perpendiculaire à la direction de propagation, peut être négligée. Nous écrivons donc en partant de l'expression du faisceau gaussien, cf. page 149, les champs de part et d'autre du canal dans le plan yz :

$$\mathbf{E}_0(y,0) = A_0 e^{-(y^2/w_0^2)}, \quad \mathbf{E}'_0(y,l_{\mu c}) = A'_0 e^{-(y^2/w_0'^2)}. \quad (2.44)$$

1. En effet, l'équation d'onde (2.7), étudiée précédemment, devient l'équation de Helmholtz, quand l'on impose des dépendances temporelles harmoniques de l'onde suivant $f(t) \propto e^{j\omega t}$.

De plus, l'évolution de la demi-largeur du faisceau s'écrit selon la page 149 :

$$w'_0 = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{l_{\mu c} \lambda}{\pi w_0^2} \right)^2}. \quad (2.45)$$

En considérant que le mode du guide confiné de la jonction-Y est identique à celui du guide plan le long de l'axe y , nous injectons l'équation (2.44) dans l'équation (2.43). Cela nous donne le coefficient de couplage en fonction de la demi-largeur w_0 du mode :

$$\eta = \frac{2}{(w_0^{-2} + w_0'^{-2})(w_0 w_0')}. \quad (2.46)$$

La relation entre η et la largeur du canal $l_{\mu c}$ peut ensuite être calculée grâce à l'équation (2.45).

La figure 2.15 montre l'évolution du coefficient de couplage η en fonction de la demi-largeur du mode de la jonction-Y (a) et en fonction de la largeur du canal (b) à une longueur d'onde typique de l'optique intégrée sur verre $\lambda = 980$ nm. Le coefficient de couplage a aussi été

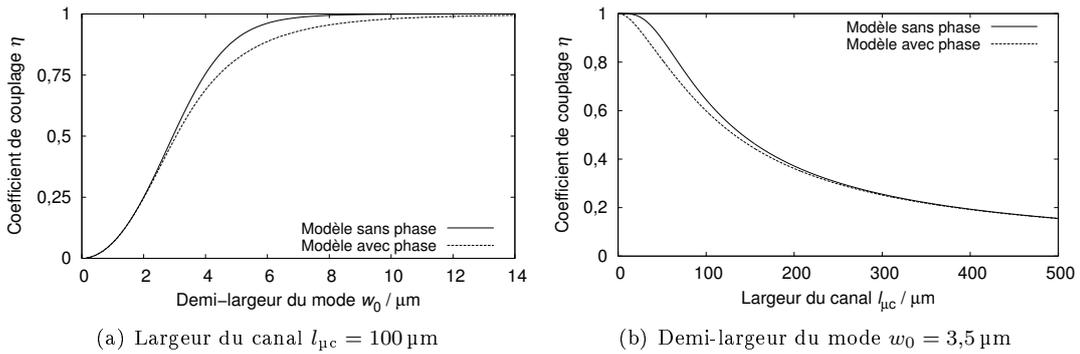


FIGURE 2.15 – Coefficient de couplage η en fonction de la demi-largeur du mode w_0 et de la largeur du canal $l_{\mu c}$ à $\lambda = 980$ nm et $n_f = 1,33$

tracé en considérant la courbure du front d'onde, cf. page149, ce qui a été négligé dans l'équation 2.44. Puisque la courbure du front d'onde d'un faisceau gaussien atteint un maximum lors de sa propagation avant de tendre vers zéro, nous observons respectivement un maximum dans l'écart entre les deux modèles. De plus, nous remarquons que la quasi-totalité du champ peut être couplée dans le guide plan, soit pour une largeur du canal égale à zéro, soit quand le mode guidé est large, ce qui se traduit par une divergence faible.

Pour un canal de largeur standard $l_{\mu c} = 100 \mu\text{m}$ et un mode de demi-largeur typique $w_0 = 3,5 \mu\text{m}$, il est donc faisable d'obtenir un couplage supérieur à 50 % en termes de puissance. Ces paramètres laissent tout de même une certaine marge d'optimisation puisqu'il est possible de baisser l'écart d'indice Δn du guide afin d'augmenter davantage la taille du mode et ainsi limiter sa divergence dans le canal.

De plus, l'interaction entre l'onde et le fluide est plus importante que celle par onde évanescente car l'onde se propage entièrement dans le milieu à sonder. Un changement d'indice de

réfraction Δn_f du fluide influence alors plus fortement le déphasage entre les deux bras et offre une sensibilité plus importante. En effet, il peut être démontré que cette dernière ne dépend pas de l'indice du fluide n_f . En considérant que $\varphi_{1,2} = k_{1,2}l_{\text{pc}}$ sont respectivement les phases accumulées en traversant un canal de largeur l_{pc} , la différence de phase entre eux s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta\varphi &= \varphi_2 - \varphi_1 = (k_2 - k_1)l_{\text{pc}} = (n_2 - n_1)k_0l_{\text{pc}} \\ &= \Delta n_f k_0 l_{\text{pc}},\end{aligned}\tag{2.47}$$

où $n_{1,2}$ sont les indices des liquides dans les zones d'interaction respectives et $n_2 = n_1 + \Delta n_f$. Par conséquent, la sensibilité S ne dépend pas de l'indice du fluide.

Conclusion sur la technique d'interaction

L'avantage de l'interaction par onde évanescente est que l'onde est guidée lors de son passage dans le fluide. D'un point de vue technologique, cette configuration offre la possibilité de fabriquer des composants optiques de façon indépendante des canaux microfluidiques et ainsi d'hybrider deux substrats de matériaux potentiellement différents. Cependant, la partie principale du champ dans le cœur du guide n'est pas en contact avec le fluide et, de ce fait, ne contribue pas à la mesure. De plus, la méthode impose des contraintes au niveau de l'indice de réfraction du fluide et ne peut être considérée comme linéaire seulement pour des petites variations de phase.

À l'inverse, l'interaction par propagation libre n'impose pas de contraintes au niveau de l'indice du fluide utilisé et offre une linéarité et robustesse plus importantes vis-à-vis d'une pollution du canal. Les inconvénients de la méthode se trouvent principalement dans les pertes de couplage du champ optique lorsque celui se couple dans le guide plan. Néanmoins, grâce à ces qualités analytiques supérieures, nous continuons l'étude du capteur en nous appuyant sur l'interaction par propagation libre.

Après avoir conclu sur le type d'interaction entre le faisceau de sonde et le fluide, il s'agira ensuite d'étudier la manière d'amener le faisceau d'excitation à la zone d'interaction dans le canal.

2.4.3 Techniques d'excitation de l'absorbant

Nous allons prêter notre attention dans cette partie de l'étude aux techniques d'excitation de l'analyte dans le fluide.

Ces techniques peuvent être classées en deux catégories principales ; la première regroupant les méthodes où le faisceau du laser d'excitation est guidé dans le substrat, la deuxième faisant appel aux montages d'optique de volume afin de focaliser le faisceau dans le canal microfluidique.

Sans pour autant mener une étude détaillée sur chaque solution que nous proposons, nous voudrions présenter trois exemples de techniques, montrés respectivement dans les figures 2.16,

2.17 et 2.18 afin d'y souligner leurs avantages et inconvénients respectifs.

Excitation par guidage du laser d'excitation dans le substrat

Dans un premier temps, nous nous portons sur les techniques d'excitation de l'analyte où le faisceau laser est amené au canal par guidage dans le substrat. La figure 2.16 montre une solution potentielle, fondée sur une fonction de démultiplexage entre les longueurs d'onde du faisceau de sonde λ_s et d'excitation λ_e . Ce type de dispositif exploite le comportement

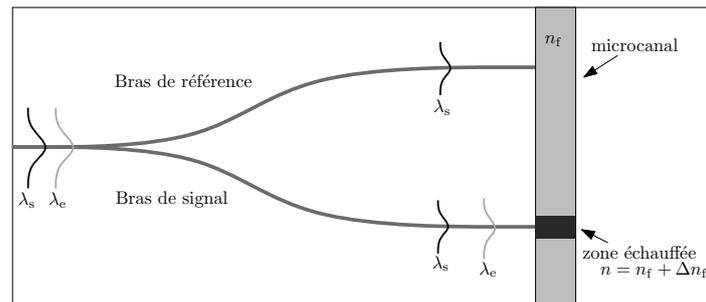


FIGURE 2.16 – Interféromètre de Young avec une fonction de démultiplexage

dispersif d'une jonction-Y asymétrique afin de séparer deux longueurs d'onde différentes. Un démultiplexeur sur substrat de verre a été proposé par Bucci *et al.* en 2007, permettant une isolation d'environ 15 dB entre des signaux à 980 et à 1550 nm [104]. L'adaptation d'une telle fonction pour une séparation symétrique à la longueur d'onde de la sonde λ_s et une séparation asymétrique à celle du laser d'excitation λ_e permettrait alors une excitation de l'analyte devant un seul bras de la jonction-Y. Disposant d'un seul guide d'accès, cette solution nécessiterait un multiplexeur externe afin de joindre les deux faisceaux préalablement.

Une manière de s'affranchir du besoin d'un multiplexeur externe est donnée par le dispositif sur la figure 2.17. Grâce à deux guides d'accès, un pour le faisceau de sonde

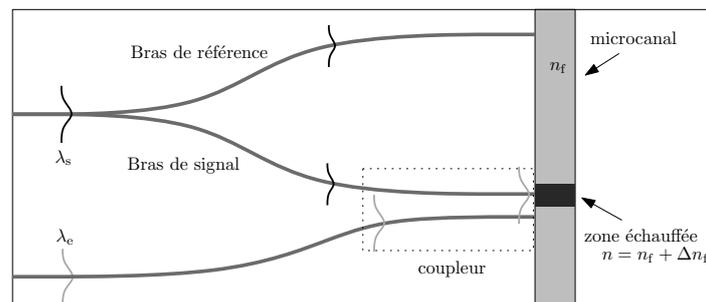


FIGURE 2.17 – Interféromètre de Young avec un coupleur

d'excitation, ce dispositif ne nécessite pas une fonction de multiplexage externe, mais repose sur le principe d'un coupleur. Le comportement du coupleur permet un couplage à la longueur d'onde du laser d'excitation λ_e vers le bras 2, tout en gardant la puissance de la sonde λ_s sur le bras 2 à la sortie de la jonction.

Les bénéfices d'un guidage du faisceau d'excitation dans le substrat sont l'alignement précis entre le faisceau d'excitation et le faisceau de sonde et la compacité du dispositif. Cependant, le comportement des coupleurs et démultiplexeurs est par définition chromatique, c'est-à-dire qu'il dépend de la longueur d'onde et se prête donc moins bien à des mesures larges bandes.

Cette caractéristique étant exploitée pour le bon fonctionnement des deux dispositifs proposés, elle est au détriment de la polyvalence de la méthode car un tel dispositif serait conçu pour une longueur d'onde d'excitation λ_e spécifique.

Excitation par focalisation verticale du laser d'excitation

Une solution moins compacte mais plus maniable et flexible pour une étude du comportement du détecteur s'adosse à la spectrométrie à effet de lentille thermique en configuration transversale, présentée en section 1.4.5, page 31. Elle consiste à mener l'excitation de l'analyte par focalisation verticale du faisceau d'excitation dans le canal microfluidique.

La figure 2.18 montre le schéma du dispositif. Les fonctions d'optique intégrée servent uniquement au guidage du faisceau de sonde, tandis que le faisceau d'excitation est apporté au fluide grâce à un montage d'optique de volume approprié. La zone échauffée suit approxima-

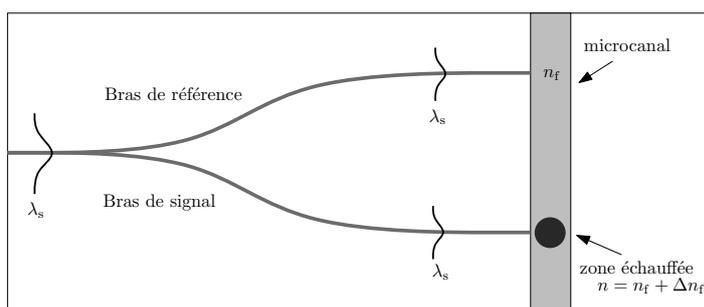


FIGURE 2.18 – Interféromètre de Young, faisceau d'excitation focalisé verticalement dans le canal microfluidique

tivement la forme transversale du faisceau laser et peut donc être considérée comme circulaire. Grâce aux éléments achromatiques disponibles en optique de volume, cette solution permettrait une utilisation d'un laser d'excitation sur une bande spectrale plus large par rapport à un guidage dans le substrat. Bien évidemment, ces atouts de l'optique de volume sont au prix d'un alignement plus laborieux entre le faisceau d'excitation et la zone de sondage ainsi qu'une susceptibilité élevée aux vibrations mécaniques.

Le tableau 2.2 regroupe les différences principales entre les dispositifs à faisceau d'excitation intégré et non-intégré. En plus des critères abordés ci-dessus, un facteur important est la densité d'énergie maximale permise pour le faisceau d'excitation par le dispositif. Lors d'une excitation pulsée, l'énergie apportée au fluide peut atteindre les millijoules [70]. Une telle énergie répartie sur la taille d'un mode de propagation d'un guide monomode résulte dans des milliers de J/cm^2 , ce qui excède de plusieurs ordres de grandeur le seuil d'ablation des verres borosilicates [105, 106]. De ce fait, le guidage du faisceau d'excitation sur le substrat n'est

	intégré	non-intégré
Limitation en densité de puissance	-	+
Dimensionnement : indépendance de λ_e	-	+
Alignement entre les faisceaux de sonde et d'excitation	+	-
Compacité du capteur	+	-
Facilité de la mise en œuvre	-	+

TABLEAU 2.2 – Comparaison des techniques d'excitation d'absorbant

envisageable qu'avec un laser continu. Un montage en optique de volume, d'un autre côté ne nécessite pas une telle focalisation et permet alors de travailler plus loin du seuil d'ablation du substrat.

Bien que plus encombrante et sujette aux vibrations mécaniques, une excitation par focalisation verticale permet une utilisation plus polyvalente du dispositif, que ce soit au niveau de la bande du faisceau d'excitation ou d'une excitation pulsée ou continue. Par la suite, nous allons donc approfondir l'étude d'une excitation verticale du fluide, en commençant avec une simulation de l'impact d'un changement d'indice de réfraction Δn_f du fluide sur le décalage des franges de l'interféromètre.

Simulation d'une excitation par focalisation verticale

Dans ce paragraphe, nous allons simuler le comportement du capteur en réponse à un changement d'indice de réfraction Δn_f devant un des bras de la jonction-Y. Pour ce faire, nous faisons appel aux méthodes numériques, notamment à la *méthode de propagation de faisceau*, implémentée dans le logiciel commercial OptiBPM d'Optiwave. La méthode de propagation de faisceau, en anglais *Beam Propagation Method* (BPM), résout l'équation de Helmholtz¹ pour les ondes harmoniques sous la condition d'une évolution lente de l'enveloppe de l'onde dans la direction de propagation [107].

La figure 2.19(b) montre le schéma de simulation dans le plan xz où une zone circulaire d'indice de réfraction $n = n_f + \Delta n_f = n_f + 4,9 \times 10^{-3}$ d'un rayon de $w_e = 50 \mu\text{m}$ a été introduite dans le canal devant le bras droit de la jonction-Y. À une longueur d'onde $\lambda_s = 980 \text{ nm}$, un $\Delta n_f = 4,9 \times 10^{-3}$ évoque un déphasage $\Delta\varphi \approx \pi$. On peut retrouver ce déphasage sur la figure 2.20 qui montre l'intensité optique à la sortie du guide plan pour les deux cas d'un déphasage égal à 0 et égal à π . Par conséquent, en mesurant les franges d'interférences à la sortie du guide plan et en connaissant la longueur d'onde de la sonde, nous pouvons déduire l'écart d'indice Δn_f induit dans le canal.

1. Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz. Physicien et physiologiste allemand, 1821 – 1894

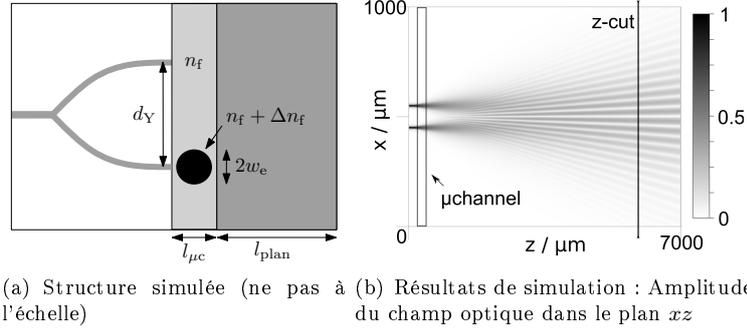


FIGURE 2.19 – Simulation BPM 2D d'un changement d'indice du fluide dans le canal avec les paramètres : $l_{\mu c} = 100 \mu\text{m}$, $n_f = 1,33$, $\Delta n_f = 4,9 \times 10^{-3}$, $l_{\text{plan}} = 6,665 \text{ mm}$, $\lambda_s = 980 \text{ nm}$

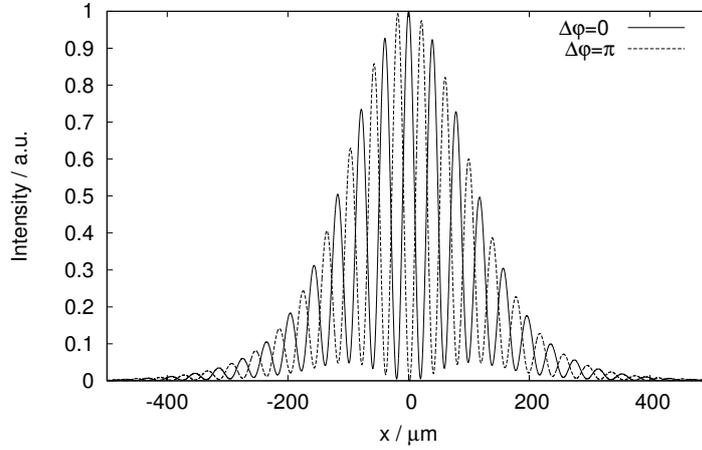


FIGURE 2.20 – Simulation BPM 2D : Intensité du champ optique des franges de sortie : coupe à $z = 6000 \mu\text{m}$ de la figure 2.19(b) pour des valeurs $\Delta\varphi$ différentes

2.4.4 Proposition d'un capteur photothermique intégré sur substrat de verre

Afin de finaliser la conception du capteur, nous récapitulons ici les points clés de cette partie de l'étude. La figure 2.21 montre le schéma du capteur dont la partie optique et microfluidique sont intégrées sur le même substrat de verre. L'analyte dans le fluide absorbe partiellement le faisceau d'excitation qui est focalisé verticalement dans le canal microfluidique, devant le bras gauche de la jonction-Y. Le changement d'indice Δn_f du fluide, crée par l'absorption, est sondé par l'onde issue du bras gauche de la jonction, qui traverse le canal en propagation libre. L'onde du bras droit traverse le canal également, les deux se couplent alors partiellement dans le guide plan de l'autre côté du canal. Ensuite, les ondes se superposent et l'interférogramme ainsi formé peut être détecté à l'aide d'une caméra. Le changement d'indice Δn_f s'exprime donc par un déphasage entre les ondes du bras gauche et droit qui se traduit par un décalage horizontal Δx des franges de l'interférogramme, conforme avec l'équation (2.41). Ce décalage

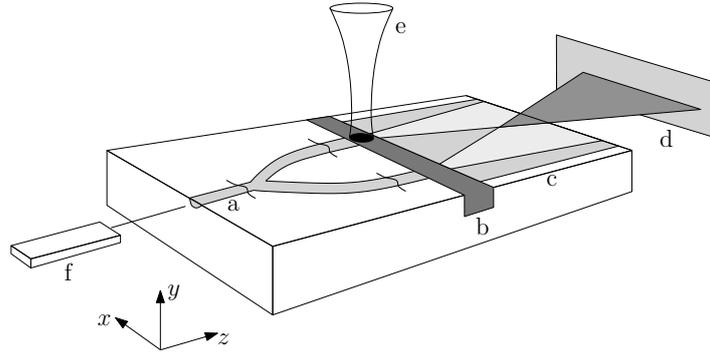


FIGURE 2.21 – Capteur photothermique sur substrat de verre : (a) Guide d'accès avec jonction-Y, (b) Canal microfluidique, (c) Guide plan avec interférogramme, (d) Caméra, (e) Faisceau d'excitation, (f) Laser de sonde

constitue alors la grandeur de mesure, proprement dite, et doit être relié à l'absorptivité α de l'analyte par une théorie appropriée. L'étude de cette relation sera donc le sujet de la partie suivante de ce travail.

2.5 Théorie de la relation entre la concentration en élément absorbant et le signal de l'interféromètre

Dans cette partie de l'étude, nous dérivons la relation entre la grandeur de mesure Δx , le décalage des franges, et l'absorptivité α de l'analyte ainsi que sa concentration c_{abs} . Au centre d'effet photothermique est le changement d'indice de réfraction Δn_f , induit par l'échauffement ΔT dû à l'absorption partielle du faisceau d'excitation.

Le changement d'indice de réfraction Δn_f d'un milieu liquide en réponse à un changement de température ΔT peut être approximé par :

$$\Delta n_f = \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T, \quad (2.48)$$

où $\partial n / \partial T$ est le coefficient thermo-optique du matériau qui dépend lui même de la température. Le changement de température étant induit par une source de chaleur $\dot{q}(\mathbf{r}, t)$, son évolution spatiale et temporelle est décrite par l'équation de la chaleur :

$$\rho c_p \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(\mathbf{r}, t)] = \dot{q}(\mathbf{r}, t) + k_{\text{th}} \nabla^2 [\Delta T(\mathbf{r}, t)], \quad (2.49)$$

avec

- ρ densité massique, g/m^3
- c_p capacité thermique massique isobare, $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$
- k_{th} conductivité thermique, $\text{W}/(\text{K} \cdot \text{m})$.

L'unité du terme source est une puissance volumique, exprimée en W/m^3 et constituant un

champ scalaire. L'équation de la chaleur est une équation aux dérivées partielles paraboliques. Pour le cas homogène, une solution analytique peut être trouvée par la méthode de séparation des variables. En présence d'un terme source, une solution analytique peut être obtenue à l'aide des fonctions de Green [108]. Naturellement, la solution dépendra à la fois de la solution élémentaire (cas homogène) et du terme source. Nous allons donc nous intéresser à établir une expression pour ce dernier.

Dans le cas de la lentille thermique, l'énergie est apportée au matériau par un faisceau laser d'excitation qui crée de la chaleur dans le fluide. Afin de trouver une expression pour le terme source, il nous faut donc relier les caractéristiques du faisceau laser à la chaleur ainsi apportée au fluide.

2.5.1 Modélisation de l'absorption

Le phénomène physique reliant l'énergie du faisceau laser à la chaleur ainsi créée dans le fluide est l'absorption.

Modélisation de l'interaction photons – absorbant

Afin de modéliser l'absorption de photons dans un matériau, nous nous rendons à l'échelle atomique. Celle-ci nous permet une description détaillée de l'interaction entre photons et absorbant.

Nous considérons d'abord une densité volumique N_p de photons, infiniment étendue dans l'espace, se déplaçant à une vitesse c_n suivant l'axe z . La densité surfacique de photons, traversant une coupe $z = z_0$ par unité de temps, s'écrit :

$$\phi = N_p c_n \quad (2.50)$$

et s'appelle le flux de photons avec l'unité $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$.

Nous plaçons maintenant un atome absorbant à l'endroit $z = z_0$. Le pouvoir d'absorption d'un photon par cet atome dépendra de la sensibilité de la transition d'absorption de l'atome à la longueur d'onde λ des photons incidents. Il s'exprime à travers une section efficace $\sigma(\nu)$, où ν est la fréquence, qui, avec le flux de photons, donne la densité de probabilité w_i en s^{-1} pour un événement d'absorption i :

$$w_i = \phi \sigma(\nu). \quad (2.51)$$

Ensuite, nous remplaçons l'atome par une densité volumique d'atomes N_t contenue dans une couche fine entre z_0 et $z_0 + dz$, de sorte que le flux de photons incident sur cette couche ne change guère à cause de l'absorption dans cet intervalle : $\phi(z_0) \approx \phi(z_0 + dz)$. Pour décrire l'équilibre entre les états excités et non excités, nous allons d'abord faire quelques hypothèses sur le système à étudier. Nous considérons un absorbant saturable, système à deux niveaux, sans émission spontanée. La désexcitation se fait uniquement par la voie non-radiative, c'est à dire en produisant de la chaleur. Un schéma d'un tel système est donné sur la figure 2.22, où

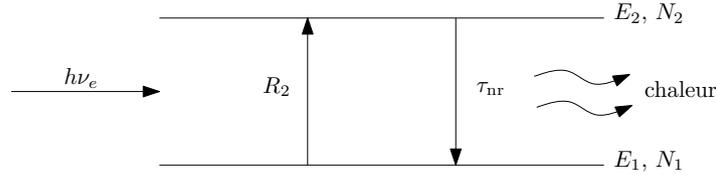


FIGURE 2.22 – Système à deux niveaux sans émission radiative

- E_1 est le niveau énergétique dans l'état fondamental ;
- E_2 est le niveau énergétique dans l'état excité ;
- N_1 est la densité d'atomes dans l'état fondamental, cm^{-3} ;
- N_2 est la densité d'atomes dans l'état excité, cm^{-3} ;
- R_2 est le taux d'excitation du niveau 2, $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$;
- τ_{nr} est le temps de vie du niveau 2, s ; et
- ν_e est la fréquence de la radiation d'excitation.

La dynamique des événements d'excitation et de désexcitation est décrite par les équations de population, chaque équation représentant un état d'atome :

$$\frac{dN_2}{dt} = R_2 - \frac{N_2}{\tau_{\text{nr}}}, \quad (2.52)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -R_2 + \frac{N_2}{\tau_{\text{nr}}}. \quad (2.53)$$

Le taux d'excitation R_2 dépend du nombre d'atomes disponibles dans l'état fondamental N_1 et de la densité de probabilité d'absorption w_i . De plus, nous considérons la dépendance fréquentielle de $\sigma(\nu)$ comme implicite :

$$R_2 = N_1 w_i = N_1 \phi \sigma. \quad (2.54)$$

Excitation continue Une analyse de l'état stationnaire du système peut être menée quand le changement du flux ϕ est lent devant le temps de vie τ_{nr} du niveau 2. Dans ce cas $dN_{1,2}/dt = 0$ et l'équation (2.53) devient :

$$0 = N_1 \phi \sigma - (N_t - N_1)/\tau_{\text{nr}} \Rightarrow \frac{N_1}{N_t} = \frac{1}{1 + \phi \sigma \tau_{\text{nr}}}, \quad (2.55)$$

où $N_t = N_1 + N_2$ est le nombre d'états totaux. Il convient de définir un flux de saturation ϕ_{sat} tel que $N_1/N_t = 1/2$, pour exprimer l'équation précédente sous la forme :

$$\frac{N_1}{N_t} = \frac{1}{1 + \phi/\phi_{\text{sat}}}, \quad (2.56)$$

avec

$$\phi_{\text{sat}} = 1/(\sigma \tau_{\text{nr}}). \quad (2.57)$$

Excitation impulsionnelle Dans le cas d'une excitation impulsionnelle ϕ_p , l'évolution temporelle du flux de photons est considérée comme instantanée devant le temps caractéristique du système τ_{nr} . Par conséquent, il est opportun de représenter l'impulsion uniquement par son énergie ou sa fluence, en nombre de photons par surface, m^{-2} , que l'on obtient en intégrant le flux de photons sur le temps d'une impulsion τ_p :

$$\int_0^{\tau_p} \phi_p(t) dt = \mathcal{F}. \quad (2.58)$$

On peut ramener cette grandeur à la fluence de saturation $\mathcal{F}_{sat} = \phi_{sat}\tau_{nr} = 1/\sigma$ pour écrire l'équation (2.56) sous la forme :

$$\frac{N_1}{N_t} = \frac{1}{1 + \mathcal{F}/\mathcal{F}_{sat}}. \quad (2.59)$$

Le pouvoir d'un système d'absorber un photon dépend de la densité d'atomes disponible dans l'état fondamental N_1 . Quand l'excitation du système est importante devant la fluence de saturation $\mathcal{F} \gg \mathcal{F}_{sat}$, le coefficient d'absorption α devient fonction de N_1 . Il s'écrit :

$$\alpha(N_1) = \sigma N_1 = \frac{\sigma N_t}{1 + \mathcal{F}/\mathcal{F}_{sat}}. \quad (2.60)$$

Pour le cas $\mathcal{F} \ll \mathcal{F}_{sat} \Rightarrow N_1 \approx N_t$, le coefficient d'absorption α peut être approximé par :

$$\alpha(N_1) \approx \sigma N_t. \quad (2.61)$$

Modélisation de la propagation de l'onde sous l'effet de l'absorption

En section 1.4.2, nous avons discuté la loi de Beer-Lambert, décrivant la décroissance d'une onde électromagnétique sous l'effet de l'absorption. En effet, nous distinguons les cas d'absorption faible et forte. La classification de ces derniers dépend du rapport entre la longueur caractéristique d'interaction l_i et l'absorptivité α . Dans le cas de forte absorption $\alpha l_i \gg 1$, l'onde disparaît rapidement sur une échelle de l_i .

Dans le cas de faible absorption $\alpha l_i \ll 1$, la loi de Beer-Lambert peut être approximée par un développement limité d'ordre 1 :

$$\phi(z) = (1 - \alpha z)\phi_0, \quad (2.62)$$

où ϕ_0 est le flux à l'entrée du système. Le nombre de photons absorbés par unité de longueur est proportionnel à $d\phi/dz = -\alpha\phi_0$. Il est donc constant en direction du flux.

2.5.2 Modèle de la distribution de température : cas de faible absorption, non-saturation et excitation impulsionnelle

Afin de modéliser le changement de température dans le fluide suite à l'absorption du faisceau d'excitation, nous nous intéressons à la distribution spatiale du faisceau d'excitation.

Le faisceau laser peut être approximé par un faisceau gaussien dont la largeur est considérée comme constante. Autrement dit, la portée de Rayleigh z_0 du faisceau est grande devant la taille du mode de la sonde $z_0 \gg 2w_s$. Par conséquent, en proximité du waist du faisceau d'excitation, la distribution spatiale dépend uniquement du rayon r . Avec l'énergie totale d'une impulsion de laser E_0 , la densité d'énergie surfacique s'écrit :

$$F(r) = \frac{2E_0}{\pi w_e^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w_e^2}\right), \quad (2.63)$$

où w_e est le waist du faisceau d'excitation.

La chaleur volumique q_v créée suite à l'absorption suit la distribution spatiale du faisceau laser et dépend linéairement de l'absorptivité du milieu α sous l'hypothèse de faible absorption et en négligeant l'absorption à plusieurs photons [109] :

$$\begin{aligned} q_v(r) &= \alpha F(r) \\ &= \frac{2\alpha E_0}{\pi w_e^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w_e^2}\right). \end{aligned} \quad (2.64)$$

En connaissant l'expression pour le terme source $q_v(r)$ et la fonction de Green pour des sources de symétrie cylindrique, cf. page 149, nous trouvons l'expression suivante pour le changement de température induit par le faisceau d'excitation [109] :

$$\Delta T(r,t) = \frac{2\alpha E_0}{\pi \rho c_p w_e^2 (1 + 2t/t_c)} \exp\left(-\frac{r^2}{w_e^2} \frac{2}{1 + 2t/t_c}\right), \quad (2.65)$$

avec le temps caractéristique

$$t_c = w_e^2 \rho c_p / 4k_{th}. \quad (2.66)$$

2.5.3 Déphasage de la sonde dans la zone échauffée

Lors de la modélisation de l'interaction entre le faisceau de sonde et la zone échauffée, nous distinguons deux cas. Suivant les paramètres de l'expérience, la taille du faisceau d'excitation peut être considérée soit comme grande, soit petite devant la largeur $l_{\mu c}$ du canal microfluidique. Nous considérons ici ce dernier cas qui a lieu, par exemple, lorsque le faisceau d'excitation est focalisé.

Pour établir une relation entre la concentration de l'espèce à détecter et le décalage des franges d'interférence, nous nous intéressons au déphasage entre les deux faisceaux de sonde. Lorsque l'un traverse la zone échauffée en direction z , un déphasage relatif est accumulé tel que :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_s} \frac{\partial n}{\partial T} \int_{-l_{\mu c}/2}^{+l_{\mu c}/2} \Delta T(x,z,t) dz, \quad (2.67)$$

où $r^2 = x^2 + z^2$. Nous injectons l'équation (2.65) dans l'équation (2.67). Ensuite, nous effectuons l'intégration entre $\pm\infty$ en considérant que $(l_{\text{pic}}/2)^2 \gg w_e^2$. De plus, si l'on observe le système uniquement dans un instant $t \ll t_c$, on peut négliger la dépendance temporelle :

$$\Delta\varphi = \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\sqrt{8\pi} E_0 \alpha}{\lambda_s \rho c_p w_e} \exp\left(-2 \frac{x^2}{w_e^2}\right). \quad (2.68)$$

Enfin, le terme exponentiel peut être considéré comme unité tant que le waist du faisceau de sonde est plus petit que celui du faisceau d'excitation ($w_s/w_e \ll 1$). Dans ce cas, nous trouvons une relation linéaire entre le déphasage $\Delta\varphi$, l'énergie de l'impulsion E_0 et la concentration c_{abs} de la molécule selon :

$$\Delta\varphi = \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\sqrt{8\pi} E_0 \varepsilon c_{\text{abs}}}{\lambda_s \rho c_p w_e}, \quad (2.69)$$

où $\alpha = \varepsilon c_{\text{abs}}$ et ε est l'absorptivité molaire de l'absorbant.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé l'étude et la conception d'un capteur photothermique miniaturisé. Après avoir présenté la théorie du guidage des ondes électromagnétiques, nous avons identifié l'interféromètre de Young en tant qu'outil adapté à la mesure du changement d'indice de réfraction dans un canal microfluidique. Ensuite, nous avons comparé deux méthodes d'interaction entre le fluide et le mode le sondant ; notamment celle par onde évanescente et celle par propagation libre. Au prix des pertes de couplage plus élevées, nous avons choisi cette dernière grâce à sa robustesse, sa polyvalence et sa linéarité plus importante. Ensuite, nous avons abordé la question de l'excitation du fluide par le faisceau d'excitation. Il est en effet possible de guider ce dernier sur le substrat de verre et de l'amener au canal de façon contrôlée par des guides d'onde ; cela étant, le laser d'excitation présente des densités d'énergie élevées. En conséquent, le guidage des impulsions sur le substrat pénaliserait la méthode suite à l'imposition d'énergies maximales trop faibles. Finalement, nous avons pu mettre en évidence une relation analytique entre la concentration de l'absorbant, l'énergie du laser d'excitation et le déphasage de l'interférogramme. Sous l'hypothèse de faible absorption, celle-ci est en effet de nature linéaire.

Chapitre 3

Réalisation d'un capteur photothermique sur verre

Sommaire

3.1	Introduction	75
3.2	L'échange d'ions dans le verre BF33 de SCHOTT	76
3.2.1	Théorie de l'échange d'ions	76
3.2.2	Choix de la technologie d'échange d'ions	81
3.2.3	Extraction des paramètres d'échange	81
3.3	Réalisation et caractérisation d'un guide monomode à 980 nm dans le verre BF33	87
3.3.1	Dimensionnement d'un guide d'onde canal monomode à 980 nm	87
3.3.2	Les étapes technologiques	90
3.3.3	Caractérisation	92
3.4	Réalisation du capteur	95
3.4.1	Présentation des masques lithographiques	95
3.4.2	Simulation de l'interaction interféromètre-canal microfluidique	96
3.4.3	Enterrage des guides d'onde	98
3.4.4	Réalisation de la structure microfluidique	102
3.4.5	L'influence du recuit sur la modicité des jonctions-Y	104
3.4.6	Caractérisation des jonctions-Y	104
3.5	Conclusion	109

3.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons la réalisation d'un capteur photothermique miniaturisé sur substrat de verre. Le guidage optique étant réalisé par échange d'ions, nous nous permet-

tons de commencer ce chapitre par un rappel des principes physiques de ce dernier. Ensuite, nous étudions l'échange argent/sodium dans le substrat de verre BF33 et appliquons les résultats obtenus pour mettre au point une procédure visant la réalisation d'un guide monomode à la longueur d'onde $\lambda = 980$ nm. La caractérisation de ce dernier nous permet par la suite de mener une étude sur la profondeur optimale d'enterrage de l'interféromètre décrit. Enfin, nous présentons deux méthodes de fabrication des canaux microfluidiques et concluons le chapitre par la comparaison des interféromètres que nous avons fabriqués.

3.2 L'échange d'ions dans le verre BF33 de SCHOTT

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation de l'échange d'ions argent Ag^+ / sodium Na^+ dans un verre borosilicate, notamment le verre BF33 du fabricant SCHOTT. Notre but est la détermination des coefficients de diffusion des ions argent et sodium lors d'un échange autour d'une température de 350°C . La connaissance de ces paramètres nous permettra par la suite de modéliser cet échange par des outils numériques.

3.2.1 Théorie de l'échange d'ions

Dans le cadre de l'optique intégrée sur verre, le but de l'échange d'ions est d'obtenir une modification locale de l'indice de réfraction du verre. D'abord, nous mettons donc en évidence la relation entre la composition du verre et son indice de réfraction. Dans un deuxième temps, nous décrivons la théorie de ce qu'on appelle communément *échange d'ions dans le verre*, qui est en fait composée non seulement d'un échange, ayant lieu à la surface du verre, mais aussi d'une diffusion à l'intérieur de ce dernier.

La relation entre l'indice de réfraction du verre et sa composition

Nous commençons notre considération avec une expression phénoménologique de l'indice de réfraction n_D d'un verre silicate en fonction de son contenu en espèces métalliques et métalloïdes, décrites par l'indice m . Cette équation est motivée par l'observation que le changement d'indice de réfraction Δn d'un verre silicate est, dans une certaine gamme, linéairement dépendant de la quantité en espèces présente dans sa matrice. D'après Higgins [110], nous écrivons :

$$n_D = 1 + \frac{1}{V_0} \sum_m a_m N_m, \quad (3.1)$$

où a_m est une constante propre à l'espèce de numéro m , N_m est sa quantité, normalisée par la quantité d'atomes oxygènes et V_0 est le volume du verre, aussi normalisé par la quantité d'atomes oxygènes. Les constantes a_m sont obtenues expérimentalement et définies par rapport à l'indice de réfraction du verre n_D à une longueur d'onde de 589,29 nm, le milieu du doublet

de sodium.¹

L'échange ayant été introduit en section 1.5.3, nous explicitons les concentrations des ions A^+ et B^+ dans la composition du verre comme suit :

$$n_D = 1 + \frac{1}{V_0} \left(\sum_{m'} a_{m'} N_{m'} + a_A N_A + a_B N_B \right). \quad (3.2)$$

De plus, nous supposons que le volume du verre V_0 n'est pas altéré lors de l'échange. Un changement des quantités des ions A^+ et B^+ a donc l'effet suivant sur le changement d'indice Δn du verre :

$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{\partial n_D}{\partial N_A} \Delta N_A + \frac{\partial n_D}{\partial N_B} \Delta N_B \\ &= \frac{1}{V_0} (a_B - a_A) c N_A, \end{aligned} \quad (3.3)$$

où nous avons introduit la condition de neutralité du verre $\Delta N_A + \Delta N_B = 0$ ainsi que la concentration des ions B^+ normalisée $c = \Delta N_B / N_A$. Le changement d'indice maximale Δn_{\max} a lieu pour $c = 1$ et s'écrit :

$$\Delta n_{\max} = (a_B - a_A) \frac{N_A}{V_0}. \quad (3.4)$$

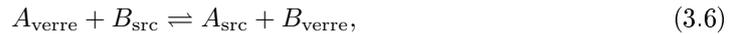
En supposant de plus, que la matrice définie par les formateurs de réseau n'est pas modifiée lors de l'échange et, par conséquent, les sites des ions A^+ ne changent pas lors de l'échange, la concentration normalisée c peut être écrite comme fonction de l'espace $c = f(x, y, z)$. Dans ce cas, l'indice de réfraction du verre échangé s'exprime sous la forme :

$$n(x, y, z) = n_{\text{sub}} + c(x, y, z) \Delta n_{\max}, \quad (3.5)$$

où n_{sub} est l'indice du substrat de verre avant l'échange.

Modèle d'échange à la surface du verre

En supposant que seul un couple ionique participe à l'échange à la surface du verre, nous pouvons écrire un équilibre chimique entre la source des ions et le verre selon :



décrivant un état thermodynamique optimal autour duquel un certain mouvement des espèces peut avoir lieu. Une fois que l'équilibre est atteint, un flux net d'une espèce est impossible. La

1. Nous explicitons la nature dispersive du verre ici uniquement parce que les constantes a_m sont définies à cette longueur d'onde selon [110]. Par la suite, la dépendance de l'indice de réfraction de la longueur d'onde sera considérée comme implicite.

réaction peut donc être décrite par la loi d'action de masse :

$$K = \frac{c_A^{\text{src}} \cdot c_B^{\text{verre}}}{c_A^{\text{verre}} \cdot c_B^{\text{src}}}, \quad (3.7)$$

qui décrit l'équilibre des espèces A^+ et B^+ des deux côtés de la surface du verre en fonction de leurs concentrations respectives. La constante d'équilibre K , quant à elle, dépend uniquement de la nature des espèces impliquées et de la température; elle ne fait aucune supposition sur la cinétique de la réaction [111].

Lors de l'échange d'ions, il est donc possible d'influencer le changement d'indice à la surface du verre Δn_{surf} en modifiant la concentration c_B^{src} des ions B^+ dans le bain de sel fondu. La relation entre ces deux paramètres est déterminée par la constante d'équilibre thermodynamique K et constitue une caractéristique importante de l'échange qui sera explicitée par la suite.

En supposant que la totalité des ions A^+ sortant du verre est remplacée par des ions B^+ et que les concentrations c_A^{src} et c_B^{src} sont constantes, nous écrivons :

$$c_A^{\text{verre}}(t) + c_B^{\text{verre}}(t) = c_A^{\text{verre}}(0). \quad (3.8)$$

De plus, la fraction molaire des ions B^+ dans le bain s'exprime sous la forme :

$$x_B = \frac{c_B^{\text{src}}}{c_B^{\text{src}} + c_A^{\text{src}}}. \quad (3.9)$$

Par conséquent, nous pouvons écrire une concentration normalisée des ions B^+ à l'intérieur de la surface du verre selon :

$$c_{\text{surf}} = \frac{c_B^{\text{verre}}}{c_A^{\text{verre}}(t=0)}. \quad (3.10)$$

Avec les deux équations précédentes, l'équation (3.7) devient alors :

$$c_{\text{surf}} = \frac{K x_B}{1 + x_B(K - 1)}. \quad (3.11)$$

Nous supposons de plus que l'instauration de l'équilibre à la surface est rapide devant la diffusion des ions B^+ vers l'intérieur du verre et que cette dernière ne perturbe pas l'équilibre thermodynamique. Cette hypothèse nous permet la description séparée des deux phénomènes et facilite considérablement l'analyse. Cependant, Gato *et al.* [112] ont observé une dépendance temporelle de l'instauration de l'équilibre qui est à prendre en compte surtout pour des échanges de courte durée. La figure 3.1 montre la concentration normalisée c_{surf} des ions B^+ à l'intérieur de la surface du verre pour des valeurs de K différentes. Nous en déduisons qu'il est toujours possible de remplacer la totalité des ions A^+ à la surface du verre pour une concentration normalisée du sel $x_B = 1$. Cependant, suivant le paramètre K , la quasi-saturation du verre en ions B^+ est atteinte plus ou moins rapidement.

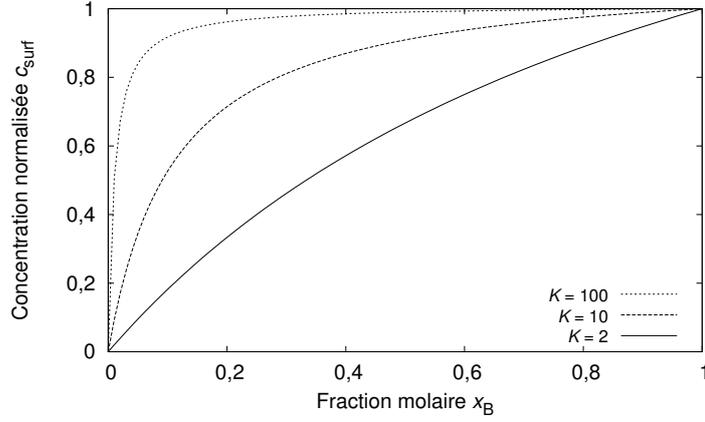


FIGURE 3.1 – Concentration normalisée des ions B^+ à la surface du verre en fonction de la fraction molaire du bain x_B pour plusieurs constantes d'équilibre K

Diffusion et transport lors de l'échange

Notre but est maintenant de dériver une expression pour l'évolution de la concentration des ions B^+ dans le verre en fonction des diffusivités des ions participant à l'échange.¹

L'échange provoque un gradient de concentration des ions A^+ vers la surface et des ions B^+ vers l'intérieur du verre. Les flux de diffusion respectifs $\mathbf{J}_A^{\text{diff}}$ et $\mathbf{J}_B^{\text{diff}}$ sont donnés par la première loi de Fick² :

$$\mathbf{J}_A^{\text{diff}} = -D_A \nabla c_A, \quad (3.12)$$

$$\mathbf{J}_B^{\text{diff}} = -D_B \nabla c_B, \quad (3.13)$$

où $D_{A,B}$ sont les coefficients de diffusion des espèces A^+ et B^+ . Quand les diffusivités $D_{A,B}$ ne sont pas identiques, un type d'ion se déplacera plus rapidement que l'autre, créant localement des zones de charge d'espace. Cela entraîne un champ électrique interne \mathbf{E}_{int} entre les ions A^+ et B^+ qui va perturber la diffusion en accélérant les ions lents au détriment des ions plus rapides.

Si l'on ajoute dans ce modèle un champ électrique externe \mathbf{E}_{ext} , par exemple pour enterrer un guide, nous pouvons exprimer les flux de transport $\mathbf{J}_A^{\text{cond}}$ et $\mathbf{J}_B^{\text{cond}}$ comme suit :

$$\mathbf{J}_A^{\text{cond}} = \mu_A c_A \mathbf{E}_{\text{tot}}, \quad (3.14)$$

$$\mathbf{J}_B^{\text{cond}} = \mu_B c_B \mathbf{E}_{\text{tot}}, \quad (3.15)$$

avec $\mathbf{E}_{\text{tot}} = \mathbf{E}_{\text{int}} + \mathbf{E}_{\text{ext}}$. Les mobilités ioniques $\mu_{A,B}$, quant à elles, sont reliées à la diffusivité

1. Puisque nous ne considérons que l'intérieur du verre par la suite, nous modifions les notations pour les concentrations des ions selon $c_{A,B} := c_{A,B}^{\text{verre}}$.

2. Adolf Eugen Fick. Physiologiste allemand, 1829 – 1901

ionique par la relation de Nernst-Einstein¹ selon :

$$D_{A,B} = H \frac{k_B T}{q} \mu_{A,B}, \quad (3.16)$$

où H est un coefficient de correction, introduit en 1955 par Haven [113], k_B la constante de Boltzmann, T la température de l'échange et q la charge électrique. Le flux total des ions A^+ et B^+ s'écrit donc respectivement :

$$\mathbf{J}_A = \mathbf{J}_A^{\text{cond}} + \mathbf{J}_A^{\text{diff}}, \quad (3.17)$$

$$\mathbf{J}_B = \mathbf{J}_B^{\text{cond}} + \mathbf{J}_B^{\text{diff}}. \quad (3.18)$$

Le flux total des ions rentrant et sortant du verre est donné par la somme des flux \mathbf{J}_A et \mathbf{J}_B . En absence d'un champ externe, ce flux est égal à zéro. Cela nous donne accès au champ électrique interne :

$$\mathbf{E}_{\text{int}} = \frac{(D_B - D_A) \nabla c}{\mu_A + c(\mu_B - \mu_A)}, \quad (3.19)$$

où $c = c_B / (c_A + c_B)$ est la concentration normalisée des ions B^+ . La dépendance spatiale de c est considérée comme implicite.

La deuxième loi de Fick nous permet de relier la variation temporelle de la concentration c_B au gradient du flux des ions B^+ :

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_B. \quad (3.20)$$

Afin de remplacer \mathbf{J}_B dans l'équation précédente, nous réarrangeons l'équation (3.19) à l'aide de l'équation (3.18) :

$$\mathbf{J}_B = \frac{c(D_B \mu_A - D_A \mu_B) - D_B \mu_A}{\mu_A + c(\mu_B - \mu_A)} \nabla c + \mu_B c \mathbf{E}_{\text{ext}}, \quad (3.21)$$

pour ensuite trouver :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\tilde{D}(c) \nabla c - \mu_B c \mathbf{E}_{\text{ext}} \right), \quad (3.22)$$

avec le coefficient d'interdiffusion

$$\tilde{D}(c) = \frac{D_B}{1 - \alpha_{\text{St}} c}, \quad (3.23)$$

où $\alpha_{\text{St}} = 1 - D_B/D_A$ est appelé le coefficient de Stewart.

Si $\alpha_{\text{St}} \approx 0$ ou la source d'ions est très diluée, le coefficient d'interdiffusion se simplifie selon

1. Walther Nernst. Physicien et chimiste allemand, 1864–1941. Albert Einstein. Physicien d'origine allemande, 1879–1955

$\tilde{D} \approx D_B$. Dans ce cas, la solution de l'équation (3.22) s'écrit pour le cas unidimensionnel :

$$c(x,t) = c_{\text{surf}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}}\right), \quad (3.24)$$

où $\operatorname{erfc}(\cdot)$ dénote la fonction erreur complémentaire.

Un phénomène négligé jusqu'à ici est le fait que les diffusivités D d'une espèce ionique dans le verre peuvent changer suite à la présence d'une autre. Cet effet étant le plus prononcé dans des cristaux et des verres dopés d'ions alcalins, est connu sous le nom de *l'effet d'alcalin mixte* [114]. Une possibilité de prendre en compte ce phénomène dans le modèle d'interdiffusion a été proposée par Lupascu *et al.* [115], en exprimant les diffusivités des ions A^+ et B^+ en fonction de la concentration normalisée c selon :

$$D_A(c) = D_{A1} e^{[A(1-c)^2]}, \quad (3.25)$$

$$D_B(c) = D_{B0} e^{Bc^2}, \quad (3.26)$$

où D_{A1} et D_{B0} sont respectivement les diffusivités des ions A^+ et B^+ en absence de l'autre espèce. Les équations précédentes peuvent donc être substituées dans l'équation (3.22) afin de tenir compte de l'effet d'alcalin mixte.

3.2.2 Choix de la technologie d'échange d'ions

Nous avons choisi un échange du type Ag^+/Na^+ , où l'argent constitue l'ion dopant B^+ et le sodium l'ion hôte A^+ . L'échange entraîne peu de contraintes et se caractérise, par rapport au thallium, cf. tableau 1.2, par sa non-toxicité.

Le verre BF33 consiste en 3,5% (poids) d'oxyde de sodium Na_2O , dont les ions Na^+ s'échangent avec les ions Ag^+ . L'argent est fourni sous la forme du sel nitrate d'argent AgNO_3 . La fraction molaire du bain de sel en argent x_B peut être modifiée en le mélangeant avec du nitrate de sodium NaNO_3 . Puisque les paramètres de diffusion dépendent de la température, il est important de choisir une température d'échange convenable et de la maintenir le plus possible constante lors des différents échanges. Le verre étant stable jusqu'à une température relativement élevée $T_g = 525^\circ\text{C}$, le facteur limitant est la décomposition des sels qui intervient à partir de la température d'ébullition $T_{\text{ébul}}(\text{AgNO}_3) = 444^\circ\text{C}$ et $T_{\text{ébul}}(\text{NaNO}_3) = 380^\circ\text{C}$. En gardant une certaine marge de sécurité, nous avons choisi une température $T_{\text{éch}} = 353^\circ\text{C}$ pour les échanges menés au cours de ces travaux.

3.2.3 Extraction des paramètres d'échange

Comme mentionné précédemment, l'échange d'ions dans le verre peut être caractérisé à travers un certain nombre de paramètres expérimentaux, notamment la constante d'équilibre K , les diffusivités D_{A1} et D_{B0} , les coefficients d'effet d'alcalin mixte A, B et l'indice de réfraction maximal Δn_{max} , atteignable pour $x_B = 1$.

Grâce au modèle d'échange d'ions établi ci-dessus, la connaissance de ces paramètres nous permet l'estimation du comportement des guides échangés, constituant donc un outil intéressant pour le dimensionnement d'un dispositif d'optique intégrée sur verre.

Au centre de l'extraction des paramètres est le fait qu'il est possible de remonter au profil d'indice de réfraction vertical $n(x)$ d'un guide plan multimode à partir des indices effectifs $n_{\text{eff},m}$ de l'ensemble de ses modes verticaux m . Les paramètres de diffusion peuvent ensuite être obtenus en lissant le profil $n(x)$ avec l'équation de diffusion (3.22) en utilisant l'équation (3.5).

Les outils pour l'extraction des paramètres d'échange

Les indices effectifs $n_{\text{eff},m}$ des modes d'un guide plan peuvent être mesurés grâce à la technique de *spectroscopie des lignes noires* [116].¹ Le principe de mesure est montré sur la figure 3.2. Un faisceau incident sur un prisme est partiellement couplé à travers un contact

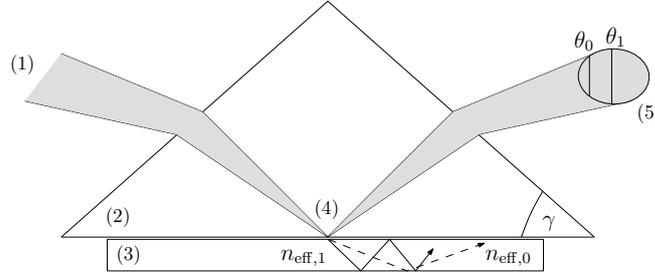


FIGURE 3.2 – Principe de mesure de la spectroscopie des lignes noires : (1) Faisceau lumineux incident, (2) Prisme, (3) Guide plan, (4) Contact optique, (5) Observation des lignes noires sous les angles θ_m , avec $m = 0,1,2\dots$

optique dans un guide plan. À chaque mode propre du guide plan peut être associé un angle θ_m sous lequel le mode peut être excité par la lumière incidente sur la surface du guide plan. Par conséquent, en observant le faisceau lumineux sortant du prisme, nous apercevons des lignes noires correspondantes au modes excités. En mesurant les angles des lignes noires par rapport à la normale de la face de sortie du prisme et en connaissant l'angle γ , les valeurs des indices effectifs $n_{\text{eff},m}$ peuvent être déduites.

L'incertitude sur les indices effectifs a été évaluée analytiquement en fonction de la précision sur la mesure des caractéristiques du prisme ainsi que sur la mesure des angles des lignes noires ; elle ne prend pas en compte la répétabilité de l'échange d'ions et a été évaluée comme $\delta n_{\text{eff}} = 6 \times 10^{-5}$.

À partir des indices effectifs $n_{\text{eff},m}$, la méthode inverse Wentzel-Kramers-Brillouin (IWKB) permet ensuite la reconstruction du profil d'indice spatial $n(x)$, crée lors de l'échange [117]. La méthode IWKB nécessite au moins quatre points différents pour donner des résultats cohérents physiquement. Cependant, un nombre de modes plus élevé permet d'augmenter la résolution du profil d'indice $n(x)$.

1. Spectroscopie des lignes noires, aussi connu sous le nom anglais *m-line spectroscopy*

L'incertitude sur les indices effectifs δn_{eff} mesurés en spectroscopie des lignes noires se propage à travers la méthode IWKB sur le profil d'indice $n(x)$ et contribue par conséquent à une incertitude sur l'indice de réfraction δn_{iwkb} et la position associée δx_{iwkb} . Nous avons évalué ces incertitudes en modifiant aléatoirement les indices effectifs d'une mesure connue afin d'observer l'influence sur le résultat de la méthode IWKB. Pour des profils tels que mesurés lors de cette série d'échange, nous avons trouvé :

$$\delta n_{\text{eff}} = 6 \times 10^{-5} \rightarrow \begin{cases} \delta n_{\text{iwkb}} = 3 \times 10^{-4} \\ \delta x_{\text{iwkb}} = 0,3 \mu\text{m} \end{cases} \quad (3.27)$$

Néanmoins, il faut noter que les relations entre les erreurs sur les indices effectifs et le profil IWKB dépendent de la forme du profil d'échange et ne sont donc pas universelles.

Résultats de mesure et lissage

Le lissage avec le modèle de diffusion est effectué en s'appuyant sur l'écart d'indice $\Delta n(x) = n_{\text{eff}}(x) - n_{\text{sub}}$. Ainsi, il nous faut choisir une valeur pour l'indice du substrat n_{sub} afin d'effectuer le lissage. En spectroscopie des lignes noires, nous avons mesuré un indice $n_{\text{sub}} = 1,4706 \pm 10^{-4}$ à une longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Cependant, à cette longueur d'onde, le fabricant SCHOTT indique une valeur $n_{\text{sub}} = 1,4699$. L'écart étant plus grand que la précision de mesure de la spectroscopie des lignes noires, nous l'attribuons à une erreur systématique de notre banc de mesure. Par conséquent, lors du lissage, l'erreur s'annule si nous choisissons la valeur d'indice mesurée sous les mêmes conditions que les mesures des indices effectifs.

Pour la caractérisation de l'échange argent/sodium dans le verre BF33, nous avons mené en total six échanges différents. La variation de la concentration x_{B} est importante pour pouvoir obtenir la constante d'équilibre K . Pour les échanges effectués, le temps $t_{\text{éch}}$, la concentration normalisée x_{B} et le nombre de modes verticaux obtenus à une longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$ sont récapitulés dans le tableau 3.1. Comme précisé dans la section 1.5.3, le changement d'indice à la surface du verre ne dépend pas du temps d'échange, mais uniquement de la concentration du bain x_{B} et du type de verre. Il nous est donc possible de varier le temps d'échange entre les différents échantillons afin d'obtenir un nombre de modes convenable pour la mesure des lignes noires.

$x_{\text{B}}/\%$	$t_{\text{éch}}/\text{h}$	#modes
100	4	7
80	4	6
60	24	15
40	16	9
20	16	8
4	20	4

TABLEAU 3.1 – Résumé des échantillons pour la caractérisation par spectroscopie des lignes noires

La figure 3.3 montre les résultats pour les échanges menés avec des bains présentant des fractions molaires $x_B = 4\%$, 60% et 100% respectivement. Nous y voyons les résultats de la méthode IWKB et des lissages avec l'équation (3.22) qui nous permet la détermination des diffusivités ioniques.

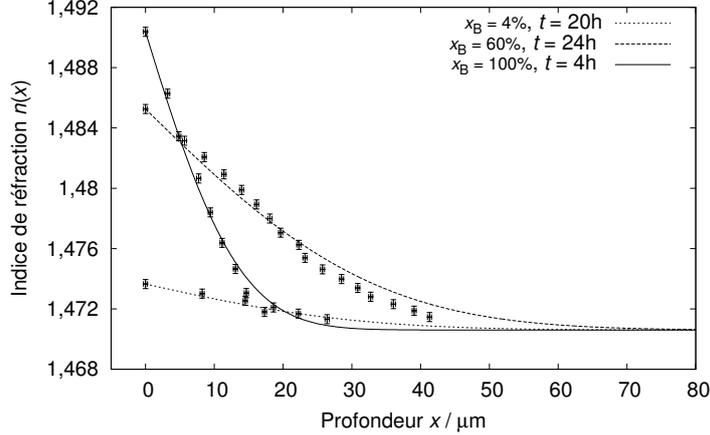


FIGURE 3.3 – Mesure m-lines : profil IWKB et lissage

Les profils d'indice de réfraction montrent un caractère raide et peu bombé, signifiant que les diffusivités des ions A^+ et B^+ sont presque identiques : $D_B \approx D_A$, et ainsi $\alpha_{St} \approx 0$. Par conséquent, le coefficient d'interdiffusion \tilde{D} ne dépend que peu de la concentration du bain x_B , ce qui explique l'allure ressemblante des profils d'indice des trois échanges.

Une évaluation rigoureuse des incertitudes sur les paramètres de diffusion peut être menée, par exemple, grâce aux méthodes numériques de type *Monte-Carlo*. Dans cette approche, les variables contenant une incertitude à l'entrée d'un modèle sont considérées comme des variables aléatoires. La méthode permet alors le calcul des distributions des variables de sortie du modèle, dont sont dérivées les incertitudes en évaluant les écarts types des distributions respectives [118]. En effet, à une concentration basse du bain, il est possible de lisser les profils d'indice avec l'équation (3.24). Afin d'obtenir l'incertitude δD_{B0} , nous avons donc appliqué l'approche Monte-Carlo à cette équation, en supposant une loi uniforme des erreurs des variables d'entrée x et $n(x)$ dans les intervalles respectives $[-\delta x_{iwkb}, \delta x_{iwkb}]$ et $[-\delta n_{iwkb}, \delta n_{iwkb}]$. L'incertitude obtenue était alors $\delta D_{B0} = 0,02 \mu\text{m}^2/\text{min}$.

Les résultats de lissage des profils IWKB avec l'équation (3.22) sont montrés dans le tableau 3.2 en faisant l'hypothèse que l'incertitude sur D_{A1} est du même ordre de grandeur que celle sur D_{B0} . Les coefficients de diffusion D_{A1} et D_{B0} sont presque identiques. Par conséquent, le coefficient de Stewart α_{St} est proche de zéro, se reflétant dans la nature des profils d'indice qui est pour la totalité des échanges proche d'une fonction d'erreur complémentaire.

Par la suite, nous avons mené trois échanges supplémentaires aux concentrations $x_B = 20\%$, 40% et 80% . Cela nous permet à la fois d'obtenir une meilleure précision sur la constante d'équilibre K et de valider le modèle d'échange d'ion et les paramètres d'échange obtenus ci-

D_{A1}	=	$(0,24 \pm 0,02) \mu\text{m}^2/\text{min}$
D_{B0}	=	$(0,25 \pm 0,02) \mu\text{m}^2/\text{min}$
α_{St}	=	$-0,04 \pm 0,17$
A	\approx	0,006
B	\approx	0,09

TABEAU 3.2 – Paramètres de diffusion pour un échange argent/sodium dans le verre BF33 à $T_{\text{éch}} = 353^\circ\text{C}$; les paramètres ont été obtenus à partir des échanges des guides plans spécifiés dans le tableau 3.1

dessus. La figure 3.4 montre les résultats de la méthode IWKB pour ces échanges avec les estimations des profils grâce au modèle (3.22) et aux paramètres présentés dans le tableau 3.2.

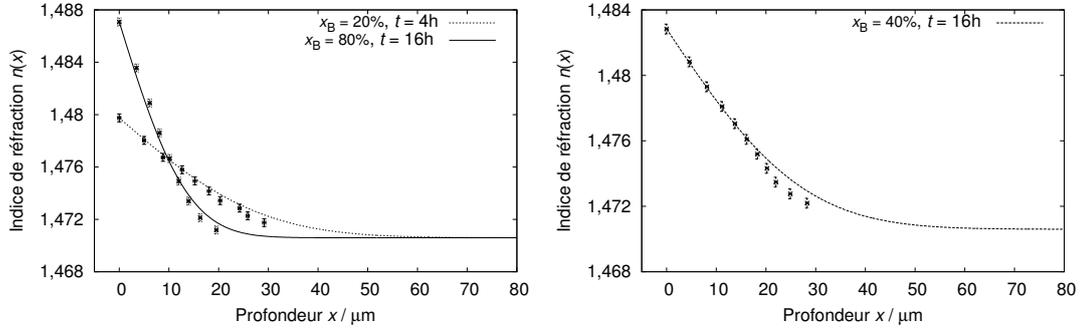


FIGURE 3.4 – Mesure m-lines : Profil IWKB et estimation

Les figures 3.3 et 3.4 montrent un léger désaccord entre le modèle et les données fournies par la méthode IWKB. En effet, cinq parmi les six courbes ne peuvent pas rendre compte de la totalité des points, surtout quand l'indice de réfraction s'approche de celui du substrat n_{sub} . Ce désaccord ne s'explique donc ni avec l'incertitude des résultats de la méthode IWKB, ni avec l'incertitude sur l'indice du substrat et doit donc être attribué à une disparité entre notre modèle et la réalité expérimentale.

L'indice de réfraction à la surface du verre

À partir des six profils IWKB, nous pouvons obtenir l'évolution du changement d'indice de réfraction Δn_{surf} à la surface du verre en fonction de la concentration x_B du bain de sel en ions argent. Pour ce faire, nous extrayons de chacune des six courbes la valeur $\Delta n(x=0)$. Il est à noter que le BF33 est un verre flotté, signifiant que lors de sa fabrication la fonte du verre est dispersée sur une surface d'étain fondue, résultant en des surfaces de verre très lisses. Une fois en contact avec la couche d'étain, ce dernier s'échange avec des ions présents dans le verre, notamment avec le fer [119]



Bien que mesurable, ce phénomène est considéré généralement peu prononcé pour des verres borosilicates à cause de leur faible teneur en oxyde de fer Fe_2O_3 . Cependant, il a été démontré que l'échange avec l'étain provoque une augmentation locale de l'indice de réfraction du verre, changeant le profil modal à la surface du verre [120].

Une fois que le verre est découpé et emballé, l'information sur la face ayant été en contact avec l'étain est perdue et difficilement repérable. Par conséquent, lors des mesures présentées ci-dessus, nous ignorions si la face du verre caractérisée a été en contact avec le bain d'étain. Afin d'estimer un potentiel impact du dopage d'étain sur la modicité de nos guides plans, nous avons mesuré les deux faces de l'échantillon qui a été échangé à $x_B = 80\%$. La figure 3.5 montre les résultats de la méthode IWKB de ces deux mesures. Surtout en proximité des surfaces, nous

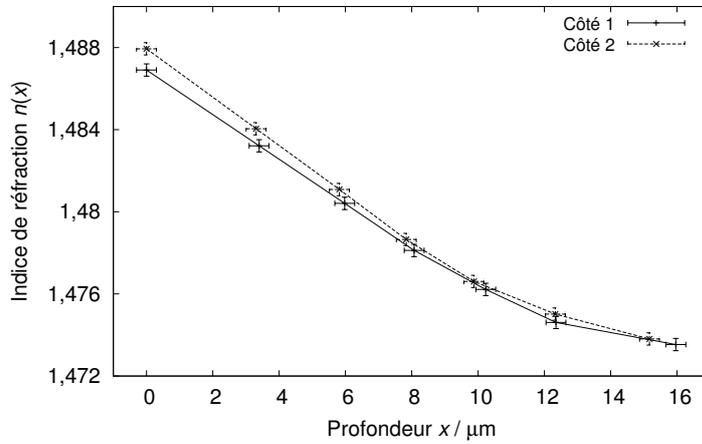


FIGURE 3.5 – Profil IWKB, obtenu de la mesure des indices effectifs $n_{\text{eff,TE}}$ des deux côtés du même échantillon ($t_{\text{éch}} = 4 \text{ h}$, $x_B = 80\%$)

remarquons un écart d'indice significatif entre les deux côtés, d'environ $\Delta n_{21}(0) = n_2(0) - n_1(0) = 10^{-3} \pm (6 \times 10^{-4})$. À part l'hypothèse du dopage d'étain, un comportement d'échange différent entre la face supérieure et la face inférieure pourrait être à l'origine du phénomène. Tout de même, cet écart à la surface $\Delta n_{21}(0)$ est supérieur à l'incertitude sur la valeur de l'indice de réfraction de la méthode IWKB δn_{iwkb} . Cette observation est prépondérante pour l'interprétation de la courbe $\Delta n_{\text{surf}} = f(x_B)$, montrée sur la figure 3.6, puisque elle porte uniquement sur des valeurs de l'indice de réfraction à la surface du verre. La courbe sur la figure 3.6 montre une évolution lente avec la concentration et n'aboutit pas à une zone de saturation, s'exprimant dans une constante d'équilibre $K = 3,32 \pm 0,58$ faible. L'indice de réfraction maximal atteignable est égal $\Delta n_{\text{max}} = 0,018 \pm (6,8 \times 10^{-4})$, ce qui peut s'expliquer avec la teneur faible en sodium du verre.

Ayant caractérisé l'échange ionique argent/sodium dans le verre BF33 en s'appuyant sur des guides plans, nous allons étendre l'étude par la suite sur un guide confiné en deux dimensions – appelé *guide canal* – afin d'obtenir un comportement monomode à une longueur d'onde $\lambda = 980 \text{ nm}$.

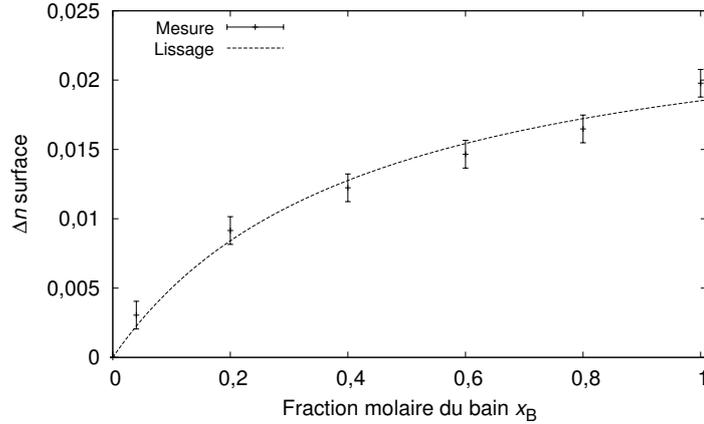


FIGURE 3.6 – Résultat de mesure : concentration normalisée des ions argent (B) à la surface du verre en fonction de la fraction molaire du bain x_B ; résultat du lissage avec l'équation (3.11) : $K = 3,32 \pm 0,58$ et $\Delta n_{\text{max}} = 0,018 \pm (6,8 \times 10^{-4})$

3.3 Réalisation et caractérisation d'un guide monomode à 980 nm dans le verre BF33

Jusqu'alors, nous avons étudié le guide d'onde plan, qui confine la lumière uniquement dans une direction. Or, afin de contrôler le cheminement de la lumière dans un interféromètre, il faut apporter un confinement supplémentaire au guide. Nous proposons donc dans cette partie l'étude d'un guide d'onde confiné et monomode à $\lambda = 980$ nm. En effet, ce choix a été fait d'abord parce que la technologie d'échange d'ions pour la fabrication des guides monomodes y est maîtrisée ; et deuxièmement, car les espèces utilisées au cours de ces travaux n'absorbent pas à cette longueur d'onde.

3.3.1 Dimensionnement d'un guide d'onde canal monomode à 980 nm

Comme évoqué en section 2.3, le bon fonctionnement d'un interféromètre requiert la cohérence entre les modes se propageant sur ces deux bras. En optique intégrée, la vitesse de phase, et par conséquent la cohérence, entre deux guides d'onde peut être contrôlée aisément quand ces derniers ne supportent que le mode fondamental. Le comportement de l'interféromètre devient alors indépendant de l'excitation de la jonction-Y, augmentant ainsi la fiabilité de la méthode.

Pour la mise au point d'un guide canal monomode, nous disposons des outils analytiques, des outils de simulations d'échange d'ions et d'un solveur de mode 3D commercial, développé par la firme Optiwave.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la largeur de la fenêtre de diffusion W du masque lithographique et la concentration du bain x_B . En fonction de cela, nous allons ensuite déduire le temps d'échange $t_{\text{éch}}$ pour obtenir un comportement monomode.

Afin d'assurer une certaine répétabilité des échanges, il convient de travailler à une concen-

tration x_B où le changement du contraste d'indice en surface en fonction de la concentration du bain est faible. Comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédent, il est opportun de travailler à une taille de mode relativement élevée afin de limiter les pertes de couplage dans le canal microfluidique. Cependant, la pente de la courbe $\Delta n_{\text{surf}} = f(x_B)$ étant relativement raide pour les faibles concentrations, nous allons travailler à une concentration $x_B = 80\%$, constituant un compromis entre nos différentes contraintes.

La taille de la fenêtre de diffusion pour des guides monomodes en échange d'ions est compris typiquement entre 0,8 et 2 μm [89]. L'écart d'indice Δn de notre échange étant modéré, nous pouvons travailler avec une ouverture relativement élevée $W = 2 \mu\text{m}$ sans pour autant permettre au mode d'ordre $m = 1$ de se propager. De plus, une ouverture de diffusion grande réduit l'erreur relative introduite par la lithographie.

Afin de déterminer un temps d'échange approprié à la fabrication d'un guide confiné monomode, nous nous ramenons dans un premier temps aux résultats obtenus lors de l'analyse des guides plans dans la partie précédente. En effet, l'approche de dimensionner un guide confiné en s'appuyant sur le comportement d'un guide plan est répandue dans la littérature. Par exemple, grâce à la *méthode de l'indice effectif*, il est possible de dimensionner un guide confiné en considérant que le confinement vertical et horizontal n'interagissent pas [94]. Cela permet de ramener le cas du guide canal à l'étude successive de deux guides plans, l'un représentant le confinement horizontal et l'autre le confinement vertical. Il s'agit ici d'une méthode approchée, qui peut tout de même être utilisée pour donner un point de départ sur le temps d'échange autour duquel nous pourrions ensuite converger à l'aide des outils numériques.

D'après la condition de guidage du guide plan, cf. l'équation (2.34), la coupure du mode m a lieu pour $k_{2x}d/2 = m\pi$. Le nombre de modes supportés par un guide plan augmente avec son épaisseur d . De plus, en sachant que la profondeur d'un guide plan dépend de la racine carrée du temps d'échange $t_{\text{éch}}$, cf. l'équation (3.24), nous pouvons mettre en relation le nombre de modes d'un guide plan m avec son temps d'échange $t_{\text{éch}}$. Par exemple, la figure 3.4 indique la présence de 7 modes verticaux dans le guide plan échangé à $x_B = 80\%$ pour un temps d'échange $t_{\text{éch}} = 4 \text{ h}$.

En s'appuyant sur le raisonnement évoqué ci-dessus, cette connaissance nous permet alors de déduire les bornes temporelles pour le temps d'échange $t_{\text{éch}}$ dans lesquelles la coupure du mode d'ordre $m_{\text{TE}} = 1$ a lieu pour un guide plan échangé sous les mêmes conditions.

La première borne se calcule selon $\sqrt{t_{\text{éch},1}/4 \text{ h}} = 2/7$. Puisque le septième mode était bien guidé dans le guide plan, cette borne va alors surestimer le moment auquel la coupure du mode $m_{\text{TE}} = 1$ a lieu. La deuxième borne se calcule en tenant compte du fait que nous ignorons l'état d'échange de notre échantillon de référence à un mode prêt ; autrement dit, nous devons tenir compte du fait que le mode d'ordre $m_{\text{TE}} = 7$ n'était tout justement pas guidé. Ainsi, la borne se calcule selon $\sqrt{t_{\text{éch},2}/4 \text{ h}} = 2/8$ et, quant à elle, sous-estime le temps de coupure qui doit alors être compris dans l'intervalle $t_{\text{coup}} \in [t_{\text{éch},2}, t_{\text{éch},1}] \approx [15, 20] \text{ min}$. Cette intervalle nous a servi en tant que point de départ pour déterminer le temps d'échange lors des simulations numériques d'échange d'ions.

Le logiciel de simulation de l'échange d'ions résout l'équation de diffusion (3.22) grâce à une méthode de différences finies. Cette dernière s'appuie sur une approche de séparation des opérateurs, appliquant un schéma numérique explicite à la partie de diffusion et un schéma de Lax-Wendroff à la partie de transport de l'équation (3.22) [121, 118].

Nous avons effectué 8 simulations d'un échange d'ions en deux dimensions à travers une fenêtre de diffusion de largeur $W = 2 \mu\text{m}$ pour des temps d'échange $t_{\text{éch}}$ compris entre 10 min et 24 min. La fenêtre de calcul était d'une largeur $l_x = 40 \mu\text{m}$ et d'une hauteur $l_y = 20 \mu\text{m}$. Le pas de discrétisation spatiale était $d_x = d_y = 100 \text{ nm}$. Puisque l'utilisation finale du dispositif s'effectuera en présence d'un substrat, nous avons ajouté une couche d'une épaisseur $l_{y,\text{sup}} = 20 \mu\text{m}$ d'un indice $n_{\text{sup}} = n_{\text{sub}}$. Ensuite, nous avons utilisé le solveur de mode d'Optiwave afin de calculer les modes supportés par la structure simulée.

La figure 3.7 montre les lignes isocontours du profil d'indice en deux dimensions, obtenu par une simulation d'échange pour un temps $t_{\text{éch}} = 16 \text{ min}$. De plus, nous y voyons les lignes isocontours du mode fondamental TE supporté par ce profil d'indice. Puisque la longueur

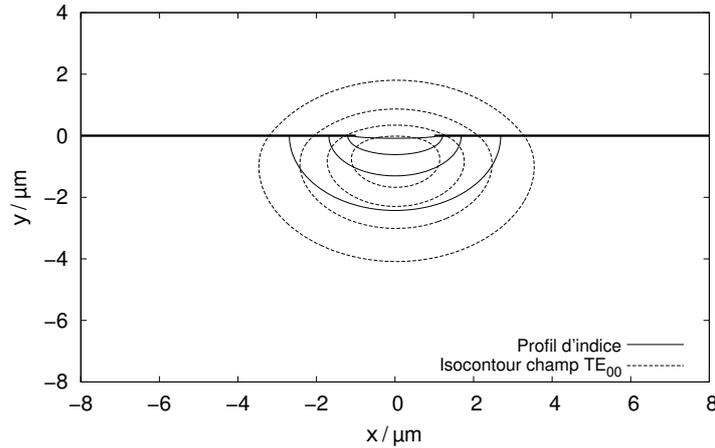


FIGURE 3.7 – Profil d'indice de réfraction et amplitude du mode TE_{00} en lignes iso-contours; le profil d'indice est le résultat d'une simulation d'échange pour $t_{\text{éch}} = 16 \text{ min}$ et $W = 2 \mu\text{m}$; sur un intervalle normalisée de $[0, 1]$, les lignes isocontours du champ et du profil d'indice sont écartées d'une valeur de 0,2; la figure ne montre qu'un extrait de la fenêtre de calcul initiale

caractéristique de diffusion des ions $2\sqrt{D_{\text{B}}t_{\text{éch}}} \approx 4 \mu\text{m}$ est du même ordre de grandeur que la fenêtre de diffusion $W = 2 \mu\text{m}$, le guide est légèrement ovale, ce qui influe sur la forme du mode qui est en effet elliptique.

La figure 3.8 montre un résumé sur les autres simulations effectuées. En fonction du temps d'échange $t_{\text{éch}}$, les indices effectifs n_{eff} des modes trouvés par le solveur de mode sont montrés à gauche (a); à droite (b) sont montrés les demi-largeurs w_0 des modes fondamentaux TE_0 . L'indice effectif d'un mode guidé est compris entre l'indice du substrat et l'indice du cœur du guide $n_{\text{eff}} \in [n_{\text{sub}}, n_{\text{c}}]$. En effet, le confinement des modes augmente avec le temps d'échange, se traduisant en une croissance monotone de leurs indices effectifs. Le mode TE d'ordre $m = 1$ commence à être supporté par la structure à partir d'un temps d'échange de 22 min, signifiant

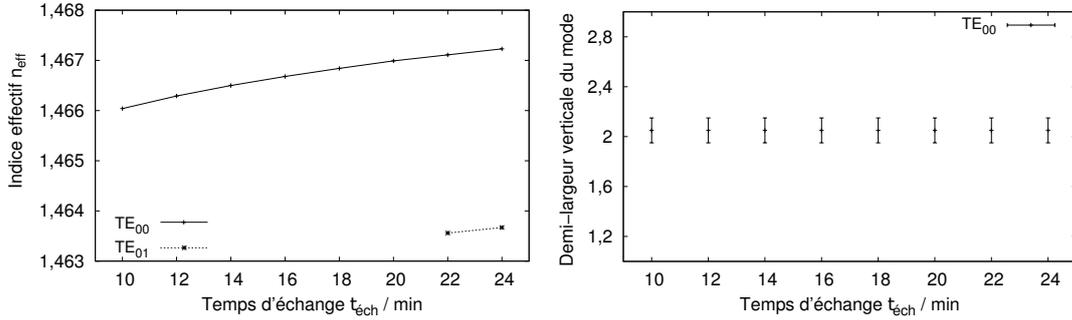


FIGURE 3.8 – Résultats du solveur de mode 3D d'Optiwave à $\lambda = 980 \text{ nm}$ sur la base des simulations de l'échange d'ions d'après l'équation (3.22) avec les paramètres $W = 2 \mu\text{m}$, $x_B = 80 \%$, $\Delta n_{\text{surf}} = 0,0165$, $n_{\text{sub}} = 1,4635$

que la coupure doit avoir lieu pour un temps compris entre $t_{\text{éch}} \in [20, 22] \text{ min}$, ce qui est proche de l'intervalle estimé en se fondant sur la modicité du guide plan.

Néanmoins, il est à noter que le changement d'indice Δn_{surf} a été évalué à une longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$. Or, le verre étant un matériau dispersif, son indice de réfraction dépend de la longueur d'onde et suit d'une première approche une loi de Cauchy¹ suivant :

$$n(\lambda) = a_0 + \frac{a_1}{\lambda^2}, \quad (3.29)$$

où a_0 et a_1 sont des constantes liées au matériau. En utilisant un $\Delta n_{\text{surf}}(633 \text{ nm})$ pour des simulations à $\lambda = 980 \text{ nm}$, nous surestimons alors le vrai changement d'indice et par conséquent sous-estimons le temps d'échange t_{coup} auquel la coupure du mode TE_{01} a lieu.

En conclusion, en restant suffisamment loin de la coupure du deuxième mode, nous retenons un temps d'échange $t_{\text{éch}} = 16 \text{ min}$ pour un guide confiné à travers une fenêtre de masque $W = 2 \mu\text{m}$ et à une concentration $x_B = 80 \%$.

3.3.2 Les étapes technologiques

Les étapes technologiques pour la fabrication d'un guide d'onde par échange d'ions dans le verre ont été présentées dans la figure 1.20, page 39. Les étapes préparatoires sont effectués au sein d'une salle blanche et consistent à appliquer un matériau de masquage sur le verre, puis d'y inscrire la structure souhaitée grâce à un procédé de lithographie.

Après avoir nettoyé le substrat, un masque d'alumine Al_2O_3 d'une épaisseur de 40 nm est déposé sur le verre par pulvérisation cathodique. Ensuite, une résine photosensible de type S1805 est étalée par enduction centrifuge à une épaisseur de $0,5 \mu\text{m}$. Lors du *softbake*, le substrat est mis en étuve pendant 30 min à une température de 90°C afin de faire évaporer les solvants de la résine. Le motif du masque photolithographique est ensuite transféré sur la résine par une insolation d'une lampe UV à vapeurs de mercure pendant $3,3 \text{ s}$ à une puissance

1. Augustin-Louis Cauchy. Mathématicien français, 1789–1857

de 400 W. Puis, le substrat est trempé dans un bain de développeur de type Microposit-VLSI. Le négatif du motif souhaité est maintenant visible sur la couche de résine. Afin de durcir cette dernière davantage, le substrat est placé de nouveau en étuve, l'étape du *hardbake*, pendant une durée de 60 min à une température de 110°C. Finalement, le motif est transféré dans le masque d'alumine, en trempant le verre dans un bain d'*Alu-Etch* à 70°C pendant une minute.

L'échantillon est maintenant prêt pour l'étape d'échange d'ions. Dans un premier temps, les sels de nitrate d'argent et de sodium sont mélangés pour obtenir la concentration x_B souhaitée. Cette dernière s'exprime en fonction des masses molaires des sels. Elle peut être ramenée à un rapport massique en considérant que la masse molaire de nitrate d'argent (169,9 g/mol) est environ le double de celle du nitrate de sodium (85,0 g/mol). Nous avons donc pesé et mélangé les deux sels à un rapport massique de 8 : 1 comme suit :

$$\text{AgNO}_3 : 280 \text{ g} \quad \text{NaNO}_3 : 35 \text{ g} \quad (3.30)$$

afin d'obtenir un rapport molaire de 4 : 1 pour un échange à $x_B = 80\%$.

Le mélange des sels est maintenant placé dans un four et chauffé à une température $T_{\text{éch}} = 353^\circ\text{C}$. Quand le sel est fondu, le substrat est suspendu proche de la surface du bain de sel et y demeure pendant une phase de thermalisation de 60 min, afin que la température de l'échantillon s'approche de celle du bain. Ensuite, le substrat est plongé dans le bain de sel, comme montré sur la figure 3.9. La température de sel chute alors d'environ 6 K et atteint une

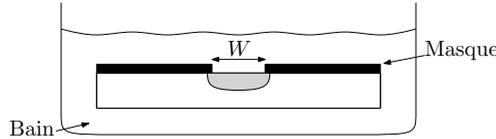
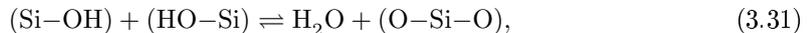


FIGURE 3.9 – Schéma du bain de sel fondu avec un substrat masqué suspendu

valeur $T = 351^\circ\text{C}$ à la fin de l'échange $t_{\text{éch}} = 16 \text{ min} \pm 10 \text{ s}$ plus tard.

Après l'échange, le substrat est laissé refroidir à température ambiante, puis rincé à l'eau. Finalement, le masque d'alumine est retiré en re-plongeant le substrat dans le bain d'*Alu-Etch* à 70°C pendant une minute.

Afin de reporter un superstrat sur le verre échangé, ce dernier est nettoyé ; d'abord à l'aide d'un savon industriel TFD4 ; et ensuite en passant par un nettoyage avec de l'acétone, puis de l'éthanol et enfin avec de l'eau désionisée. Le report de plaque se fait par adhésion moléculaire hydrophile. Pour ce faire, les surfaces à mettre en contact sont d'abord activées en les frottant avec un feutre mouillé, augmentant alors la quantité de groupes silanols Si-OH à la surface du verre qui permettent ensuite la réalisation du collage. Après avoir mis en contact les surfaces activées, l'échantillon est mis en étuve pendant 48 h à une température de 150°C. Une réaction chimique s'instaure alors entre les groupes silanols selon [122] :



où l'eau contenue entre les surfaces s'évapore en étuve, laissant en place des liaisons covalentes O–Si–O stables.

Enfin, l'échantillon est découpé perpendiculairement aux guides d'onde et poli jusqu'à un diamètre de grain de $0,5\ \mu\text{m}$ afin de pouvoir accéder aux guides d'onde par les arêtes du dispositif.

3.3.3 Caractérisation

Dans cette section, nous présentons les outils de caractérisation des guides d'onde tels que la mesure du profil de mode à la sortie du dispositif et la mesure des pertes dues au guidage.

Mesure du profil de mode

La mesure du profil de mode à la sortie du dispositif permet tout d'abord d'obtenir la répartition spatiale de l'intensité des modes des guides. Dans un premier temps, elle permet d'avoir une information approximative sur la modicité du guide.

Le banc expérimental pour la mesure du profil de mode est montré sur la figure 3.10. La

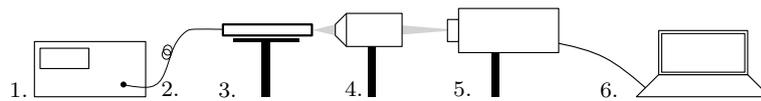


FIGURE 3.10 – Schéma du banc pour la mesure du profil de mode : (1) Source laser, (2) Fibre monomode, (3) Puce optique sur micropositionneurs, (4) Objectif de microscope, (5) Caméra, (6) Ordinateur

partie centrale du banc est constituée par le capteur que l'on place sur un micropositionneur, réglable sur 3 axes. Une source laser (Fiber Bragg Grating Stabilized Diode, 27-7602-300, JDS Uniphase, $\lambda = 980\ \text{nm}$) est connectée à une fibre, monomode à la longueur d'onde de travail. La sortie de la fibre est mise en place devant l'entrée du guide d'onde. La lumière injectée se propage alors le long de la structure guidante et sort du dispositif à la face opposée. Un objectif de microscope d'un agrandissement de 25x projette l'image à la sortie du dispositif sur l'écran d'une caméra (Goodrich SU320KTSW-1.7RT), sensible dans une bande spectrale entre $0,9$ et $1,7\ \mu\text{m}$. La caméra dispose d'une dalle de 320×256 pixel avec un pas de $25\ \mu\text{m}$. Les images de la caméra sont ensuite transférées à un ordinateur.

L'étude du profil de mode en fonction de différentes largeurs W de la fenêtre de diffusion nous permet d'étudier l'influence d'une éventuelle perturbation lors des étapes lithographiques. La figure 3.11 montre des images des champs correspondant aux guides échangés à travers des ouvertures de masque $W \in [0,9, 2,5]\ \mu\text{m}$. Les guides ne supportent que le mode fondamental, comme prévu par la simulation. Les champs ne varient que peu en fonction de la largeur de diffusion W ; les tailles des champs sont en effet égales à $\pm 0,5\ \mu\text{m}$ près, signifiant que nous nous trouvons dans une région où le champ est bien confiné, mais le mode du deuxième ordre n'est pas encore guidé.

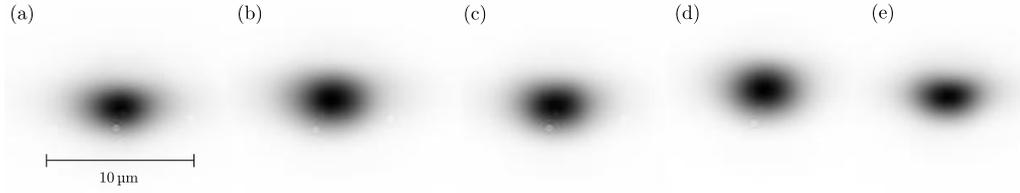


FIGURE 3.11 – Images en niveau de gris du profil de mode à $\lambda = 980$ nm des guides d'onde avec des fenêtres de diffusion $W =$ (a) $0,9 \mu\text{m}$, (b) $1 \mu\text{m}$, (c) $1,5 \mu\text{m}$, (d) $2 \mu\text{m}$, (e) $2,5 \mu\text{m}$; l'échantillon a été échangé pendant $t_{\text{éch}} = 16$ min à une concentration du bain Ag/Na $x_B = 80$ %.

La figure 3.12 montre des coupes horizontale (a) et verticale (b) de l'image du profil de mode à la sortie du guide de largeur $W = 2 \mu\text{m}$ pour une longueur d'onde $\lambda = 980$ nm.¹ Les

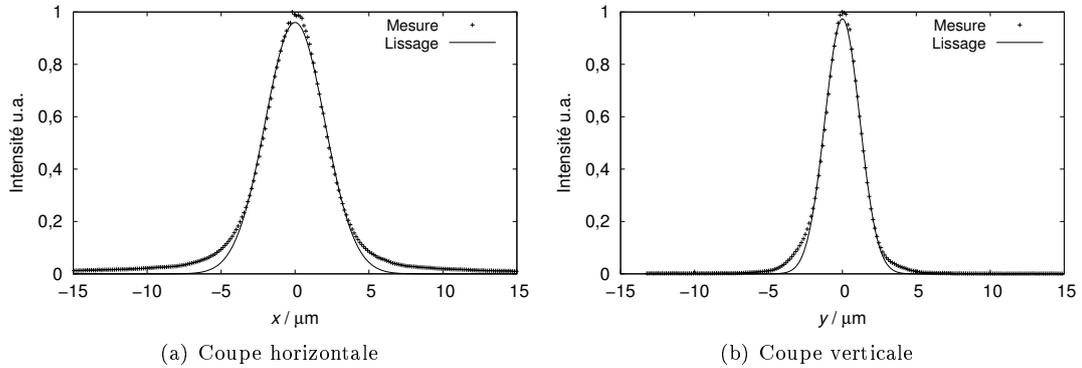


FIGURE 3.12 – Coupe horizontale et verticale d'une image du profil de mode du mode fondamental d'un guide avec $W = 2 \mu\text{m}$ à $\lambda = 980$ nm : demi-largeur horizontale $w_{h,0} = (4 \pm 0,02) \mu\text{m}$, demi-largeurs verticales $w_{\text{sup},0} = (2,4 \pm 0,02) \mu\text{m}$ et $w_{\text{sub},0} = (2,6 \pm 0,02) \mu\text{m}$

coupes ont été lissées avec un profil gaussien dont nous déduisons les demi-largeurs e^{-2} de l'intensité. La demi-largeur du champ a été évaluée comme $w_{h,0} = (4 \pm 0,02) \mu\text{m}$. À cause de l'asymétrie verticale du guide, nous trouvons une demi-largeur dans la direction du superstrat $w_{\text{sup},0} = (2,4 \pm 0,02) \mu\text{m}$ et une demi-largeur dans la direction du substrat légèrement plus grande $w_{\text{sub},0} = (2,6 \pm 0,02) \mu\text{m}$. Ces valeurs excèdent d'environ $0,5 \mu\text{m}$ la valeur obtenue par le solveur de mode, cf. figure 3.8(b). En effet, la résolution ρ d'un système optique se calcule selon $\rho = 1,22\lambda/[2 \tan(\sin^{-1} \text{NA})]$, où NA est l'ouverture numérique de l'objectif [123]. Pour notre système avec $\text{NA} = 0,65$, nous trouvons $\rho \approx 0,7 \mu\text{m}$. En prenant en compte la résolution limitée de l'objectif, nous trouvons alors pour les demi-largeurs du champ : $w_{h,0} = (4 \pm 0,7) \mu\text{m}$, $w_{\text{sup},0} = (2,4 \pm 0,7) \mu\text{m}$ et $w_{\text{sub},0} = (2,6 \pm 0,7) \mu\text{m}$.

Afin d'étudier la modicité des guides, nous avons mesuré le profil de mode du guide $W = 2 \mu\text{m}$ à des longueurs d'onde comprises entre 633 nm et 1550 nm, montré sur la figure 3.13.

1. Les origines des systèmes de coordonnées ont été choisies par rapport aux valeurs maximales des coupes respectives et non pas par rapport à la structure du guide.

Pour une longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$, le guide est en effet bimode, tandis qu'à $\lambda = 780 \text{ nm}$,

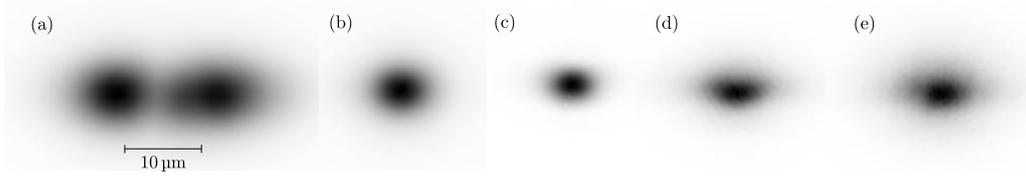


FIGURE 3.13 – Images du profil de mode d'un guide d'une fenêtre de diffusion $W = 2 \mu\text{m}$ aux longueurs d'onde de (a) 633 nm, (b) 780 nm, (c) 980 nm, (d) 1330 nm, (e) 1550 nm; l'échantillon a été échangé pendant $t_{\text{éch}} = 16 \text{ min}$ à une concentration du bain Ag/Na $x_B = 80 \%$.

il est monomode. Ainsi, la coupure du mode pour un guide de $W = 2 \mu\text{m}$ doit être comprise dans l'intervalle $[633, 780] \text{ nm}$, suffisamment loin de notre longueur d'onde de travail.

Ayant étudié la modicité d'un guide confiné ainsi que la topologie du mode fondamental, nous allons porter notre regard dans la partie suivante sur la mesure des pertes du guide.

Mesure de pertes

Dans le cadre de l'optique intégrée, nous distinguons typiquement entre trois types de pertes. Les pertes de couplage p_{coup} ont été introduites en section 2.4.2; ensuite, les pertes d'alignement p_{align} dues aux désaccords entre les fibres d'accès et le guide d'onde; et finalement les pertes de propagation $p_{\text{prop}} \propto \exp(-\alpha L)$, introduites en section 1.4.2. Sur une échelle logarithmique, les pertes totales s'expriment alors comme suit :

$$p_{\text{tot}} = 2p_{\text{coup}} + p_{\text{align}} + p_{\text{prop}}, \quad (3.32)$$

et sont définis comme $p_{\text{tot}} = 10 \log(P_e/P_s)$ où $P_{e,s}$ sont respectivement les puissances d'entrée et de sortie.

La figure 3.14 montre le banc de mesure pour la mesure des pertes totales p_{tot} . Le banc

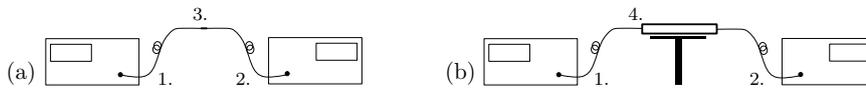


FIGURE 3.14 – Schéma du banc pour la mesure des pertes : (a) Mesure de référence, (b) Mesure du dispositif. (1) Source laser, (2) Puissance-mètre, (3) Soudure, (4) Échantillon

consiste en une source laser (1) à la longueur d'onde de mesure λ , un puissance-mètre (2), des fibres monomodes à λ , et des micropositionneurs nanométriques, permettant d'optimiser l'alignement entre les fibres et le guide d'onde.

La mesure de p_{tot} consiste en deux étapes. D'abord, une mesure de référence (a) est effectuée avec les deux fibres soudées ensemble. Ensuite, la fibre est découpée afin d'y introduire l'échantillon sous test (b). La différence entre les deux mesures correspond alors aux pertes totales du dispositif.

À une longueur d'onde de 780 nm et une longueur du dispositif $L = (2,2 \pm 0,05)$ cm, les pertes totales du dispositif valent :

$$p_{\text{tot}} = (2,7 \pm 0,2) \text{ dB.} \quad (3.33)$$

Cette valeur relativement basse nous montre le bon fonctionnement de la technologie d'échange d'ion mise au point lors de ces travaux.

Après avoir présenté l'étude du guide d'onde canal, nous possédons les outils nécessaires pour la réalisation du capteur qui sera abordée dans la section suivante.

3.4 Réalisation du capteur

Cette section est consacrée à la réalisation et la caractérisation optique du capteur. D'abord, nous présentons les masques lithographiques réalisés dans le cadre de ce travail. Ensuite, nous étudions l'enterrage des guides d'onde en nous appuyant sur des simulations BPM. Puis, nous présentons la technologie d'enterrage et caractérisons des guides enterrés. Finalement, nous présentons la réalisation des microcanaux grâce à deux techniques différentes et finissons le chapitre avec la caractérisation des interférogrammes provenant des jonctions-Y d'écart d_Y différents.

3.4.1 Présentation des masques lithographiques

La figure 3.15 montre un schéma type des jonctions-Y contenues sur le masque lithographique réalisé dans le cadre de ce travail. Une structure de jonction-Y est composée d'un guide d'accès

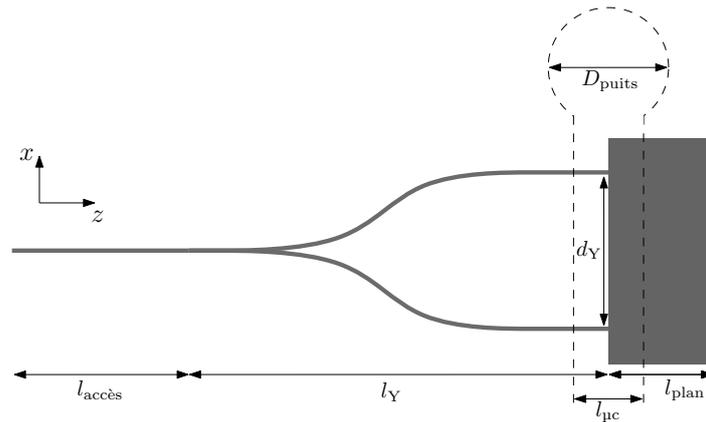


FIGURE 3.15 – Schéma d'une jonction-Y type du masque lithographique

de longueur $l_{\text{accès}}$, de la jonction même de longueur l_Y et d'écart d_Y . La jonction débouche dans un guide plan de longueur l_{plan} . Un schéma des masques lithographiques est donné sur la page 151.

Le canal microfluidique, superposé en trait pointillé, fait partie d'un masque dédié à la réalisation de la partie microfluidique. Il longe le bord gauche du guide plan et débouche des deux côtés dans des puits d'accès de largeur $d_{\text{puits}} = 1 \text{ mm}$. Sa largeur est $l_{\mu\text{c}} = 100 \mu\text{m}$ et sa longueur de 1 cm.

Le masque contient une série de 10 jonctions-Y avec des écarts $d_Y = [40, 60, \dots, 220] \mu\text{m}$. En effet, des jonctions d'écart d_Y différents nous permettent d'étudier l'influence de ce paramètre sur la performance du capteur. En particulier, cela offre une certaine liberté par rapport à l'alignement entre le faisceau d'excitation et le canal microfluidique dont nous ne connaissons pas encore la précision.

Les jonctions-Y sont alignées en parallèle le long du guide plan sur une largeur total de 1 mm. Chaque jonction possède le même rayon de courbure $R = 40 \text{ mm}$. En fonction de l'écart entre ses bras d_Y , la longueur l_Y est calculée, variant ainsi de 13,2 mm à 15,7 mm. Chaque jonction est précédée par un guide d'accès d'une longueur de $l_{\text{accès}}$, complétant alors la longueur des jonctions-Y à une longueur totale $l_{\text{tot}} = l_Y + l_{\text{accès}} = 23,2 \text{ mm}$.

3.4.2 Simulation de l'interaction interféromètre – canal microfluidique

Dans cette section, nous étudions le comportement du couplage du faisceau de sonde avec le guide plan à l'aide d'une simulation BPM.

En section 2.4.2, nous avons estimé les pertes de couplage dans le canal microfluidique en supposant que le champ est entièrement contenu dans le fluide et ne s'étend pas jusqu'à l'interface entre le substrat et le superstrat. Comme déjà évoqué, ceci est vrai pour un guide enterré, mais sous-estime les pertes de couplage pour des guides de surface. Afin de déterminer la nécessité d'enterrer les guides d'onde – et par conséquent les écarter de la surface – nous avons mené une simulation de cette structure à l'aide de la méthode BPM.

Nous proposons donc une étude du comportement de couplage entre l'onde à la sortie de la jonction-Y et le guide plan en fonction de la profondeur d'enterrage d_{ent} des guides.

La structure bidimensionnelle (2D) simulée est montrée sur la figure 3.16(a). Elle constitue une coupe transversale dans le plan yz à travers un des bras d'une jonction-Y. En effet, puisque le guide plan et le canal microfluidique n'ont pas de dépendance spatiale en direction x , le comportement du couplage entre ces derniers peut être approximé en négligeant cette dimension. Cependant, ne tenant compte de la divergence du faisceau dans le plan xz , la simulation sous-évaluera les pertes réelles.

L'épaisseur du guide d'onde dans les simulations était $W = 3,6 \mu\text{m}$ et l'écart d'indice du guide était $\Delta n = 6 \times 10^{-3}$. Ces paramètres permettent le guidage d'un seul mode de propagation pour la lumière de sonde avec une demi-largeur d'environ $w_s = 2,5 \mu\text{m}$, représentant les propriétés du mode fondamental du guide confiné qui a été présenté dans la section précédente.

La structure a été simulée en faisant varier la position verticale des guides d_{ent} entre 0 et 9 μm . L'efficacité de couplage η a été évaluée en calculant l'intégral de recouvrement entre le mode à l'entrée du guide d'accès à $z = 0$ et le mode couplé dans le guide plan à $z \approx 1 \text{ mm}$.

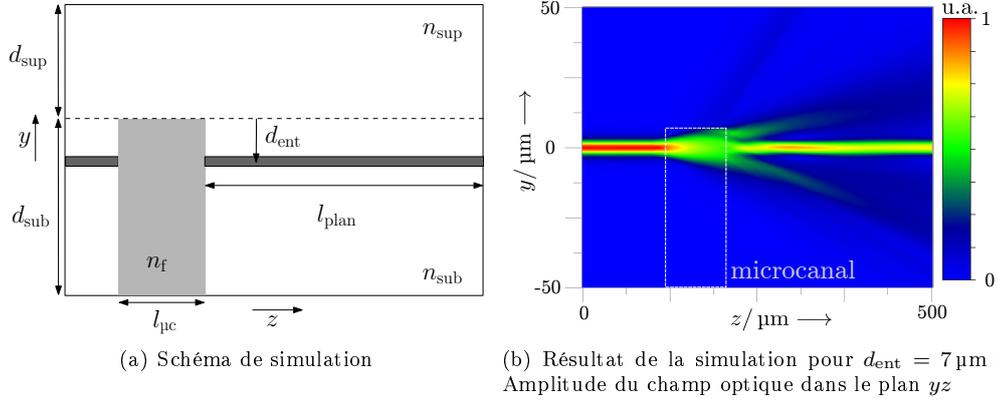


FIGURE 3.16 – Simulation 2D par BPM : étude de la transmission η en fonction de la profondeur du canal d_{ent} ; paramètres de la simulation : $l_{\text{pc}} = 100 \mu\text{m}$, $n_{\text{sub}} = n_{\text{sup}} = 1,463$, $\Delta n = 6 \times 10^{-3}$, $n_f = 1,36$, $d_{\text{sub}} = 100 \mu\text{m}$, $d_{\text{sup}} = 100 \mu\text{m}$, $l_{\text{plan}} = 1000 \mu\text{m}$, $\lambda = 980 \text{ nm}$

Le champ optique propagé dans cette structure pour la configuration particulière de $d_{\text{ent}} = 7 \mu\text{m}$ est donné sur la figure 3.16(b). Le mode n'étant pas guidé lors de la traversée du canal subit un élargissement et ne se couple que partiellement dans le guide plan à droite du canal, comme prévu par le modèle analytique en section 2.4.2.

La partie non-couplée plan rayonne alors dans le substrat et le superstrat. En se ramenant aux cartes du champ propagé, nous pouvons approximativement déduire l'angle sous lequel la lumière est diffusée dans le superstrat de la figure 3.16(b). Il est égal à $\theta = (8,2 \pm 0,5)^\circ$. À une épaisseur du superstrat $d_{\text{sup}} = 1,1 \text{ mm}$, le guide plan doit alors être plus court que $l_{\text{plan}} < d_{\text{sup}} / \tan \theta \approx 7,6 \text{ mm}$ pour éviter que l'onde réfléchie à l'interface superstrat–air ne vienne perturber la mesure au niveau du guide plan.

Le coefficient de couplage η en fonction de la profondeur d'enterrage d_{ent} est donné par la figure 3.17. Une profondeur d'enterrage $d_{\text{ent}} = 0$ signifie que le bord supérieur du canal à

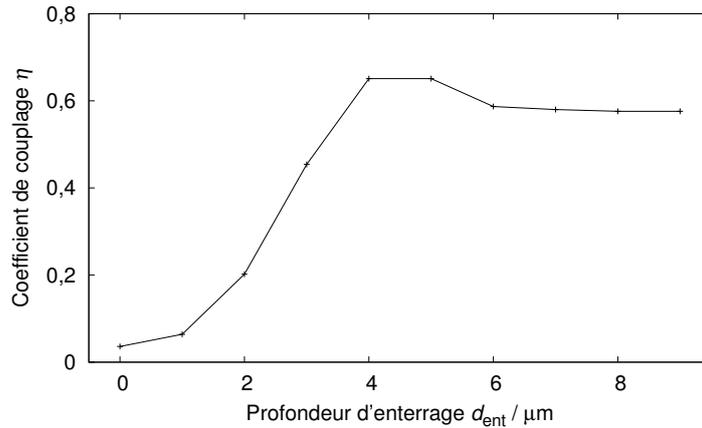


FIGURE 3.17 – Résultats de la simulation 2D par BPM : étude de la transmission η en fonction de la profondeur du canal d_{ent} ; le schéma de la simulation est donné sur la figure 3.16(a)

$y = 0$ coïncide verticalement avec le maximum du mode guidé.

La simulation nous montre de façon très évidente, qu'un fonctionnement du dispositif avec des guides de surfaces n'est pas envisageable pour une largeur du canal $l_{pc} = 100 \mu\text{m}$. L'optimum de couplage est atteint quand le mode est contenu entièrement dans le canal lors de la traversée et la partie évanescente n'est guère en interaction avec l'interface canal–superstrat. La profondeur d'enterrage correspondante est $d_{ent} = (4,5 \pm 0,5) \mu\text{m}$, environ le double de la demi-largeur du mode guidé $2w_s = 5 \mu\text{m}$.

La profondeur d'enterrage des guides doit alors être choisie de sorte à ce que les parties évanescentes du champ ne soient pas en contact avec un interface horizontal verre–fluide. De cette façon, le champ optique est maintenu entièrement dans le fluide lors de la traversée du canal.

3.4.3 Enterrage des guides d'onde

Le but de l'enterrage est de faire migrer les ions constituant le guide d'onde vers l'intérieur du substrat. Le plus souvent, ceci est fait pour rendre le guide plus symétrique et, par conséquent, diminuer les pertes de couplage avec des fibres optiques. De plus, l'enterrage permet de diminuer l'interaction du champ évanescent avec la surface du verre. Cette dernière étant en contact avec l'atmosphère, elle est plus sensible au vieillissement que l'intérieur du verre et contribue par sa rugosité aux pertes de propagation du dispositif.

Le principe de l'enterrage est donné par la figure 3.18. Le dispositif est fixé entre deux bains

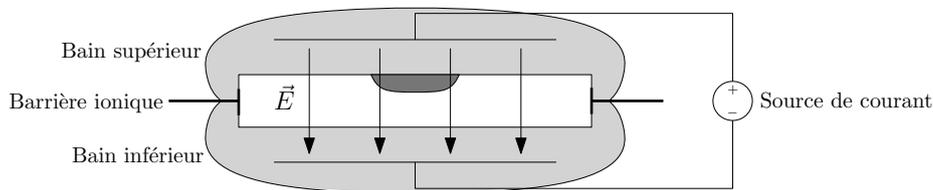


FIGURE 3.18 – Principe de l'enterrage des guides d'échange d'ions dans le verre

de sel fondu qui sont séparés par une barrière ionique. À température élevée, les ions argent et sodium dans le verre deviennent mobiles et répondent au champ électrique \vec{E} , appliqué à travers le substrat. Il y est nécessaire de choisir une température suffisamment élevée afin de permettre la migration des ions sans pour autant provoquer une rediffusion thermique trop importante, qui résulterait en la destruction du guide. Cependant, une légère rediffusion est inévitable. Par conséquent, les guides perdent en confinement et la taille du mode augmente. Ceci est en fait un avantage pour le fonctionnement du capteur puisque un mode moins confiné sera moins divergent dans le canal et se couplera alors mieux dans le guide plan.

Les paramètres de l'enterrage mené sont les suivants : la température du bain supérieur était $T = (260 \pm 10) ^\circ\text{C}$; la température du bain inférieur était $T = (250 \pm 10) ^\circ\text{C}$; la tension appliquée était $U = 400 \text{ V}$, résultant en un champ électrique $E = U/d_{\text{sub}} = (360 \pm 40) \text{ kV/m}$,

où $d_{\text{sub}} = (1,1 \pm 0,1)$ mm est l'épaisseur du substrat. Enfin, la durée de l'enterrage était $t = 100 \text{ min} \pm 30 \text{ s}$.

Pendant l'enterrage, nous avons mesuré un courant passant à travers le substrat relativement faible $I = (1,5 \pm 0,5)$ mA, aboutissant à une résistance spécifique du verre compris entre $\rho \in [50, 100]$ M Ω /cm à cette température, en tenant compte de la surface du verre $A \approx \pi 9 \text{ cm}^2$.

La figure 3.19(a) montre le banc de mesure pour la profondeur d'enterrage qui est fondée sur celui pour la mesure du profil de mode, décrit en section 3.3.3. Afin de mesurer la profondeur

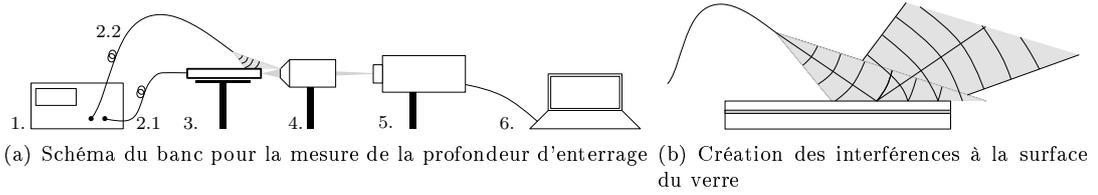


FIGURE 3.19 – (1) Source laser, (2.1) Fibre monomode injection, (2.2) Fibre monomode éclairage surface, (3) Puce optique sur micropositionneurs, (4) Objectif de microscope, (5) Caméra, (6) Ordinateur

d'enterrage il nous faut un moyen pour repérer la surface du substrat. Ceci peut être accompli en éclairant la surface avec une lumière cohérente. La figure 3.19(b) montre le principe de cette technique. Une fibre est positionnée au-dessus de la surface en direction de la surface et de l'objectif. La lumière incidente sur la surface crée des franges d'interférences horizontales avec la lumière réfléchie. En effet, il peut être démontré que la zone noire de la dernière frange au dessus du substrat correspond à la position de la surface du verre [124]. En détectant les franges en même temps que la lumière sortant du guide, la profondeur d'enterrage peut alors être mesurée.

Les résultats de la mesure d'enterrage pour un guide plan sont montrés sur la figure 3.20. À gauche (a), nous voyons l'image du profil de mode à une longueur d'onde $\lambda = 1550 \text{ nm}$ pour

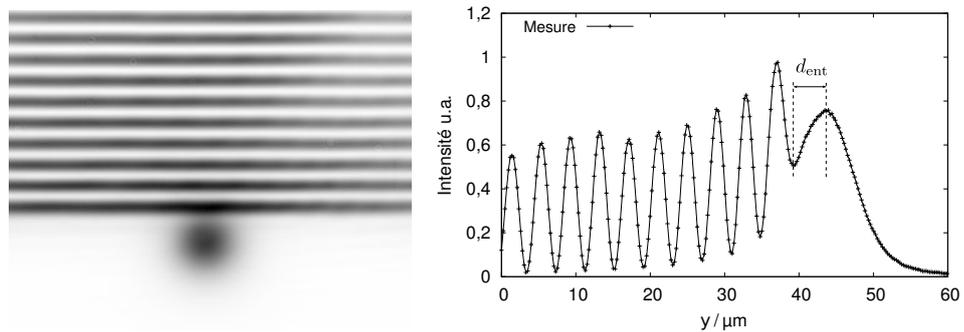


FIGURE 3.20 – Mesure de la profondeur d'enterrage d'un guide canal

les franges d'interférences et $\lambda = 780 \text{ nm}$ pour le mode du guide confiné. La figure à droite

montre une coupe verticale à travers cette image dont nous pouvons déduire une profondeur d'enterrage $d_{\text{ent}} = (4,9 \pm 0,9) \mu\text{m}$.

En effet, en fonction de la géométrie des guides d'onde, le comportement d'enterrage peut légèrement différer [125]. Puisque la performance du capteur dépend de la qualité de couplage à travers le canal microfluidique, nous allons alors mesurer la profondeur d'enterrage du guide plan.

De la figure 3.21(b), nous déduisons une profondeur d'enterrage considérablement plus élevée $d_{\text{ent}} = (8,6 \pm 0,7) \mu\text{m}$, ce qui constitue une augmentation d'environ 75% par rapport au guide confiné.

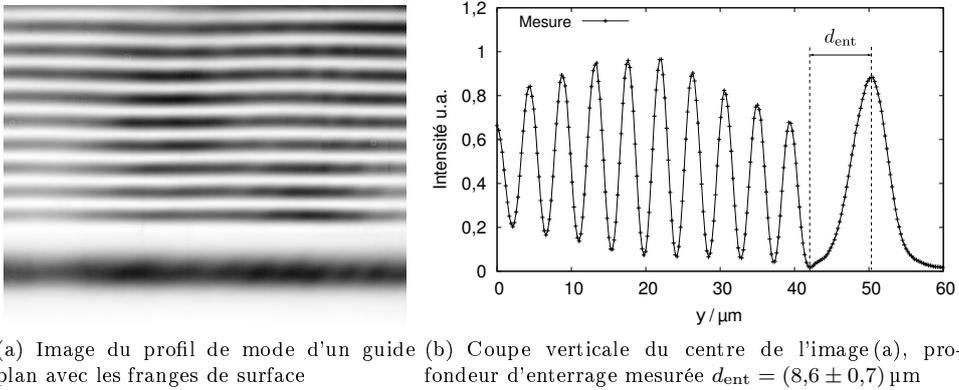


FIGURE 3.21 – Mesure de la profondeur d'enterrage d'un guide plan

En résumé, les simulations présentées en section 3.4.2 ont montré l'intérêt d'enterrer les guides d'onde pour symétriser l'interaction verticale avec le canal microfluidique. Cependant, lors de la mesure de la profondeur d'enterrage, nous nous sommes rendu compte d'un écart considérable entre les profondeurs d'enterrage du guide confiné et du guide plan. Or, le mode incident au canal est guidé par un guide confiné, tandis que le couplage d'autre part du canal se fait avec un guide plan [125].

Nous avons donc re-simulé la structure étudiée en section 3.4.2 en tenant compte des différentes profondeurs d'enterrage du guide canal et du guide plan. La figure 3.22(a) montre le schéma de simulation ; la profondeur d'enterrage du guide canal était $d_{\text{ent}} = 5 \mu\text{m}$ et celui du guide plan $d_{\text{ent}} = 9 \mu\text{m}$. Les paramètres des guides ont été choisis de sorte à obtenir un mode d'une demi-largeur $w_s = 3,5 \mu\text{m}$. La figure 3.22(b) montre le champ optique propagé pour une largeur du microcanal $l_{\mu\text{c}} = 250 \mu\text{m}$. Une partie du champ est réfléchi à la paroi supérieure du canal, constituée par une interface fluide-verre. Ce phénomène apporte au couplage entre le guide canal et le guide plan, puisque la lumière réfléchi se propage en effet en direction de ce dernier au lieu d'être diffusée dans le superstrat. De l'autre côté du canal, le champ se couple partiellement dans le guide plan. La lumière diffusée des deux côtés du guide plan interagit avec ce dernier sur une longueur d'environ 1 mm. Cependant, cette interaction diminue vers la sortie du guide plan et n'est guère observable au bout d'une propagation d'environ 2 mm

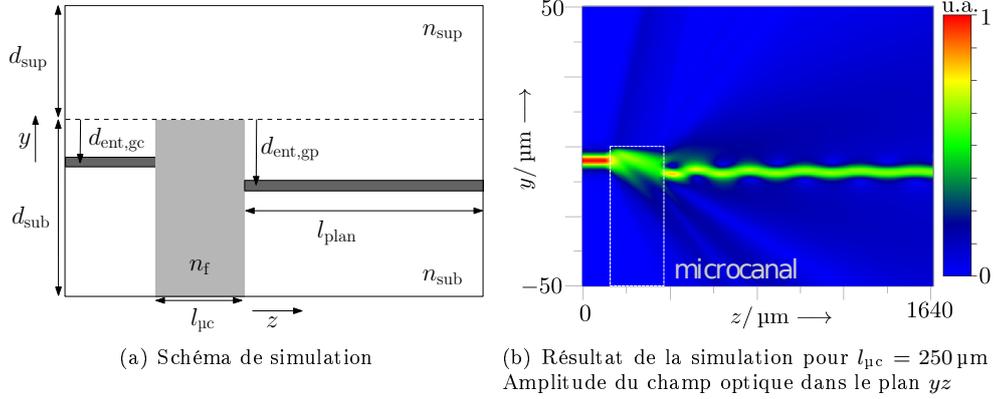


FIGURE 3.22 – Simulation 2D par BPM : étude de la transmission η en fonction de la largeur du canal $l_{\mu c}$; paramètres de la simulation : $d_{ent,gc} = 5 \mu m$, $d_{ent,gp} = 9 \mu m$, $n_{sub} = n_{sup} = 1,463$, $\Delta n = 6 \times 10^{-3}$, $n_f = 1,36$, $d_{sub} = 100 \mu m$, $d_{sup} = 100 \mu m$, $l_{plan} = 3000 \mu m$, $\lambda_s = 980 \text{ nm}$

dans le guide plan.

La figure 3.23 montre le coefficient de couplage en fonction de la largeur du microcanal $l_{\mu c}$. Puisque le guide canal et le guide plan sont décalé verticalement, la courbe montre un optimum et ne chute pas de façon monotone comme le modèle analytique montré sur la figure 2.15(b), page 63. L'optimum de couplage se trouve alors à une largeur du canal située autour de

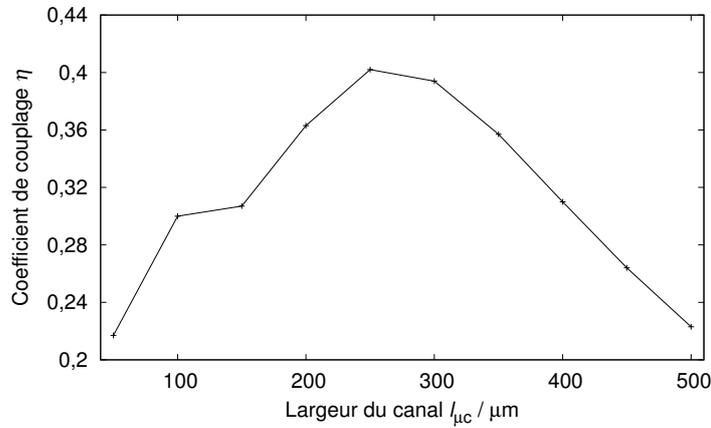


FIGURE 3.23 – Résultats de la simulation 2D par BPM : étude de la transmission η en fonction de la largeur du canal $l_{\mu c}$; schéma de la simulation donné sur la figure 3.22(a)

$l_{\mu c} = 250 \mu m$. À une largeur du canal $l_{\mu c} = 100 \mu m$, environ 30 % de la puissance est couplée dans le guide plan.

Après avoir étudié l'enterrage des guides d'onde et l'influence de la profondeur des guides sur le couplage à travers le microcanal, nous présentons dans la suite nos résultats de la réalisation de la partie microfluidique du capteur.

3.4.4 Réalisation de la structure microfluidique

Nous présentons ici la réalisation de la structure microfluidique. La première technique étudiée est une gravure sèche de type ionique réactif.

Réalisation par gravure sèche

L'étude de la gravure sèche dans le verre BF33 a pu être menée à bien grâce à une collaboration avec l'université de McGill (Montréal, Canada).

Les étapes principales de la fabrication des canaux microfluidiques ont été évoquées en section 1.3.3. Nous nous contentons ici alors de donner les paramètres du procédé et de présenter les résultats de gravure.

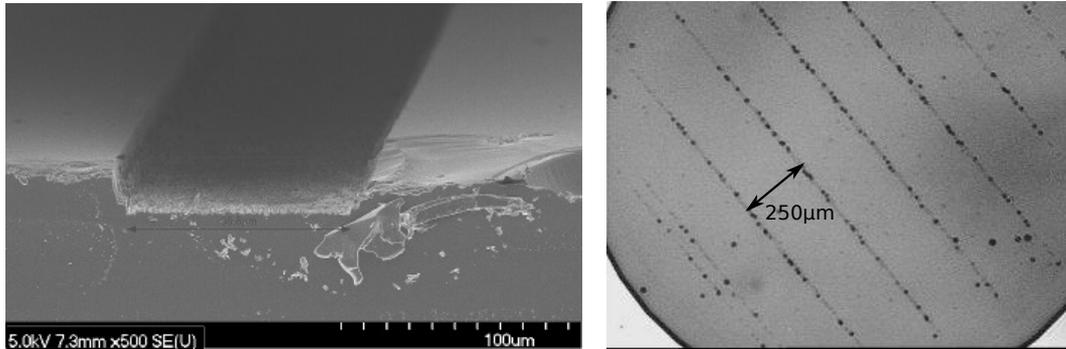
Le matériel de masque utilisé était du silicium amorphe d'une épaisseur de $3,5\ \mu\text{m}$, déposé par pulvérisation cathodique pendant 8 h sur le verre contenant déjà des guides d'onde.

Lithographie Les paramètres de la lithographie étaient :

- un dépôt de $2\ \mu\text{m}$ de résine S1813 par enduction centrifuge;
- un recuit sur une plaque chauffante à $115\ ^\circ\text{C}$ pendant 60 s;
- une insolation avec une lampe UV de $95\ \text{mJ}$;
- un développement pendant 60 s; et
- un durcissement sur plaque chauffante à $95\ ^\circ\text{C}$ pendant 15 min.

Ouverture du masque Pour l'ouverture du masque de silicium, nous avons utilisé un mélange de gaz $\text{SF}_6 + \text{C}_4\text{F}_8$. La vitesse de gravure du masque était $v_{\text{Si}} = (2,1 \pm 0,1)\ \mu\text{m}/\text{min}$; celle de la résine était $v_{\text{rés}} = (0,3 \pm 0,05)\ \mu\text{m}/\text{min}$, ce qui aboutit à une sélectivité $S = 1 : 7$.

Gravure du verre Le verre a été gravé grâce à un procédé RIE utilisant un mélange de gaz de $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{CH}_4 + \text{Ar}$ à une puissance $P = 200\ \text{W}$. Avec une sélectivité entre le silicium et le verre $S = 1 : (8,3 \pm 1)$, nous avons pu atteindre une profondeur maximale de $21,7\ \mu\text{m}$. La vitesse de gravure du verre obtenue était de $0,24\ \mu\text{m}/\text{min}$. La figure 3.24 montre deux images des structures gravées dans le verre. À gauche, nous voyons une image du canal microfluidique, d'une profondeur $d_{\mu\text{c}} = 20\ \mu\text{m}$ et d'une largeur $l_{\mu\text{c}} = 100\ \mu\text{m}$. À part des échantillons non-échangés, nous avons aussi entrepris des tests de gravure dans des substrats de verre échangés. La figure 3.24(b) montre une image d'un puits d'accès du canal microfluidique. La gravure de cet échantillon a été effectuée sur un dispositif contenant une série de guides d'onde droits. Le but de cette gravure était uniquement d'étudier le comportement de la gravure sur un substrat échangé. Dans le puits, nous remarquons des guides d'onde le traversant. En effet, la profondeur d'enterrage des guides est environ égale à la profondeur de gravure, ce qui fait que l'on y peut observer des vestiges des guides. Le long des traits formés par les guides, nous remarquons une densité élevée d'agrégats dont nous supposons qu'il s'agit de précipités d'argent, formés sous l'influence du bombardement avec les gaz réactifs et hautement énergétiques. Le procédé



(a) Image MEB (Microscope électronique à balayage) d'un canal microfluidique (b) Image microscopique d'un puits d'accès microfluidique avec des guides d'onde

FIGURE 3.24 – Images des échantillons gravés par RIE

entraînerait alors des pertes considérables, notamment au niveau des intersections entre les guides et le canal.

La gravure sèche RIE nous a permis de graver le verre à des profondeurs potentiellement suffisantes pour nos besoins. Cependant, le procédé de gravure est long et les résultats au sujet d'une utilisation avec des échantillons échangés ne sont pas concluants. Nous avons donc décidé d'essayer une technique plus conventionnelle et de réaliser le canal microfluidique à l'aide d'une microscie diamantée.

Réalisation par microsciage

Grâce à une lame diamantée d'une épaisseur de $200\ \mu\text{m}$, une microscie peut être utilisée pour la fabrication des microcanaux droits. La profondeur des canaux peut être contrôlée avec une précision de $50\ \mu\text{m}$. La largeur des canaux est fixée par l'épaisseur de la lame et était de $(235 \pm 10)\ \mu\text{m}$ au niveau de la surface du verre. Ceci est en effet plus large qu'initialement prévu mais permet d'après la figure 3.22(a) un couplage d'environ 40 % de la puissance de la lumière incidente avec le guide plan.

La figure 3.25 montre une vue par dessus et une par le côté d'un canal microfluidique, fabriqué avec la microscie. En effet, des grains de diamant d'une taille de l'ordre d'environ $10\ \mu\text{m}$ sont collés sur la lame de scie, effectuant l'action d'usinage. Par conséquent, les parois du canal montrent une certaine rugosité que l'on peut observer sur les bords du canal sur l'image de gauche. L'image de droite nous montre une coupe transversale du canal; nous apercevons le profil de canal typique pour la scie : légèrement plus ouvert vers le haut et se rétrécissant vers le fond du canal. Le canal montré sur cette figure est d'une profondeur de $(180 \pm 10)\ \mu\text{m}$.

La difficulté de cette technique est l'alignement avec les guides enterrés qui doit se faire visuellement. Les guides d'onde enterrés sont en effet repérés et marqués sous un microscope optique. Ceci permet un alignement avec la lame de la scie avec une précision de 100 à $200\ \mu\text{m}$.

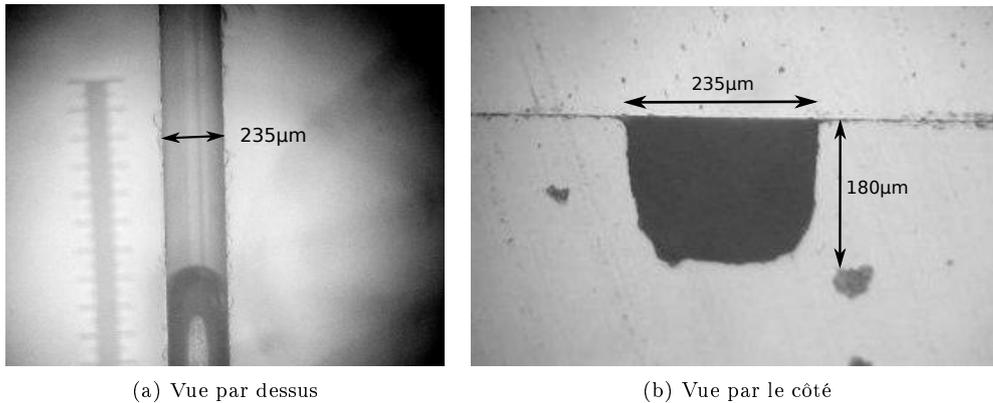


FIGURE 3.25 – Images de microscopie optique du microcanal fabriqué à l'aide d'une microscie

En conclusion, la technique de fabrication des canaux microfluidiques avec la microscie permet un prototypage relativement rapide. Cependant, l'alignement entre ceux-ci et les microcanaux est moins précis.

3.4.5 L'influence du recuit sur la modicité des jonctions-Y

Après la fabrication des microcanaux, un superstrat a été reporté sur l'échantillon par adhésion moléculaire en suivant la procédure décrite en section 3.3.2. Le recuit a été effectué en deux étapes : pendant 24 h à 150 °C, ensuite pendant 65 h à 140 °C. Lors de la caractérisation des jonctions-Y, nous nous sommes rendu compte que ces dernières supportaient plusieurs modes de propagation et n'étaient par conséquent plus dans la mesure de garantir le fonctionnement en tant qu'interféromètre. Nous avons donc fabriqué un nouvel échantillon en baissant légèrement le temps d'échange et la température de recuit. Les paramètres appliqués étaient :

- pour l'échange d'ions :
 - une thermalisation de 2 min,
 - une température $T_{\text{éch}} = 353 \text{ °C}$, et
 - un temps $t_{\text{éch}} = 14,5 \text{ min}$;
- pour l'enterrage : les paramètres de section 3.4.3 ; et,
- pour le report du superstrat : un recuit à $T = (113 \pm 3) \text{ °C}$ pendant 18 h.

Par conséquent, la durée de thermalisation plus courte ainsi que le recuit à une température moins élevée nous ont permis de maintenir un comportement monomodale des guides d'onde.

3.4.6 Caractérisation des jonctions-Y

Lors du découpage de l'échantillon, il faut choisir une longueur pour le guide plan. En section 3.4.2, nous avons estimé une longueur maximale $l_{\text{plan}} < 7,6 \text{ mm}$ afin d'éviter que la lumière diffracté du microcanal se recouple dans le guide plan.

L'influence de la longueur du guide plan

Nous avons donc découpé l'échantillon de façon à obtenir une longueur du guide plan $l_{\text{plan}} = (5 \pm 0,5)$ mm. L'arête de l'échantillon a été polie en pleine face; la face de sortie constitue alors un angle droit avec la direction de propagation de la lumière. La figure 3.26 (a) montre une image du profil de mode de l'interférogramme de la jonction-Y de $d_Y = 80 \mu\text{m}$. Superposés aux

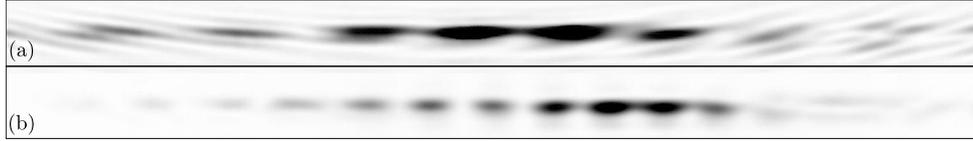


FIGURE 3.26 – Images des franges d'une jonction-Y avec un écart $d_Y = 80 \mu\text{m}$: (a) guide plan de longueur $l_{\text{plan}} = (5 \pm 0,5)$ mm, poli pleine face; (b) guide plan de longueur $l_{\text{plan}} = (3 \pm 0,5)$ mm, poli en biseau

franges dues à la jonction-Y, nous apercevons des traits d'interférences horizontales – surtout dans la partie gauche de l'image – qui indiquent que les trajectoires des rayons optiques à l'origine de cet effet sont comprises dans le plan vertical. Nous attribuons cet effet à la réflexion interne de la lumière diffractée dans le substrat lors de la traversé du canal. La figure 3.26 (b) montre le profil de mode de la même jonction-Y avec un guide plan raccourci à $l_{\text{plan}} = (3 \pm 0,5)$ mm.

De plus, la lumière couplée dans le substrat peut perturber l'interférogramme, non seulement au sein du dispositif, mais aussi quand cette dernière est captée par l'objectif, où elle se superpose sur l'image des franges. Une possibilité pour résoudre ce problème est de diffuser la lumière perturbatrice en sortant du dispositif. Cela peut être réalisé en polissant la face de sortie sous un angle aigu en utilisant un grain de diamant grossier. La surface rugueuse diffuse alors la lumière se propageant dans le substrat et superstrat, sans pour autant affecter les ondes guidées dans le guide plan. Les deux types de polissage sont montrés sur la figure 3.27. La lumière incidente sur le biseau rugueux est alors de nouveau diffractée, ainsi diminuant sa

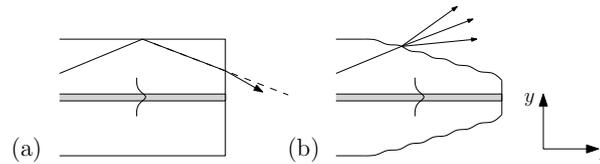


FIGURE 3.27 – Polissage de l'arête de sortie : (a) pleine face, lisse; (b) biseau rugueux

capacité à interférer avec la lumière du guide plan au sein de l'objectif.

Mesure de la largeur verticale des modes du guide plan

Après avoir déterminé une longueur du guide plan adaptée à nos besoins, nous avons mesuré le profil de mode de l'interférogramme à la sortie du guide plan. L'interférogramme est issu d'une jonction-Y d'un écart $d_Y = 120 \mu\text{m}$. La figure 3.28 montre une coupe verticale

du champ dont nous déduisons une demi-largeur verticale du mode $w_{s,\text{vert}} = (4,1 \pm 0,5) \mu\text{m}$. En supposant que la rediffusion thermique du guide plan soit représentative pour celle d'un

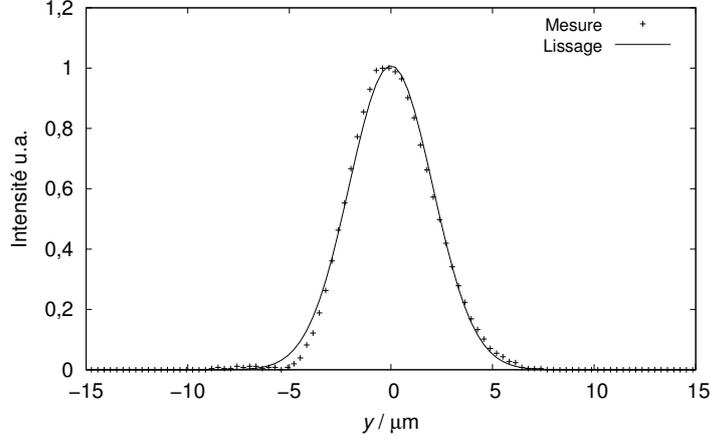


FIGURE 3.28 – Intensité d'une coupe verticale à travers le maximum d'une frange, mesuré à la sortie du guide plan et lissage avec une fonction gaussienne

guide canal, nous pouvons calculer la demi-largeur horizontale $w_{s,\text{hor}}$ du mode fondamental du guide canal après l'enterrage à l'aide des mesures montrées sur la figure 3.12, page 93, et trouvons $w_{s,\text{hor}} = (6,6 \pm 0,5) \mu\text{m}$.

L'étude de la visibilité des interférogrammes

Selon l'équation (2.41), le décalage Δx de l'interférogramme en réponse à un effet photothermique est d'autant plus important que la distance entre les bras d_Y est petite. Cependant, un écart trop petit posera des difficultés au niveau de l'alignement avec le faisceau d'excitation puisque ce dernier doit provoquer l'effet photothermique exclusivement devant un des bras de la jonction-Y. Dans la suite, l'étude sera portée alors sur la caractérisation des interférogrammes provenant des 10 jonctions-Y différentes afin de déterminer un écart d_Y optimal. Les interférogrammes seront analysés en fonction de leur visibilité et la période des franges à la sortie du guide plan.

La visibilité est une grandeur qui quantifie le pouvoir de deux ondes de former un interférogramme. Dans notre type d'interféromètre, elle dépend de la cohérence temporelle de la source laser de sonde, mais aussi du recouvrement spatial entre les deux faisceaux issus de la jonction-Y. Elle est définie comme

$$\mathcal{V}(x) = \frac{e_{\text{sup}}(x) - e_{\text{inf}}(x)}{e_{\text{sup}}(x) + e_{\text{inf}}(x)}, \quad (3.34)$$

où $e_{\text{sup}}(x)$ est l'enveloppe supérieur de l'interférogramme et $e_{\text{inf}}(x)$ est l'enveloppe inférieur. Une visibilité $\mathcal{V}(x) = 1$ signifie une cohérence temporelle entre les deux faisceaux et un recouvrement total entre ces derniers. À l'inverse, $\mathcal{V}(x) = 0$ peut signifier soit une absence de

cohérence, soit une absence de recouvrement entre les faisceaux.

La cohérence temporelle signifie le pouvoir d'une onde à interférer avec une copie d'elle même, retardée au maximum d'un temps τ_c . La distance associée à ce temps de propagation est appelée la *longueur de cohérence* et se calcule selon $L_c = \tau_c c_0 / n$, où c_0 est la vitesse de l'onde dans le vide et n l'indice du matériau de propagation. La longueur de cohérence est une propriété importante d'une source lumineuse. Elle est reliée à sa largeur spectrale et peut atteindre des dizaines de kilomètres pour des laser monochromatiques [126]. La source



FIGURE 3.29 – Images des franges d'une jonction-Y d'un écart $d_Y = 100 \mu\text{m}$ au dessus (a) et $d_Y = 220 \mu\text{m}$ en dessous (b)

laser utilisée lors de ce travail est de type Fabry-Perot¹, stabilisée grâce à un DBR² externe. Sa longueur de cohérence est de l'ordre du centimètre, largement supérieure aux différences de marche attendues dans notre interféromètre. Ainsi, en évaluant la visibilité des interférogrammes, nous pouvons obtenir une information sur le recouvrement entre les deux faisceaux issus de la jonction-Y. La longueur du guide plan étant déterminée, il s'agira alors de déterminer l'écart d_Y entre les bras de sorte à optimiser le recouvrement entre les deux faisceaux et, par conséquent, maximiser la visibilité des franges. En effet, une visibilité élevée sur une plage large permet d'exploiter au mieux la dynamique de la caméra détectant l'interférogramme et ainsi une meilleure précision sur la mesure du décalage des franges.

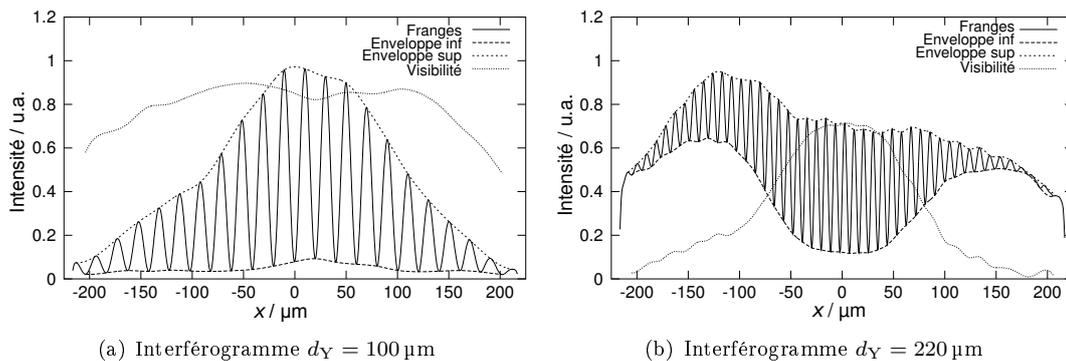


FIGURE 3.30 – Coupes horizontales des interférogrammes mesurés sur le banc de profil de mode

La figure 3.29 montre deux images typiques du profil de mode d'un interférogramme. En haut (a), nous voyons un interférogramme provenant d'une jonction-Y de $d_Y = 100 \mu\text{m}$ avec une visibilité globalement élevée. L'image du bas (b) provient d'une jonction-Y de $d_Y = 220 \mu\text{m}$ et

1. Maurice Paul Auguste Charles Fabry, Physicien français, 1867 – 1945. Jean-Baptiste Alfred Perot, Physicien français, 1863 – 1925

2. DFB : Distributed Bragg reflector

montre une visibilité $\mathcal{V}(x)$ qui diminue surtout vers les bords de l'interférogramme, indiquant un recouvrement partiel entre les deux faisceaux.

La figure 3.30 montre des coupes horizontales des deux interférogrammes abordés ci-dessus. Nous avons tracé les enveloppes supérieures et inférieures afin d'évaluer la visibilité des franges qui est tracée, elle aussi, sur ces graphes. Les enveloppes ont été tracés en détectant les maxima et minima des franges. Ces points ont ensuite servis en tant que maille pour une interpolation de type *polynomiale*. À une distance $l_{\text{plan}} = (3 \pm 0,5)$ mm, les interférogrammes sont visibles sur une largeur d'environ $400 \mu\text{m}$. En comparant les figures 3.30(a) et 3.30(b), nous remarquons que la zone de haute visibilité se rétrécit et la période des franges chute quand la distance entre les bras d_Y augmente.

La figure 3.31(a) montre la visibilité des interférogrammes en fonction de l'écart d_Y des bras des jonctions-Y. Puisque la visibilité est une fonction de l'endroit x , nous avons choisi de

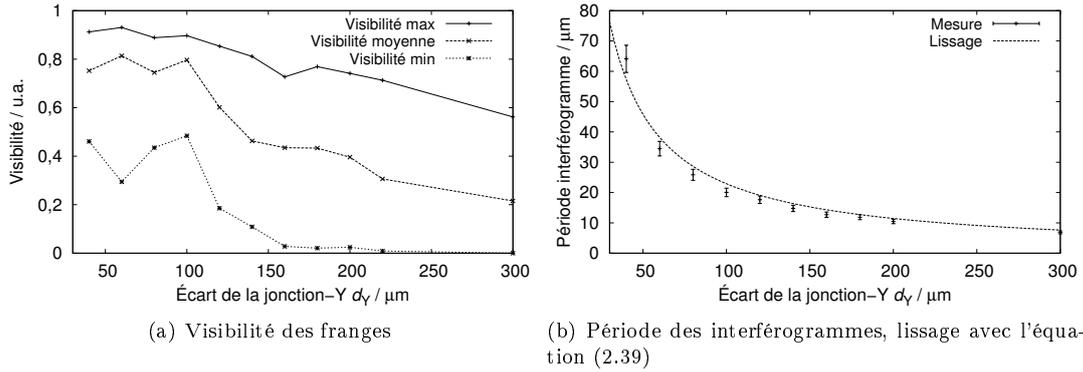


FIGURE 3.31 – Période et visibilité des jonctions-Y en fonction de l'écartement des bras

la représenter par rapport à sa valeur maximale, minimale et sa valeur moyennée sur la plage de $400 \mu\text{m}$ évoqués ci-dessus. En effet, puisque nous souhaitons obtenir une visibilité élevée sur une plage large, nous nous ramenons surtout à sa valeur moyenne. Celle-là est relativement constante jusqu'à un écart $d_Y = 100 \mu\text{m}$ et chute après. Il est à noter que la visibilité peut être perturbée par une répartition déséquilibrée de la puissance entre les bras des jonctions-Y, due, par exemple, à des problèmes de lithographie. De plus, des éclats dans la paroi du canal peuvent engendrer des pertes supplémentaires et asymétriques, baissant ainsi localement la visibilité des franges.

À une longueur du guide plan d'environ $l_{\text{plan}} = 2,5$ mm, une visibilité moyenne d'environ $\bar{\mathcal{V}} = 0,8 \pm 0,05$ peut être garantie pour des jonctions d'un écart $d_Y \leq 100 \mu\text{m}$. Dans ce cas, la période des franges est supérieure à $20 \mu\text{m}$.

3.5 Conclusion

En résumé, dans ce chapitre, nous avons présenté la réalisation d'un capteur photothermique sur substrat de verre.

D'abord, nous avons rappelé la théorie de l'échange d'ions dans le verre. Puis, nous avons déterminé les caractéristiques de l'échange argent/sodium dans le substrat de verre BF33 à une température $T_{\text{éch}} = 353^\circ\text{C}$. En effet, à cette température la diffusivité des ions Ag^+ et Na^+ est du même ordre de grandeur et l'effet d'alcalin-mixte est faible. Les profils de diffusion unidimensionnels sont donc proches d'une fonction d'erreur complémentaire.

En s'appuyant sur ces résultats, nous avons ensuite dimensionné l'échange pour les interféromètres intégrés. Pour ce faire, nous avons d'abord étudié le comportement d'un guide confiné afin d'obtenir un comportement monomodale à une longueur d'onde $\lambda = 980\text{ nm}$. Pour une ouverture de masque $W = 2\text{ }\mu\text{m}$, un temps d'échange $t_{\text{éch}} = 16\text{ min}$ aboutissait aux guides supportant uniquement le mode fondamental, dont la demi-largeur verticale était $w_{\text{s,vert}} = (2,5 \pm 0,5)\text{ }\mu\text{m}$. Cependant, lors du report du superstrat, le recuit de l'échantillon a entraîné une rediffusion des guides qui les a rendus multimodes. Par conséquent, le temps d'échange a été baissé à $t_{\text{éch}} = 14,5\text{ min}$ et la température du recuit réduite.

Grâce à des simulations avec la méthode BPM, nous avons ensuite simulé l'influence de la position verticale des guides par rapport au microcanal. En effet, la simulation a soulevé l'intérêt d'un enterrage des guides à une profondeur $d_{\text{ent}} \geq 2w_{\text{s,vert}} = (5 \pm 1)\text{ }\mu\text{m}$, augmentant ainsi le couplage entre la jonction-Y et le guide plan d'environ 5% à plus que 60% de la puissance pour un canal de largeur $l_{\mu\text{c}} = 100\text{ }\mu\text{m}$.

L'enterrage des guides mené par la suite a été effectué en appliquant une tension $U = 400\text{ V}$ au verre pendant 100 min à une température $T = 260^\circ\text{C}$. La profondeur d'enterrage d'un guide confiné a été mesurée comme $d_{\text{ent}} = (4,9 \pm 0,9)\text{ }\mu\text{m}$, tandis que celle du guide plan était plus élevée et égale à $d_{\text{ent}} = (8,6 \pm 0,7)\text{ }\mu\text{m}$.

Ensuite, nous avons présenté deux façons de fabriquer le canal microfluidique. Une gravure sèche par RIE a abouti à des canaux de profondeur d'environ $d_{\mu\text{c}} = 22\text{ }\mu\text{m}$, suffisante pour assurer un bon couplage de l'onde de la sonde à travers le canal. Cependant, nous avons observé une présence d'agrégats – vraisemblablement de l'argent métallique – conséquence de l'interaction entre les gaz réactifs et les guides d'onde. Craignant une augmentation considérable des pertes de propagation, nous avons donc étudié la possibilité de réaliser les canaux microfluidiques par microusinage avec une lame diamantée.

Le microusinage permet un prototypage relativement rapide au prix d'une précision d'alignement réduite et une surface du canal d'une rugosité dans l'ordre des $10\text{ }\mu\text{m}$. La largeur du canal était $l_{\mu\text{c}} = (235 \pm 10)\text{ }\mu\text{m}$ et la profondeur $d_{\mu\text{c}} = (180 \pm 10)\text{ }\mu\text{m}$.

Enfin, nous avons caractérisé les interférogrammes des différentes jonctions-Y par rapport à leur visibilité \mathcal{V} afin de déterminer un écart d_Y optimal entre leurs bras de sortie. En effet, un écart trop petit réduit le nombre de franges de l'interférogramme et rend difficile l'alignement avec le faisceau d'excitation. D'un autre côté, un écart trop important réduit le

recouvrement entre les faisceaux et ainsi la visibilité des franges. Pour une longueur du guide plan $l_{\text{plan}} = (3 \pm 0,5) \mu\text{m}$, nous avons déterminé un écart optimal $d_Y \leq 100 \mu\text{m}$, amenant à une visibilité moyenne $\bar{\mathcal{V}} = 0,8 \pm 0,05$ et une période des franges supérieure à $20 \mu\text{m}$.

Chapitre 4

Caractérisation du capteur réalisé

Sommaire

4.1	Introduction	112
4.2	Procédure expérimentale	112
4.2.1	Réactifs chimiques	112
4.2.2	Banc de caractérisation	113
4.2.3	Procédure de mesure	115
4.2.4	Détection de la phase de l'interférogramme	115
4.3	Caractérisation du capteur	117
4.3.1	Détermination du volume de fluide sondé	117
4.3.2	Caractérisation en fonction de l'énergie du faisceau d'excitation	120
4.3.3	Caractérisation du comportement temporel du capteur	121
4.3.4	Caractérisation en fonction de la concentration de l'absorbant	124
4.3.5	Mesure de la limite de détection du capteur	126
4.3.6	Conclusion	128
4.4	Limitations de la précision sur la détection de phase	128
4.4.1	Limitations par la caméra	128
4.4.2	Influence d'une inégalité de la largeur du canal	130
4.4.3	Erreur de phase introduite par l'algorithme FFT	131
4.4.4	Erreur due à l'instabilité fréquentielle de la source laser	133
4.4.5	Conclusion	134
4.5	Perspectives de ce travail	135
4.5.1	Pistes d'amélioration du capteur	135
4.5.2	Hybridation avec une fonction d'excitation de l'analyte	137
4.5.3	Échantillonnage de l'interférogramme sur puce	142
4.6	Conclusion	144

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la caractérisation du capteur photothermique, réalisé au cours de cette étude et présenté au chapitre 3. D'abord, nous décrivons les réactifs chimiques, suivis par une description de la procédure expérimentale, la présentation du banc de caractérisation, de la procédure de mesure et de la technique d'extraction de la phase de l'interférogramme. Ensuite, nous présentons la caractérisation du capteur en étudiant ce dernier en fonction de plusieurs paramètres. Puisque celui-ci a été dimensionné pour l'utilisation de faibles volumes d'échantillon, nous déterminons dans un premier temps le volume de fluide sondé au sein du canal. Ensuite, une étude est menée portant sur le comportement temporel du signal du capteur en réponse à une excitation impulsionnelle de l'absorbant. Puis, nous caractérisons le capteur en fonction de la concentration de l'absorbant et de l'énergie d'excitation. Finalement, la limite de détection du capteur est déterminée en mesurant le bruit de mesure.

Enfin, nous présentons les perspectives de ces travaux. En particulier, deux études sont menées ; l'une visant à augmenter le degré d'intégration du système en l'hybridant avec une fonction d'excitation. Dans l'autre, nous proposons d'échantillonner l'interférogramme sur puce, nous affranchissant alors du besoin d'utiliser une caméra.

4.2 Procédure expérimentale

Cette section est découpée en quatre parties différentes. D'abord, nous présentons le banc de caractérisation du capteur, qui s'appuie sur celui de la mesure du profil de mode. Puis, nous présentons les réactifs chimiques utilisés au cours des expériences. Ensuite, nous abordons le protocole de mesure de l'effet photothermique s'appuyant sur la détection du déphasage de l'interférogramme. Enfin, la technique de l'extraction de phase de l'interférogramme est présentée.

4.2.1 Réactifs chimiques

Afin de pouvoir caractériser le capteur, il nous faut une substance non-fluorescente et absorbante à la longueur d'onde du laser d'excitation. La figure 4.1 montre le spectre d'absorption de l'actinide mineur neptunium(IV) qui se trouve dans le combustible nucléaire usé. Puisqu'il nous n'était pas possible de travailler sur des matières radiotoxiques dans notre laboratoire, nous avons choisi d'utiliser un absorbant témoin, le nitrate de cobalt, qui présente un pic d'absorption dans la même gamme spectrale que le neptunium. En effet, le nitrate de cobalt est un bon absorbant de référence puisque il a été utilisé fréquemment dans le contexte des expériences photothermiques [73, 70]. À la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm de notre laser d'excitation, l'absorptivité molaire du cobalt est égale $\varepsilon = 17,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et, par conséquent, sa section efficace est égale $\sigma = \varepsilon/N_A = 2,9 \times 10^{-24} \text{ m}^2$.

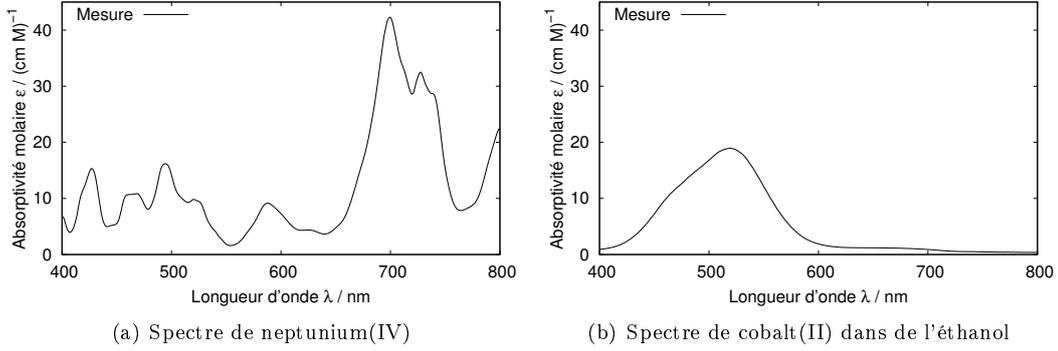


FIGURE 4.1 – Spectres d’absorption de l’actinide mineur neptunium(IV) et du nitrate de cobalt, dissout dans de l’éthanol

Une solution mère de cobalt(II) hexahydrate (BDH Prolabo) en éthanol (Merck, pureté 99,9 %) a été préparée à une concentration $c_{Co} = 1$ M, étalonnée grâce à des mesures d’absorptiométrie. La solution mère a ensuite été diluée à deux solutions intermédiaires aux concentrations $c_{Co,1} = 10^{-1}$ M et $c_{Co,2} = 10^{-2}$ M. En partant de ces solutions, nous avons respectivement préparé des solutions de test aux concentrations $c_{Co,(1,2)} = [0,2 \ 0,4 \ 0,6 \ 0,8] \times c_{Co,(1,2)}$ à l’aide de pipettes automatiques étalonnées.

Des fluides organiques tels que l’éthanol présentent des capacités thermiques c_p et densités massiques ρ relativement basses, ce qui est avantageux dans des expériences photothermiques à excitation pulsée. Les propriétés thermiques de l’éthanol sont données par

- un coefficient thermo-optique $\partial n / \partial T = -4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$,
- une capacité thermique massique isobare $c_p = 2,44 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$,
- une densité massique $\rho = 0,78945 \text{ g}/\text{cm}^3$, et
- une conductivité thermique $k_{th} = 0,169 \text{ W}/(\text{K}\cdot\text{m})$.

Après avoir présenté les réactifs chimiques utilisés lors des caractérisations, nous décrivons maintenant le banc de caractérisation.

4.2.2 Banc de caractérisation

Le banc de caractérisation du capteur est fondé sur celui de la mesure du profil de mode, présenté en section 3.3.3, avec l’ajout d’un système de focalisation du faisceau d’excitation.

Le schéma du banc est montré sur la figure 4.2. Le capteur est monté sur un micropositionneur, réglable en direction x , où il est tenu en place par aspiration. Le laser de sonde (Fiber Bragg Grating Stabilized Diode, 27-7602-300, JDS Uniphase) à $\lambda_s = 980$ nm est amené au guide d’accès du capteur par une fibre monomode, fixée sur un micropositionneur qui est réglable sur 3 axes. Une image du capteur sur le banc de mesure est visible sur la figure 4.3, où on aperçoit la fibre d’injection du laser de sonde à gauche du dispositif. L’interférogramme obtenu sur l’arête de sortie du capteur est focalisé par un objectif de microscope achromatique 5x (M Plan Apo NIR, Mitutoyo, NA = 0,14, $f = 40$ mm) sur la dalle de détection d’une

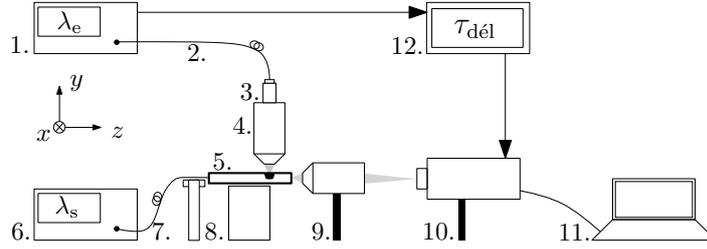


FIGURE 4.2 – Banc de caractérisation du capteur : 1. Laser d’excitation $\lambda_e = 532$ nm, 2. Fibre multimode 800 μm diamètre de cœur, 3. Collimateur à fibre, 4. Objectif de microscope 40x monté sur micropositionneurs- xyz , 5. Capteur, 6. Laser de sonde $\lambda_s = 980$ nm, 7. Fibre HI1060, 8. Micropositionneurs, 9. Objectif de microscope 10x, 10. Goodrich InGaAs caméra avec un filtre pour le faisceau d’excitation, 11. Traitement de signal, 12. Générateur de retard

caméra infrarouge (SU320KTSW-1.7RT, Goodrich, 320×256 pixel, avec un pas de $25 \mu\text{m}$). La caméra est connectée à un ordinateur où s’effectue ensuite la détection de la phase de l’interférogramme.

Le laser d’excitation (Minilite I, Continuum) émet des impulsions d’une durée $\tau_p = (4 \pm 1)$ ns à une longueur d’onde $\lambda_e = 532$ nm, réglable jusqu’à 12 mJ par impulsion à une fréquence de répétition ν_r entre 1 Hz et 15 Hz. Puisque le laser n’est pas monomode transversalement, sa distribution radiale en intensité diffère légèrement d’un profil gaussien [127]. Le faisceau du laser est focalisé à travers une lentille de distance focale $f = 4$ cm et $\text{NA} = 0,24$ à un waist de l’ordre de dizaines de micromètres [128]. Il est ensuite couplé dans une fibre à saut d’indice d’un diamètre de cœur de 800 μm et d’une longueur $l = 5$ m (HCP800, Sedi Fibres). En effet, quand la taille du faisceau rentrant dans une fibre est petite devant son diamètre, sa distribution radiale en intensité ne change guère sur les premiers 10 à 1000 m de propagation [129]. À la sortie de la fibre, le faisceau est collimaté puis focalisé par un objectif de microscope (40x, $\text{NA} = 0,65$) monté sur un système réglable sur 3 axes. En supposant une taille du waist entre

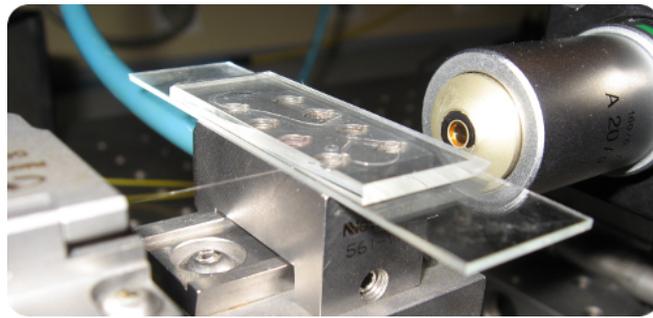


FIGURE 4.3 – Image du dispositif sur le banc de caractérisation du profil de mode (l’objectif figurant sur la photo n’est pas celui utilisé lors de la caractérisation du dispositif)

50 μm et 150 μm derrière l’objectif, nous déduisons d’après l’équation (2.66) une constante temporelle dans l’éthanol entre $t_c = 7$ et 64 ms.

Dans le cas d’une excitation pulsée, la température dans le fluide autour du waist du

faisceau d'excitation w_e augmente de façon quasi-instantanée et chute ensuite avec un temps caractéristique comparable à t_c . Par conséquent, il est important de synchroniser la prise de l'image de la caméra avec l'impulsion du laser. Ceci a été accompli par un générateur de retard électronique (DG645, Stanford Research Systems).

La procédure de mesure de l'interférogramme et l'extraction de la phase seront détaillées dans la prochaine section.

4.2.3 Procédure de mesure

Comme présenté en section 2.4.4, le canal microfluidique débouche sur les deux arêtes latérales du capteur. Le canal peut ainsi être rempli en exploitant la capillarité. Afin de réduire l'évaporation du liquide, nous avons couvert les deux ouvertures du canal avec du coton imbibé d'éthanol.

La mesure a été effectuée en mode *tir simple*, c'est-à-dire qu'un seul tir du laser contribue à l'effet photothermique et ainsi au déphasage enregistré. Pour certaines mesures, la même valeur a été mesurée plusieurs fois afin de déterminer l'intervalle de confiance de la mesure. Dans ces cas, il est à noter que l'erreur relative en intensité entre deux impulsions du laser est indiquée par le fabricant à $\delta E/E = 0,03$.

La figure 4.4 montre un schéma de la configuration du générateur de retard. L'exposition

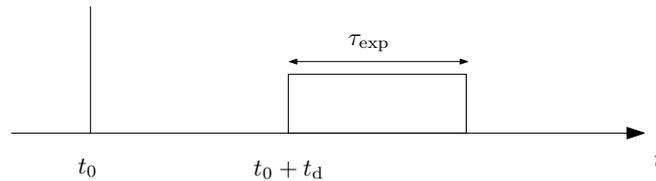


FIGURE 4.4 – Illustration de la configuration du générateur de retard ; tir laser à t_0 , déclenchement de la caméra à t_d , temps d'exposition de la caméra τ_{exp}

de la caméra est déclenchée après un délai t_d en partant du moment de l'impulsion de laser à t_0 .

Une mesure d'un déplacement des franges au sein de l'interférogramme consiste à enregistrer deux images ; une image de référence, où le laser d'excitation est bloqué, et une image de signal déclenché par le tir du laser. L'intervalle écoulé entre les deux enregistrements était de l'ordre de 5 s.

Après avoir enregistré les deux images, il s'agit de déterminer la phase des interférogrammes. La technique utilisée sera décrite dans la partie suivante.

4.2.4 Détection de la phase de l'interférogramme

La figure 4.5 montre un exemple de deux images enregistrées lors de l'expérience, qui présentent un décalage de phase $\Delta\varphi = 0,08 \times 2\pi$. La phase de l'interférogramme peut être obtenue grâce à sa transformée de Fourier. La transformée de Fourier permet de représenter un

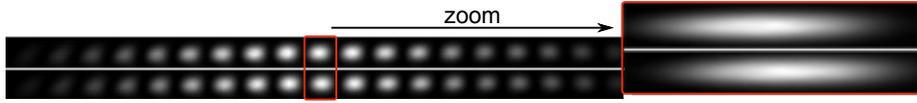


FIGURE 4.5 – Mesure d’un décalage entre deux interférogrammes provenant d’une jonction-Y de $d_Y = 100 \mu\text{m}$ à une longueur d’onde $\lambda_s = 980 \text{ nm}$: image de signal(en haut) ; image de référence(en bas)

signal par sa décomposition en sinusoïdes. L’algorithme réalisant une transformée de Fourier discrète le plus répandu est la FFT (*Fast Fourier Transformation*). Puisque l’interférogramme obtenu du capteur étudié ici est périodique, il est intéressant de l’analyser à l’aide d’une FFT. La figure 4.6 montre le spectre d’une ligne horizontale de l’interférogramme visible sur la figure 4.5. L’image ayant une largeur de $N_x = 360$ pixel, sa transformée de Fourier représente

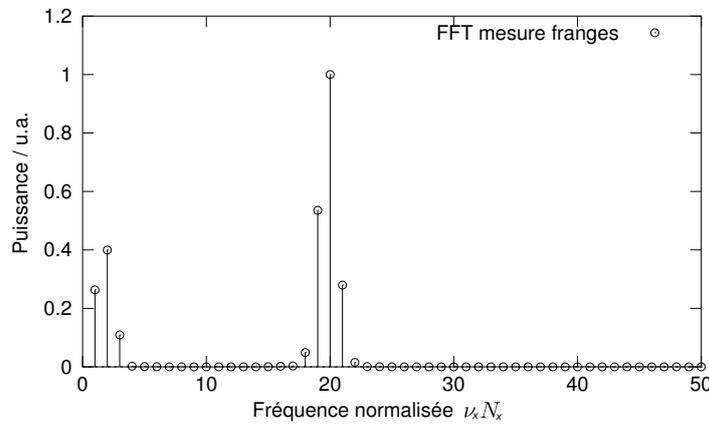


FIGURE 4.6 – Spectre d’une ligne horizontale de l’interférogramme sur la figure 4.5

son contenu sur $N_x = 360$ fréquences discrètes dont seulement $N_x/2 = 180$ contiennent une information unique. Ici, l’information est présente surtout autour des basses fréquences – nous avons alors choisi de tracer le spectre uniquement sur une plage de fréquences ν_x normalisées par N_x entre $\nu_x N_x = 0$ à $\nu_x N_x = 50$. Sur la figure 4.5 nous observons une fréquence principale de l’interférogramme en comptant environ 19 à 20 périodes sur la largeur de l’image. Dans son spectre sur la figure 4.6, nous retrouvons alors un pic correspondant à $\nu_x N_x = 20$. L’origine des pics secondaires autour de $\nu_x N_x = 20$ se trouve dans l’enveloppe ainsi que le fenêtrage de l’interférogramme et sera abordée plus tard.

Afin d’extraire la phase des interférogrammes, un algorithme effectue les opérations suivantes : les images enregistrées sont transformées en des matrices deux-dimensionnelles dont nous extrayons la ligne avec l’intensité moyenne la plus élevée. Les données extraites sont ensuite préparées pour la FFT en soustrayant la partie continue et en effectuant une opération appelée *zero padding*. L’algorithme étant basé sur une approche *divide and conquer*, il est le plus efficace sur des données d’une longueur puissance de 2. Le zero padding ici consiste alors à ajouter des zéros aux données échantillonnées, de sorte à atteindre une longueur puissance

de 2. Ensuite, les données sont multipliées avec une fenêtre de Hanning qui permet d'atténuer les artefacts induits par l'échantillonnage et l'algorithme FFT [130]. Puis, les données transformées sont parcourues pour le maximum, présent normalement à la fréquence principale de l'interférogramme ν_{if} . À cette fréquence, la phase peut être obtenue selon $\varphi(\nu_{if}) = \arg(\tilde{y}(\nu_{if}))$, où \tilde{y} est la transformée de Fourier de l'interférogramme. La différence de phase entre les deux interférogrammes correspondant aux images de signal et de référence peut ensuite être trouvée en évaluant :

$$\Delta\varphi = \varphi_s(\nu_{if}) - \varphi_r(\nu_{if}), \quad (4.1)$$

où $\varphi_{s,r}$ sont respectivement les phases des images de signal et de référence.

Ayant présenté le banc expérimental pour la caractérisation du capteur ainsi que le procédé de mesure et de l'extraction de phase de l'interférogramme, nous allons porter notre regard dans la suite sur les résultats de caractérisation du capteur photothermique réalisé au cours de ces travaux.

4.3 Caractérisation du capteur

Dans cette partie, nous présentons la caractérisation du capteur photothermique. En particulier, nous étudions la réponse du capteur en fonction

- de l'alignement avec le faisceau d'excitation ;
- de l'énergie du faisceau d'excitation E ;
- du retard temporel de la caméra t_d par rapport au moment d'excitation ; et
- de la concentration d'un élément absorbant à la longueur d'onde $\lambda_e = 532$ nm.

Enfin, nous présentons les performances du système en termes de limite de détection $\Delta\varphi_{\min}$ et de volume d'échantillon sondé.

4.3.1 Détermination du volume de fluide sondé

Dans un premier temps, nous avons optimisé l'alignement entre le waist w_e et la zone de sondage sur les axes y et z . Ensuite, nous avons étudié la réponse du capteur en fonction de la position latérale x du faisceau d'excitation par rapport à la jonction-Y. En effet, cette mesure nous permet non seulement d'optimiser l'alignement entre le faisceau et la zone de sondage, mais aussi de déterminer la taille du waist du faisceau d'excitation. La connaissance de cette dernière est en effet essentielle pour la détermination de la constante temporelle thermique du système t_c , cf. l'équation (2.65), et du volume de fluide sondé V_s .

Le waist peut être déterminé en mesurant la réponse du capteur lorsque le faisceau est déplacé le long du canal. En lissant la réponse avec un modèle approprié, w_e , t_c et V_s peuvent être déduits. Afin de modéliser l'effet du déplacement du faisceau d'excitation sur la réponse du capteur, nous nous appuyons sur la théorie développée en section 2.5, qui représente le profil radial au waist du faisceau d'excitation par une gaussienne. En sachant que le vrai profil transversal dispose d'une allure légèrement plus plate qu'un profil gaussien [127], cette

approche nous permet tout de même d'approximer la taille du waist du faisceau d'excitation. En partant de l'équation (2.68), nous écrivons le déphasage $\Delta\varphi$ comme suit :

$$\Delta\varphi(x) = \Delta\varphi_{\max} \exp\left(-2\frac{x^2}{w_e^2}\right), \quad (4.2)$$

où

- $\Delta\varphi_{\max}$ est le déphasage maximal, obtenu quand le waist w_e est placé devant un des bras de la jonction-Y ; et,
- x est la position du faisceau d'excitation.

Quand le waist w_e est décalé par rapport à sa position optimale dans le canal, l'échauffement peut en effet avoir lieu simultanément devant les deux bras de sortie de la jonction-Y, réduisant ainsi le déphasage relatif entre le faisceau de sonde et le faisceau de référence. Nous considérons que ces deux derniers traversent le canal aux positions $x_0 \pm d_Y/2$ et que la demi-largeur horizontale du waist du faisceau de sonde est petite devant le waist du faisceau d'excitation :

$$w_{s,\text{hor}} \ll w_e. \quad (4.3)$$

Dans ce cas, nous pouvons écrire une fonction d'atténuation $h(x)$ telle que :

$$h(x) = \exp\left[-2\frac{(x - \frac{d_Y}{2})^2}{w_e^2}\right] - \exp\left[-2\frac{(x + \frac{d_Y}{2})^2}{w_e^2}\right] \quad (4.4)$$

et par conséquent une expression pour le déphasage réduit $\Delta\varphi'(x)$ selon :

$$\Delta\varphi'(x) = h(x)\Delta\varphi_{\max}. \quad (4.5)$$

La figure 4.7 montre une mesure de la réponse du capteur en fonction de la position x du faisceau d'excitation et un lissage avec l'équation (4.5) où l'écart de la jonction-Y était $d_Y = 100 \mu\text{m}$. La courbe montre un minimum vers $x = (-55 \pm 5) \mu\text{m}$ et un maximum à $x = (60 \pm 5) \mu\text{m}$, où la zone échauffée a été créée en proximité de respectivement un des deux bras de la jonction-Y. De plus, nous observons le passage par zéro, où le faisceau était placé au centre de la jonction-Y. Le lissage avec l'équation (4.5) montre un bon accord entre le modèle et l'expérience, ce qui soutient l'hypothèse selon laquelle le profil du faisceau d'excitation est gaussien. Les paramètres du lissage étaient le déphasage maximal $\Delta\varphi_{\max}$ et le waist du faisceau d'excitation w_e qui ne montraient que peu de corrélation. Le résultat du lissage pour le waist était $w_e = (95 \pm 2) \mu\text{m}$.

En connaissant la valeur de w_e , nous pouvons maintenant vérifier l'hypothèse initiale de cette approche, donnée par l'équation (4.3). En effet, si l'hypothèse n'est pas valable et w_s ne peut pas être négligé devant w_e , la valeur de w_e , obtenue par le lissage ci-dessus, surestimera la valeur réelle de w_e . Nous allons alors estimer la demi-largeur moyenne du faisceau de sonde lorsque celui-ci traverse le canal. En section 3.4.6, nous avons estimé une largeur horizontale

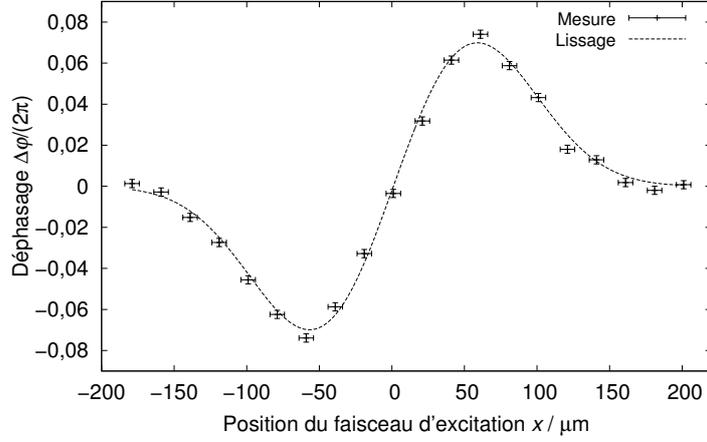


FIGURE 4.7 – Mesure du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction du déplacement du faisceau d'excitation le long du canal microfluidique en direction x : les paramètres de la mesure étaient $d_Y = 100 \mu\text{m}$, $c_{Co} = 0,08 \text{ mol/l}$ et $E = (270 \pm 27) \mu\text{J}$, l'incertitude sur le déphasage $\delta\varphi_\Delta = 2 \times 10^{-3} \times 2\pi$, l'incertitude sur la position $\delta x = 5 \mu\text{m}$

du mode du guide canal après l'enterrage égale à $w_{s,\text{hor}} = (6,6 \pm 0,5) \mu\text{m}$. Or, en traversant le canal, le faisceau s'élargit. L'équation (2.45) nous permet de calculer l'évolution de la demi-largeur du faisceau $w_{s,\text{hor}}$ en nous appuyant sur la théorie du faisceau gaussien. Après avoir traversé le canal, la demi-largeur du faisceau $w_{s,\text{hor}}$ est passée à $w'_{s,\text{hor}} = 9,9 \mu\text{m}$, supposant une longueur d'onde $\lambda = 980 \text{ nm}$ et un milieu d'indice $n_f = 1,36$. La demi-largeur du faisceau, moyennée sur la largeur du canal, est alors égale à $\bar{w}_{s,\text{hor}} = 8,4 \mu\text{m}$. Puisque cette valeur représente presque 10 % de la valeur de w_e , calculé lors du lissage, nous devrions l'inclure dans son incertitude :

$$w_e = (95 \pm 10,4) \mu\text{m}.$$

En partant de cette valeur, nous trouvons une constante temporelle thermique du système à l'aide de l'équation (2.66) égale à $t_c = (25,7 \pm 5,8) \text{ ms}$.

De plus, la connaissance de w_e nous permet de calculer le volume V_s de fluide sondé. La figure 4.8 montre un schéma de la zone de sondage dont nous pouvons déduire le volume sondé V_s , qui est formé par l'intersection entre le faisceau de sonde et le faisceau d'excitation. Afin de calculer le volume de fluide sondé, il faut estimer la surface d'une coupe transversale du faisceau de sonde. La largeur verticale de l'interférogramme à la sortie du guide plan après l'enterrage était $w_s = (4,1 \pm 0,5) \mu\text{m}$, cf. section 3.4.6, page 105. En supposant que la largeur verticale du mode du guide canal à la sortie de la jonction-Y est proche de celui du guide plan, nous pouvons estimer la taille du faisceau de sonde lorsque ce dernier traverse le canal. Avec les mêmes considérations que ci-dessus, la demi-largeur verticale du faisceau de sonde, moyennée sur la largeur du canal, est $\bar{w}_{s,\text{vert}} = 6,5 \mu\text{m}$. Si nous utilisons une valeur moyenne pour le waist du faisceau de sonde telle que $\bar{w}_s = \frac{1}{2}(\bar{w}_{s,\text{vert}} + \bar{w}_{s,\text{hor}}) = 7,45 \mu\text{m}$, nous trouvons un volume sondé

$$V_s = \pi \bar{w}_s^2 w_e = (33,5 \pm 3,5) \text{ pl}.$$

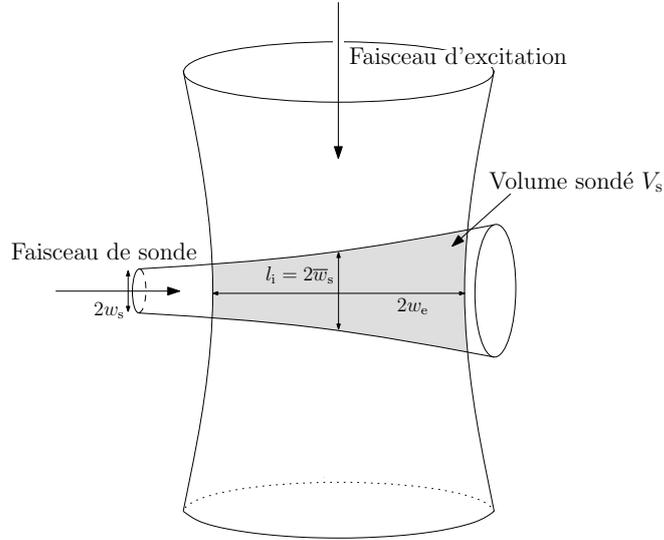


FIGURE 4.8 – Schéma de l’interaction entre le faisceau de sonde et la zone échauffée, créée par l’absorption du faisceau d’excitation

La longueur d’interaction l_i du point de vue de la loi de Beer-Lambert peut être déduite de la figure 4.8. Elle est égale à la largeur du faisceau de sonde est vaut :

$$l_i = 2\bar{w}_s = 14,9 \mu\text{m}. \quad (4.6)$$

La position du waist w_e dans le canal microfluidique étant optimisée, nous allons étudier dans la partie suivante le comportement du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de l’énergie du laser d’excitation afin de valider la relation linéaire prévue par la théorie établie en section 2.5.2.

4.3.2 Caractérisation en fonction de l’énergie du faisceau d’excitation

Au cours des expériences décrites ici, nous avons fait varier – en fonction des besoins de l’expérience – l’énergie du laser d’excitation. Afin de mieux pouvoir comparer les réponses du capteur, obtenues à des énergies différentes, nous avons mesuré la réponse de ce dernier en fonction de l’énergie d’excitation E à une concentration de cobalt(II) constante.

Le comportement théorique du capteur dérivé en section 2.5.2 prédit un rapport linéaire entre l’énergie E d’une impulsion d’excitation et le signal de déphasage $\Delta\varphi$. L’étude expérimentale de cette dépendance nous permet alors de vérifier si le capteur se comporte conformément à notre modèle et d’identifier d’éventuels désaccords entre le modèle et la mesure.

Nous avons alors mené une série de mesures en augmentant progressivement l’énergie du laser jusqu’à $E = (430 \pm 43) \mu\text{J}$. La figure 4.9 montre les résultats de l’expérience, obtenus avec une solution de cobalt/éthanol à une concentration $c_{\text{Co}} = 10^{-1} \text{ M}$. Chaque point dans le graphe a été mesuré une fois. Dans la limite de la précision de la mesure, la courbe présente un

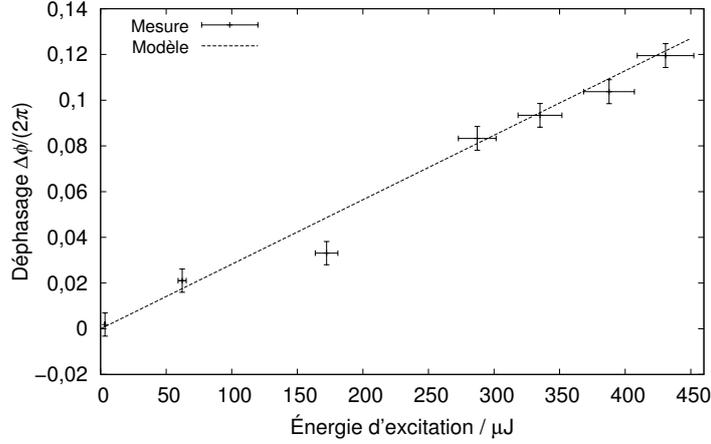


FIGURE 4.9 – Déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de l'énergie d'excitation E : mesure expérimentale et modèle de l'équation (2.69) à une concentration de cobalt $c_{\text{Co}} = 10^{-1}$ M

comportement linéaire. Les valeurs expérimentales sont proches du modèle théorique développé en équation (2.69), qui est montré sur le graphe en pointillé. Cependant, le déphasage mesuré vers $E = 170 \mu\text{J}$ ne peut pas être expliqué par les incertitudes de la mesure. Puisque chaque point n'a été mesuré qu'une seule fois, l'écart du point pourrait être dû à une perturbation de l'injection du faisceau d'excitation dans la fibre, causé par une poussière.

Ayant vérifié le comportement linéaire du capteur en fonction de l'énergie d'excitation E , nous étudions par la suite l'évolution temporelle du déphasage $\Delta\varphi$ suite à l'excitation du milieu absorbant.

4.3.3 Caractérisation du comportement temporel du capteur

Le capteur étant fondé sur la détection d'un effet transitoire, il est intéressant de mesurer le temps de vie du déphasage $\Delta\varphi$. Premièrement, cela nous permet de déterminer l'applicabilité du capteur sur un fluide en mouvement ; et deuxièmement, d'établir des objectifs sur le temps du tir laser τ_p ainsi que le temps d'exposition τ_{exp} de la caméra.

En effet, la théorie établie en section 2.5.2 prédit que l'échauffement dans le canal aboutit à son maximum ΔT_{max} à $t = 0$ et $r = 0$, chutant ensuite sur une échelle temporelle de t_c . Ceci est correct seulement pour un milieu de fluide homogène et infini. Cependant, dans le cas de l'expérience décrite ci-dessus, la taille de la zone échauffée $2w_e$ est du même ordre de grandeur que la largeur du canal l_{pc} . Par conséquent, la chaleur diffuse rapidement vers les bords de ce dernier. Or, la propagation d'un changement de température dans un matériau étant décrite par sa diffusivité thermique $\kappa = k_{\text{th}}/(\rho c_p)$, nous ne pouvons pas négliger l'influence du substrat de verre dont la diffusivité thermique κ_{BF} est plus élevée que celle de l'éthanol : $\kappa_{\text{BF}} \approx 7,7\kappa_{\text{eth}}$ [30, 131]. De plus, étant donné que nous mesurons un déphasage $\Delta\varphi = \varphi_s - \varphi_r$, respectivement entre le faisceau de sonde et le faisceau de référence, nous devons tenir compte du fait que la diffusion de la chaleur entraîne un changement d'indice de réfraction aussi devant

le bras de référence, apportant davantage à la diminution du signal $\Delta\varphi$.

Nous pouvons tenir compte de ce phénomène dans le modèle de l'équation (2.67) en écrivant la différence de phase $\Delta\varphi$ sous la forme :

$$\Delta\varphi(t) = \varphi_s(t) - \varphi_r(t) \quad (4.7)$$

$$= \frac{2\pi}{\lambda_s} \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T_{\max} \int_{-l_{\mu c}/2}^{+l_{\mu c}/2} [f(0,z,t) - f(d_Y,z,t)] dz, \quad (4.8)$$

avec

$$f(x,z,t) = \frac{1}{1 + 2t/t_c} \exp\left(-\frac{x^2 + z^2}{w_e^2} \frac{2}{1 + 2t/t_c}\right). \quad (4.9)$$

Afin de montrer l'influence de la diffusion de la chaleur devant le bras de référence, nous avons tracé l'évolution temporelle des phases φ_s et φ_r ainsi que leur différence $\Delta\varphi$. Le calcul a été effectué grâce au modèle introduit ci-dessus en supposant un milieu d'éthanol homogène et des limites d'intégration $\pm l_{\mu c}/2 = \pm 117,5 \mu\text{m}$. La figure 4.10 montre les résultats de ces calculs. Puisque la taille du waist est proche de l'écart de la jonction-Y, $w_e \approx d_Y$, la zone échauffée

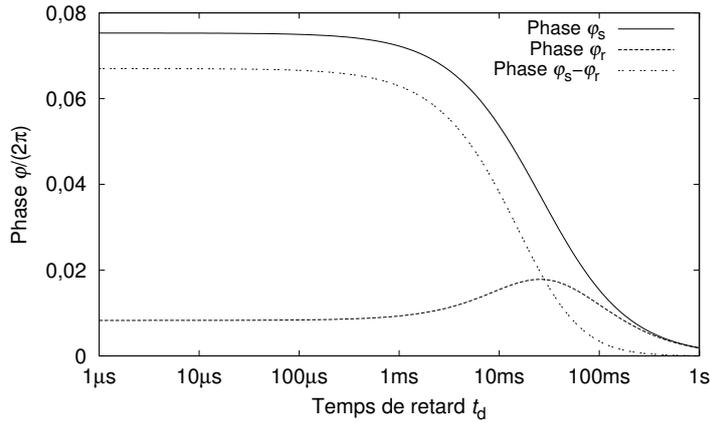


FIGURE 4.10 – Modèle de l'évolution temporelle de la phase du faisceau de sonde φ_s et du faisceau de référence φ_r : $w_e = 95 \mu\text{m}$, $t_c = 25,7 \text{ms}$, $d_Y = 100 \mu\text{m}$, diffusivité thermique d'éthanol $\kappa_{\text{eth}} = 9,25 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$

est étalée jusqu'au niveau du bras de référence, entraînant une phase $\varphi_r > 0$ déjà au moment de l'excitation de l'absorbant à $t = 0$. La phase aboutit à un maximum vers $t \approx t_c$ et chute après. De toute manière, afin d'exploiter le signal du capteur $\Delta\varphi = \varphi_s - \varphi_r$ proche de son maximum, il ne faut pas dépasser un retard $t_d \lesssim t_c/10$, ce qui donne dans le cas de cet exemple $t_d \lesssim 2,5 \text{ms}$.

Ensuite, nous avons mesuré le signal $\Delta\varphi$ du capteur en fonction du temps sur une plage $t_d \in [3 \mu\text{s}, 100 \text{ms}]$; les résultats de cette mesure sont présentés sur la figure 4.11. Chaque point dans le graphe a été mesuré $N = 1$ fois. En plus des valeurs mesurées, la figure illustre le comportement théorique du signal selon l'équation (4.8) pour les cas d'un milieu homogène

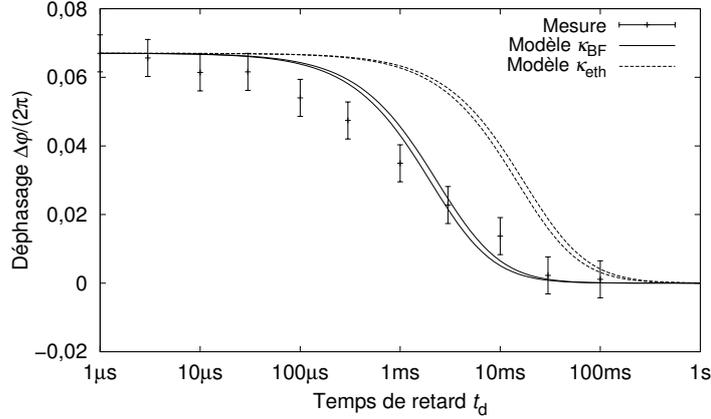


FIGURE 4.11 – L'évolution temporelle du déphasage $\Delta\varphi = \varphi_s - \varphi_r$: comparaison entre la mesure et un modèle supposant un milieu homogène d'éthanol ($\kappa_{\text{eth}} = 8,52 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) et un milieu homogène de verre Borofloat ($\kappa_{\text{BF}} = 6,57 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) ; pour chaque cas, deux courbes ont été tracées en fonction de la valeur minimale et maximale de t_c d'après section 4.3.1

décrit par la diffusivité thermique de l'éthanol κ_{eth} et pour le cas d'un milieu homogène décrit par la diffusivité thermique κ_{BF} du verre Borofloat.¹ D'après l'équation (2.66), la constante thermique t_c dépend du waist w_e du faisceau d'excitation, dont la valeur a été déterminée en section 4.3.1. Afin de tenir compte de l'incertitude sur le waist w_e , nous avons tracé pour chaque cas une courbe en fonction de la valeur minimale et maximale de t_c .

Le déphasage maximal du modèle à $t_d = 0$ a été normalisé à la valeur obtenue par la mesure afin de mieux pouvoir comparer les comportements temporels. Sur la figure 4.11, nous identifions deux régimes temporels principaux. Jusqu'à un temps $t_d = 30 \mu\text{s}$, le déphasage – et par conséquent la distribution de température – est relativement constant. Ainsi, ce régime est intéressant pour la détection du déphasage, puisqu'elle n'y est pas perturbée par la diffusion thermique de la zone échauffée. Le deuxième régime, pour $t_d > 30 \mu\text{s}$, est le régime diffusionnel, où le signal décroît sur une échelle temporelle de l'ordre de t_c . Nous observons que le modèle fondé sur la diffusivité κ_{eth} montre un écart considérable avec l'expérience, tandis que la courbe calculée avec κ_{BF} la représente mieux. Nous en déduisons que le régime diffusionnel est déterminé principalement par les propriétés du substrat de verre et non pas par celles du fluide du microcanal en raison de son volume relativement faible. Cependant, ce raisonnement n'est valable que dans les cas où le waist du faisceau d'excitation est de l'ordre de grandeur de la largeur du canal puisque ici, la chaleur diffusée atteint rapidement les bords de ce dernier. Inversement, pour les cas où $l_{\mu\text{c}} \gg w_e$, ce raisonnement n'est pas applicable.

En conclusion, le comportement temporel du capteur dans cette configuration n'est pas dépendant du fluide utilisé pour le transport de l'analyte. La constante temporelle doit se calculer alors en fonction de la diffusivité thermique du verre Borofloat et vaut $t_c = (3,5 \pm$

1. L'expression *milieu homogène* signifie que les équations décrivant l'évolution de la température ont été dérivées en supposant un milieu infini et homogène, c'est-à-dire, la diffusivité thermique κ du matériau est constante.

0,8) ms.

Si nous imposons qu'un fluide en mouvement ne doit pas se déplacer plus loin que $\Delta x = w_e/10$ pendant le temps d'exposition $\tau_{\text{exp}} = 10 \mu\text{s}$ de la caméra, nous trouvons une vitesse maximale permise $v_{\text{max}} = \Delta x/\tau_{\text{exp}} = 0,95 \text{ m/s}$. Avec une section transversale du canal $A \approx 0,04 \text{ mm}^2$ cela permet une vitesse du flux égale $38 \mu\text{l/s}$.

Dans la prochaine section, nous étudions la possibilité d'utiliser le capteur en tant que instrument analytique en mesurant sa réponse en fonction de la concentration de l'absorbant cobalt(II).

4.3.4 Caractérisation en fonction de la concentration de l'absorbant cobalt(II)

Dans cette section, nous présentons les résultats de la caractérisation du capteur en faisant varier la concentration de l'absorbant. En effet, du point de vue du domaine de la chimie analytique, cette étude est d'une importance prépondérante, puisqu'elle permet d'évaluer la corrélation entre le signal mesuré $\Delta\varphi$ et la concentration de l'absorbant c_{Co} .

Afin d'estimer la fiabilité de nos résultats de mesure, nous avons fait appel à des méthodes statistiques. En effet, en faisant un certain nombre de suppositions, elles nous permettent de calculer des intervalles de confiance pour les résultats de mesure en fonction d'un niveau de confiance recherché.

À chaque concentration de cobalt en solution d'éthanol, nous avons alors effectué $N = 6$ mesures, à partir desquelles nous avons calculé la moyenne arithmétique \bar{x}_N . En effet, la moyenne arithmétique est l'estimateur pour la vraie valeur moyenne de la mesure μ , vers laquelle son estimateur converge : $\lim_{N \rightarrow \infty} \bar{x}_N = \mu$. La variance de la distribution a été calculée à l'aide de l'estimateur non biaisé :

$$s_{N-1}^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_N)^2, \quad (4.10)$$

où x_i dénote le résultat de l'expérience i . Pour ce faire, nous avons supposé des mesures indépendantes et identiquement distribuées (iid). Si nous supposons de plus que les mesures suivent une loi normale, nous pouvons faire appel à la loi de Student pour calculer un intervalle de confiance autour du déphasage estimé.

La figure 4.12 montre le déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de la concentration de cobalt sur une plage de $c_{\text{Co}} = 10^{-2}$ à 10^{-1} M avec une énergie d'excitation $E = (270 \pm 27) \mu\text{J}$. Pour un niveau de confiance $1 - \gamma = 0,998$, les intervalles de confiance permettent de lisser la courbe avec une droite.¹ Ce résultat démontre en effet que le signal de déphasage $\Delta\varphi$ est linéairement corrélé avec la concentration de cobalt(II) dans l'éthanol et par conséquent trouve son origine dans

1. Par exemple : un niveau de confiance $1 - \gamma = 0,95$ signifie qu'en répétant l'expérience un grand nombre de fois sous les mêmes conditions, dans 95 % des cas l'intervalle de confiance estimé contient la vraie valeur de mesure μ .

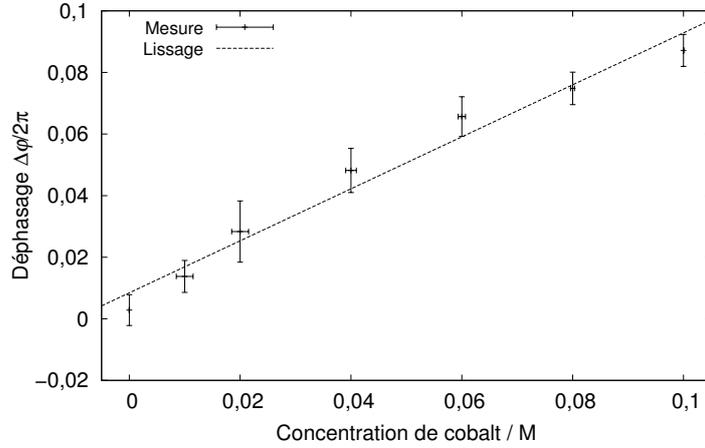


FIGURE 4.12 – Mesure du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de la concentration d'une solution cobalt(II)/éthanol entre $c_{Co} = 10^{-2}$ et 10^{-1} M : énergie du laser de pompe $E = (270 \pm 27)$ μ J, jonction-Y $d_Y = 100$ μ m, niveau de confiance $1 - \gamma = 0,998$, répétition d'une mesure $N = 6$ fois; les barres d'erreur sur l'axe x ont été calculées lors de la préparation des solutions individuelles

un effet photothermique. En lissant avec une droite, nous pouvons extraire une sensibilité $S = (0,85 \pm 0,06) \times 2\pi$ rad/M.

Afin de baisser davantage la limite de détection du système, nous avons augmenté la sensibilité de la mesure en doublant l'énergie du laser d'excitation à $E = (545 \pm 55)$ μ J. Cela nous permet de compenser l'effet d'un taux d'absorption réduit à des concentrations plus basses. Sur la figure 4.13, nous voyons alors la mesure du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de la concentra-

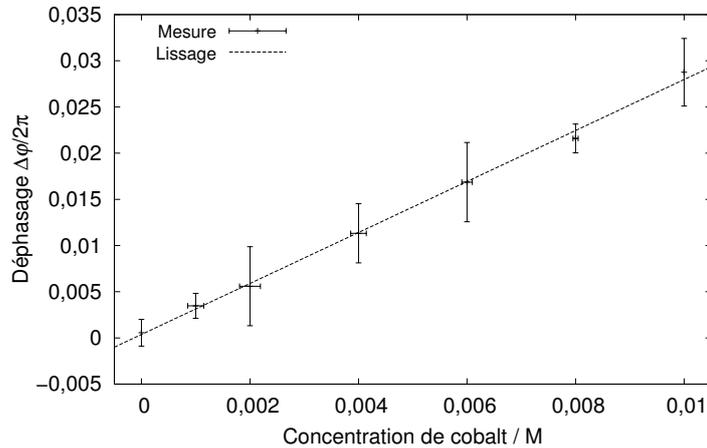


FIGURE 4.13 – Mesure du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de la concentration d'une solution cobalt(II)/éthanol entre $c_{Co} = 10^{-3}$ et 10^{-2} M : énergie du laser de pompe $E = (545 \pm 55)$ μ J, jonction-Y $d_Y = 100$ μ m, niveau de confiance $1 - \gamma = 0,998$, répétition d'une mesure $N = 6$ fois; les barres d'erreur sur l'axe x ont été calculées lors de la préparation des solutions individuelles

tion de cobalt sur une plage de $c_{Co} = 10^{-3}$ à 10^{-2} M. Les résultats montrent de nouveau un comportement linéaire avec une sensibilité augmentée $S = (2,78 \pm 0,08) \times 2\pi$ rad/M, grâce à

l'énergie du laser plus élevée.

Le laser d'excitation utilisé lors des expériences fournissant des impulsions d'une énergie jusqu'à 12 mJ par impulsion, nous sommes en théorie capables d'augmenter davantage la sensibilité de la mesure d'un facteur $12/0,545 \approx 22$ afin de mesurer des concentrations plus basses. Cependant, en pratique, cela n'a pas pu être accompli puisque le matériau du substrat n'a pas résisté aux énergies d'impulsion trop élevées. La figure 4.14 montre un cratère d'ablation dans un substrat Borofloat dû aux impacts de plusieurs impulsions d'énergie $(1,7 \pm 0,17)$ mJ. La densité d'énergie correspondante était de $(1,7 \pm 0,17)$ mJ/ $(\pi w_e^2) = (6 \pm 1,8)$ J/cm², ce qui

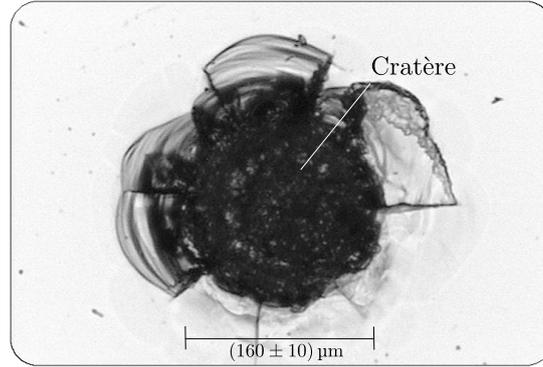


FIGURE 4.14 – L'image du résultat d'ablation du verre Borofloat : le cratère est dû à l'impact de plusieurs impulsions d'une énergie $E = (1,7 \pm 0,17)$ mJ ; son diamètre est de (160 ± 10) µm

constitue alors le seuil d'ablation du substrat à cette longueur d'onde.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à limite de détection du capteur. En effet, cette dernière dépend de sa sensibilité maximale, qui a été déterminée ci-dessus, ainsi que du bruit de mesure, que nous allons déterminer dans la suite.

4.3.5 Mesure de la limite de détection du capteur

Afin de déterminer la limite de détection de notre système, il est nécessaire de mesurer le niveau de bruit. En effet, en supposant une loi normale des valeurs $\Delta\varphi$ mesurées, le niveau du bruit est défini comme l'écart type $\sigma_{\Delta\varphi}$ de la distribution des valeurs de mesure. La figure 4.15 montre la définition de la limite de détection pour le cas où les lois de probabilité des mesures en présence et en absence d'un signal sont identiques. La limite de détection est alors définie comme $\text{LOD} = 3\sigma_{\Delta\varphi}$. Afin de mesurer $\sigma_{\Delta\varphi}$, nous avons effectué $N = 10$ mesures avec de l'éthanol pur dans le canal, donc en absence d'un signal. L'écart type $s_{\Delta\varphi}$ de cette série de mesure a été calculé à partir de s_{N-1}^2 , défini en équation (4.10) :

$$s_{\Delta\varphi} = \sqrt{s_{N-1}^2}, \quad (4.11)$$

aboutissant à un niveau de bruit égal à $s_{\Delta\varphi} = 6 \times 10^{-4} \times 2\pi$. Le déphasage minimal détectable s'écrit alors $\Delta\varphi_{\min} = 3s_{\Delta\varphi} = 1,8 \times 10^{-3} \times 2\pi$. Par conséquent, la concentration minimale de

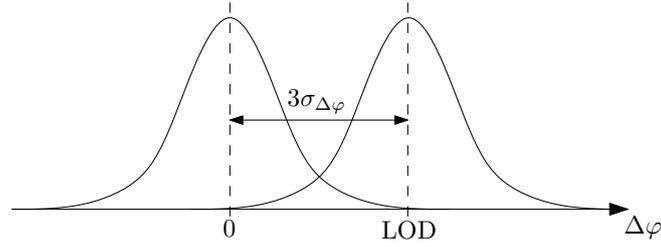


FIGURE 4.15 – Schéma sur la définition de la limite de détection (LOD) en supposant des lois normales identiques en présence et absence d'un signal; l'écart type des distributions est dénoté par $\sigma_{\Delta\varphi}$

cobalt détectable dans l'éthanol est de

$$c_{\text{Co,min}} = \Delta\varphi_{\text{min}}/S = 6 \times 10^{-4} \text{ M},$$

dont nous déduisons le coefficient d'absorption minimal détectable selon

$$\alpha_{\text{Co,min}} = \varepsilon_{\text{Co}} c_{\text{Co,min}} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}.$$

Avec un volume sondé égal $V_s = (33,5 \pm 3,5) \text{ pl}$, il est possible de détecter une quantité de cobalt(II) dans de l'éthanol

$$N_{\text{Co,min}} = c_{\text{Co,min}} V_s = (20 \pm 2) \text{ fmol}. \quad (4.12)$$

Du point de vue du faisceau d'excitation, la longueur d'interaction entre ce dernier et le faisceau de sonde est $l_i = 2\bar{w}_{\text{s,vert}}$, où $\bar{w}_{\text{s,vert}} = (6,5 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Par conséquent, il est possible de détecter une absorbance minimale de

$$K_{\text{Co,min}} = \alpha_{\text{Co,min}} l_i = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}.$$

Puisque la grandeur physique mesurée par l'interféromètre est l'indice de réfraction, il est intéressant d'exprimer la limite de détection du capteur aussi en tant que changement d'indice minimal détectable. Pour ce faire, nous calculons en partant de $\Delta\varphi_{\text{min}}$:

$$\Delta n_{\text{min}} = \Delta\varphi_{\text{min}} \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} l_{\text{pc}} \right)^{-1}, \quad (4.13)$$

ce qui donne $\Delta n_{\text{min}} = 7,5 \times 10^{-6}$. En utilisant de l'éthanol avec un coefficient thermo-optique de $\partial n/\partial T = -4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, nous trouvons le changement de température à la limite de détection $\Delta T_{\text{min}} = 19 \text{ mK}$.

En sa qualité de réfractomètre différentiel interférométrique, les caractéristiques les plus significatives du système sont données par sa résolution de phase $\Delta\varphi_{\text{min}}$ ainsi que le plus petit changement d'indice de réfraction Δn_{min} détectable. Les valeurs à la limite de détection

en termes de concentration de cobalt $c_{\text{Co},\text{min}}$ et d'absorbance $K_{\text{Co},\text{min}}$ – contrairement aux absorptiomètres classiques – ressortent de $\Delta\varphi_{\text{min}}$ et de Δn_{min} , et varient avec les propriétés du fluide porteur ($\partial n/\partial T$, c_p , ρ , k_{th}) et l'absorptivité molaire ε de l'analyte, cf. l'équation (2.69).

4.3.6 Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté une étude du capteur en fonction d'un nombre de paramètres différents. En particulier, nous avons vu que la limite de détection du capteur dépend de sa sensibilité S et du bruit de la mesure $\sigma_{\Delta\varphi}$. Entre outre, la sensibilité dépend fortement de l'énergie d'excitation du milieu absorbant. Puisque le seuil d'ablation du matériau de substrat a été atteint, il est donc impossible de baisser la limite de détection en augmentant davantage l'énergie d'excitation. D'un autre côté, il est intéressant d'examiner les limites théoriques de la précision sur la mesure d'un déphasage $\Delta\varphi$ au sein du système étudié. Cette étude sera présentée dans la section suivante.

4.4 Limitations de la précision sur la détection de phase

Cette section porte sur un certain nombre de facteurs limitant la précision de mesure de déphasage $\Delta\varphi$ dans le système étudié. En particulier, nous nous intéressons à l'effet de l'échantillonnage de la caméra ainsi qu'aux erreurs induites lors de la détection de phase par l'algorithme FFT. De plus, nous étudions l'influence d'une inégalité de la largeur du canal entre les zones de sondage et de référence. Enfin, nous examinons l'instabilité fréquentielle de la source laser de sonde et démontrons son impact sur la mesure de phase au sein d'un interféromètre.

4.4.1 Limitations par la caméra

Dans cette partie, nous abordons l'influence de la caméra sur la limite de détection du système. Nous commençons notre considération avec la question, « Quel est le décalage le plus petit d'une image qui est encore détectable par la caméra? » En effet, au sens strict du terme, la caméra ne détecte pas un décalage, mais un changement de l'intensité lumineuse incidente sur ses capteurs. La détection du décalage de l'image doit alors se faire par un algorithme approprié, mettant en correspondance l'image décalée avec l'image de référence en s'appuyant sur des caractéristiques communes de ces deux dernières.

La précision avec laquelle un décalage peut être résolu dépend des propriétés de la caméra, des propriétés de l'image et de celles de l'algorithme. En effet, en *traitement d'image*, le problème de détection d'un décalage fait partie du domaine du *recalage*, qui a pour but la mise en correspondance d'images afin de combiner ou comparer leurs informations respectives. Ses applications se trouvent par exemple dans la médecine, le traitement de vidéo ou l'imagerie satellite [132].

La figure 4.16 illustre les propriétés de la caméra pertinentes pour cette analyse. La réso-

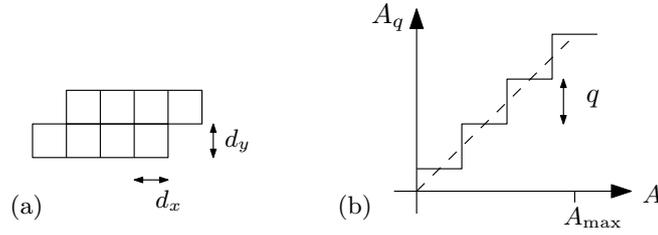


FIGURE 4.16 – Résolution spatiale (a) et résolution de la puissance lumineuse (b) de la caméra

lution spatiale est donnée par le pas d'un pixel $d_{x,y}$; la résolution sur la puissance lumineuse est donnée par le pas de discrétisation numérique q de la caméra. La précision spatiale est donc égale à $\delta x = \delta y = d_{x,y}/2$ et la précision en amplitude égale $\delta A = q/2$. Une caméra de n bit dispose alors de $N_q = 2^n$ valeurs discrètes pour représenter un signal dans l'intervalle $[0, A_{\max}]$.

Afin de pouvoir détecter un décalage entre deux images, ces dernières doivent avoir une certaine ressemblance en vertu de laquelle elles peuvent être comparées. Un critère pour évaluer cette ressemblance est la corrélation [133]. Les algorithmes fondés sur ce critère calculent la fonction de corrélation croisée entre deux images pour ensuite chercher le maximum de cette fonction, qui correspond au décalage recherché [133]. La fonction de corrélation croisée entre deux signaux deux-dimensionnels discrets est donnée sur la page 151. Quand la fréquence d'échantillonnage est suffisamment élevée, des valeurs inter-pixel peuvent être interpolées. Dans ce cas, il est possible de détecter des décalages inférieurs à la résolution spatiale de la caméra avec laquelle les images ont été enregistrées. La figure 4.17 montre deux exemples qui illustrent l'influence du type d'image sur la précision avec laquelle un décalage de ces dernières peut être déterminé. Afin de faciliter l'analyse, nous nous contentons au cas des

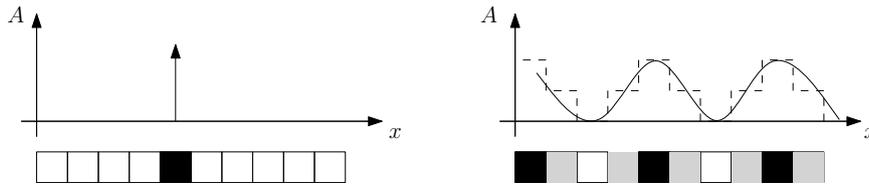


FIGURE 4.17 – Images unidimensionnelles : échantillonnage d'un point de source (a) et d'une fonction sinusoïdale (b)

images unidimensionnelles. L'image de gauche montre le cas d'une image noire avec un point source éclairant un seul pixel. La fonction de corrélation croisée entre cette image et une copie décalée est, elle aussi, une impulsion unité qui ne permet pas une résolution sur le décalage plus importante que $2\delta x$.

Pour le cas d'une image d'un interférogramme, d'un autre côté, une ligne horizontale de l'image peut être représentée par une fonction sinusoïdale, comme nous le voyons sur la figure 4.17 (b). Pour ce cas, nous allons démontrer que la résolution sur le décalage entre deux fonctions sinusoïdales est en effet limitée par la résolution en amplitude q de la caméra. En

partant d'une expression simplifiée pour les franges d'interférence, nous écrivons :

$$A = \frac{A_0}{2} \left[\sin(k_x x + \varphi_x) + 1 \right], \quad (4.14)$$

où A_0 est l'amplitude, k_x est le nombre d'onde et φ_x la phase. Cette dernière peut être exprimée en fonction de l'amplitude comme suit :

$$\varphi_x = \left[\sin^{-1} \left(2 \frac{A}{A_0} - 1 \right) \right] - k_x x. \quad (4.15)$$

Le changement de phase $\Delta\varphi_x$ en fonction d'un changement d'amplitude ΔA se calcule selon :

$$\Delta\varphi_x = \frac{\partial\varphi_x}{\partial A} \Delta A. \quad (4.16)$$

La dérivée $\partial\varphi_x/\partial A$ devient maximale pour une amplitude égale à $A = A_0/2$. Dans ce cas, nous trouvons un déphasage minimal détectable

$$\Delta\varphi_x = \frac{2}{A_0} \Delta A. \quad (4.17)$$

Nous pouvons ramener cette équation au pas de discrétisation numérique q en considérant que le changement en amplitude minimal détectable par la caméra est égal à $\Delta A_{\min} = q/2$. Avec $q = A_0/(2^n)$, nous trouvons alors :

$$\Delta\varphi_{x,\min} = 2^{-n}, \quad (4.18)$$

ou n est le nombre de bit disponible par pixel. La caméra Goodrich, utilisée au cours de ce travail, enregistre des images avec une profondeur numérique $n = 12$ bit ; le déphasage minimal d'une fonction sinusoïdale détectable est alors égal $\Delta\varphi_{\min} = 3,9 \times 10^{-5} \times 2\pi$.

En travaillant avec la jonction-Y d'un écart $d_Y = 100 \mu\text{m}$, nous obtenons environ $N_f = 20$ franges sur la largeur totale $L = 8 \text{ mm}$ de la dalle de la caméra. Le décalage spatial minimal détectable est alors $\Delta x_{\min} = \Delta\varphi_{\min}/(2\pi) \cdot L/N_f = 15,6 \text{ nm}$, ce qui est environ trois ordres de grandeurs plus faible que le pas de pixel de la caméra $d_x = 25 \mu\text{m}$.

4.4.2 Influence d'une inégalité de la largeur du canal

Le canal étant fabriqué avec une scie diamantée, ses bords ont une rugosité qui est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Par conséquent, les faisceaux de sonde et de référence traversent des sections du canal qui ont des largeurs potentiellement différentes.

Le calcul suivant montre l'influence d'une différence en largeur sur la mesure du déphasage $\Delta\varphi$. Si l_s et l_r sont respectivement les distances parcourues par le faisceau de sonde et le faisceau de référence, $\Delta l = l_s - l_r$ est la différence entre ces deux et $\Delta\bar{n}_f$ le changement d'indice moyen causé par l'absorption du faisceau d'excitation, nous écrivons le déphasage

$\Delta\varphi_{\text{on}}$ entre les deux bras pour le cas où le laser d'excitation est allumé :

$$\Delta\varphi_{\text{on}} = \varphi_s - \varphi_r \quad (4.19)$$

$$= k_0(n_f l_s + \Delta\bar{n}_f 2w_e - n_f l_r) \quad (4.20)$$

$$= k_0(n_f \Delta l + \Delta\bar{n}_f 2w_e). \quad (4.21)$$

Quand le laser est éteint, le déphasage vaut : $\Delta\varphi_{\text{off}} = k_0 n_f \Delta l$. Puisque nous mesurons la différence $\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{on}} - \Delta\varphi_{\text{off}}$, une différence entre les chemins de propagation Δl n'est pas prise en compte dans la mesure. Par conséquent, le fonctionnement du capteur est indépendant d'une variation de la largeur du canal l_{pc} .

Dans la section suivante, nous présentons l'erreur de phase introduite lors de l'étape de la détection de phase.

4.4.3 Erreur de phase introduite par l'algorithme FFT

Dans cette partie, nous traitons l'erreur de phase $\delta\varphi$ introduite lors de l'étape de l'extraction de phase des franges échantillonnées à l'aide de l'algorithme FFT.

Les deux sources d'erreur principales dans ce contexte sont reliées au fenêtrage et l'échantillonnage des franges [130].

En effet, la transformée de Fourier développe une fonction sur une base de fonctions périodiques, étendues sur tout l'axe réel. En réalité, l'observation d'une fonction périodique de fréquence ν_0 ne peut se faire que sur un temps ou un espace limité de longueur ou largeur L , qui est ensuite périodisé artificiellement pour pouvoir effectuer une transformée de Fourier. Cette troncature introduit des artefacts dans la représentation fréquentielle, se manifestant dans des erreurs sur la détermination de la fréquence et, par conséquent, de la phase φ .

Dans le traitement de signal, le *fenêtrage* sous-entend la multiplication d'un signal $I(x)$ avec une fonction limitée dans le temps ou dans l'espace $\mathcal{W}(x)$, modélisant ainsi l'observation limitée de la fonction $I(x)$.

L'erreur causée par l'échantillonnage devient importante quand la fréquence ν_0 du signal $I(x)$ n'est pas un multiple de la résolution fréquentielle $\Delta\nu$ du spectre échantillonné : $\nu_0 \neq m\Delta\nu$, où m est un entier. Dans ce cas, l'erreur de fréquence $\delta\nu$ s'écrit :

$$\delta\nu = \arg \min_{m \in \mathbb{N}} |\nu_0 - m\Delta\nu|. \quad (4.22)$$

Nakadate a publié en 1988 une analyse du comportement de l'erreur de phase $\delta\varphi$ pour une erreur de fréquence $\delta\nu/\Delta\nu = 0,1$ [130]. Or, lors de l'échantillonnage, l'erreur de fréquence est inconnue a priori et peut atteindre des valeurs jusqu'à $\delta\nu/\Delta\nu = 0,5$ [134]. Nous avons donc repris ses calculs en considérant le pire des scénarios avec une erreur de fréquence égale $\delta\nu/\Delta\nu = 0,5$.

En partant d'une expression pour l'intensité des franges de l'interférogramme $I(x)$, nous

écrivons :

$$I(x) = \mathcal{W}(x) [1 + \beta \cos(2\pi\nu_0 x - \varphi)], \quad (4.23)$$

où $\mathcal{W}(x)$ est la fonction fenêtre, β est le contraste des franges, ν_0 est la fréquence de l'interférogramme et φ sa phase. La transformée de Fourier $\tilde{I}(\nu)$ de l'interférogramme $I(x)$ s'écrit :

$$\tilde{I}(\nu) = \tilde{W}(\nu) + \frac{\beta}{2} \left(\tilde{W}(\nu + \nu_0)e^{-j\varphi} + \tilde{W}(\nu - \nu_0)e^{j\varphi} \right), \quad (4.24)$$

où $\tilde{W}(\nu)$ est la transformée de Fourier de la fonction de fenêtrage.

En effet, une fonction fenêtre minimisant l'erreur de phase est donnée par la fonction de Hanning, s'exprimant sous la forme :

$$\mathcal{W}(x) = \cos^2\left(\frac{\pi x}{L}\right), \quad (4.25)$$

où L est la largeur totale de la fenêtre. La transformée de Fourier de la fonction de Hanning s'écrit :

$$\tilde{W}(\nu) = \frac{L}{2} \left[\text{sinc}(L\nu) + \frac{1}{2} \text{sinc}(L\nu - 1) + \frac{1}{2} \text{sinc}(L\nu + 1) \right] \quad (4.26)$$

où $\text{sinc}(x) = \sin(\pi x)/(\pi x)$.

L'erreur de phase $\delta\varphi$ induite par une erreur de fréquence $\delta\nu$ peut être calculée en évaluant le spectre des franges $\tilde{I}(\nu)$ à la fréquence d'observation $\nu = \nu_0 + \delta\nu$:

$$\delta\varphi = \left| \arg \left[\tilde{I}(\nu_0 + \delta\nu) \right] - \varphi \right|. \quad (4.27)$$

Pour le cas de la fenêtre de Hanning, nous avons calculé l'erreur de phase relative $\delta\varphi/(2\pi)$ en fonction de la fréquence d'observation normalisée νL . Puisque l'erreur de phase $\delta\varphi$ varie aussi en fonction de la phase φ de l'interférogramme, nous avons, à chaque point νL , évalué $\delta\varphi$ sur une plage $\varphi \in [0, \pi]$. Sur cette plage, la valeur maximale de $\delta\varphi$ a été retenue et tracée sur la figure 4.18. Nous remarquons que les courbes d'erreur tracées en fonction de νL sont continues. Or, afin d'étudier un signal expérimental avec des moyens informatiques, il est nécessaire de l'échantillonner. D'un point de vue analytique, l'échantillonnage d'un signal observé sur une plage $-\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$ entraîne une périodisation artificielle de son spectre avec une période égale à L . Ensuite, la transformée de Fourier discrète, implémentée dans la FFT, représente le spectre avec des fréquences discrètes, multiples de la résolution spectrale $\frac{1}{L}$.

Si nous échantillonons le signal interférométrique $I(x)$ avec N pixel, écartés spatialement de Δx sur une largeur totale de L , de sorte que $L = N\Delta x$, les fréquences normalisées du spectre sortant de la FFT sont entières $\nu L = \nu N\Delta x = 0, 1, 2, \dots, \frac{N}{2}$. Par conséquent, dans la figure 4.18, nous nous intéressons surtout aux erreurs de phase pour des fréquences entières, qui sont en effet les plus basses. L'interférogramme de la jonction-Y $d_Y = 100 \mu\text{m}$ aboutit à

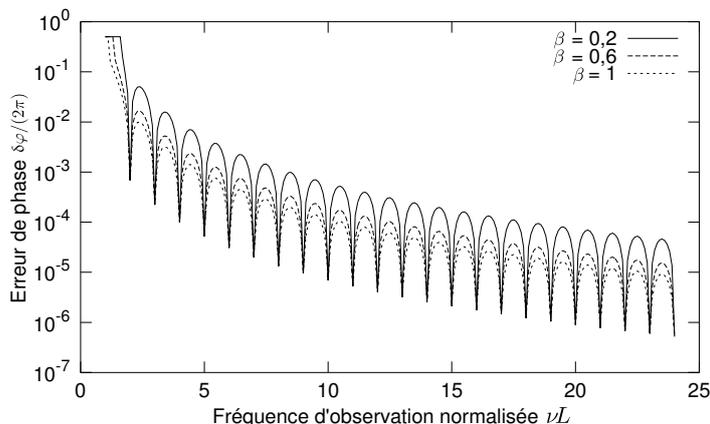


FIGURE 4.18 – Erreur de phase maximale $\delta\varphi$ en fonction de la fréquence normalisée νL pour une erreur de fréquence $\delta\nu/\Delta\nu = 0,5$ et des contrastes de franges β différents

environ 20 franges sur la largeur L de la caméra. À la fréquence normalisée $\nu L = 20$, l'erreur de phase est de l'ordre de $\delta\varphi = 10^{-6} \times 2\pi$ ce équivaut une résolution de $\lambda \cdot 10^{-6} \approx 0,1 \text{ pm}$ à $\lambda = 980 \text{ nm}$.

4.4.4 Erreur due à l'instabilité fréquentielle de la source laser

Comme nous avons évoqué dans la section 2.3.2, la stabilité d'un interféromètre de Young ne dépend pas des fluctuations en intensité de la source laser. Cependant, la mesure du déphasage $\Delta\varphi$ est sensible au bruit fréquentiel de la source laser. En absence d'un bruit basse fréquence, le bruit fréquentiel peut être correctement représenté par la largeur spectrale de l'émission laser [135].

En effet, la source laser utilisée au cours de cette étude et stabilisée par un réseau de Bragg et montre ainsi peu de bruit à basse fréquence [136]. En mesurant le spectre d'émission de la source, il nous est alors possible d'estimer l'impact de sa stabilité fréquentielle sur la précision de la mesure du déphasage $\Delta\varphi$.

La figure 4.19 montre le spectre de la source sur une plage de 2 nm, avec un pic d'émission centré autour de $\lambda = 976 \text{ nm}$. La largeur du spectre, mesurée à -3 dB du maximum, est d'environ $2\delta\lambda = 0,2 \text{ nm}$, ce qui est égal à la résolution de l'appareil de mesure. Par conséquent, la vraie largeur du spectre est potentiellement inférieure au résultat de mesure. Cependant, la valeur est proche de celles trouvées dans la littérature pour ce type de diode, publiées entre $\delta\lambda = 0,05 \dots 0,2 \text{ nm}$ [136]. Autour d'une longueur d'onde $\lambda = 976 \text{ nm}$, une telle largeur est équivalente à des largeurs spectrales en fréquence de $\delta\nu = 16 \dots 62 \text{ GHz}$.

En prenant la demi-largeur du spectre $\delta\lambda$ en tant que l'incertitude sur la longueur d'onde d'émission λ_0 de la source, nous pouvons déterminer son impact sur la précision d'une mesure de $\Delta\varphi$. Pour ce faire, nous écrivons la différence des phases entre le faisceau de sonde et le

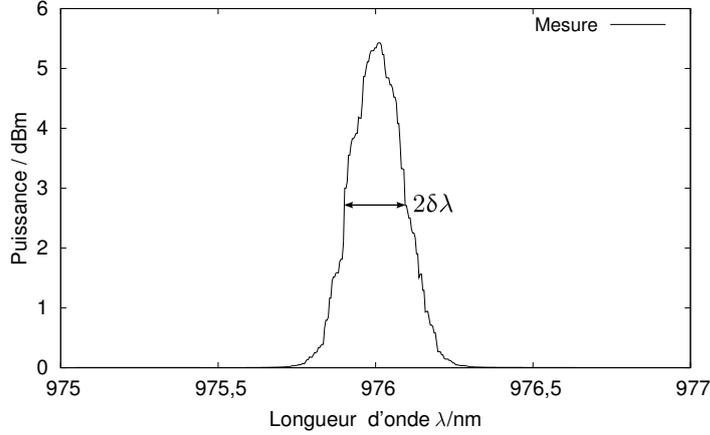


FIGURE 4.19 – Mesure du spectre du laser de sonde *Fiber Bragg Grating Stabilized Diode, 27-7602-300, JDS Uniphase* à $\lambda = 976$ nm avec une demi-largeur du spectre $\delta\lambda \leq 0,1$ nm avec un analyseur de spectre optique (Anritsu MS9710B) ; résolution de la mesure RBW = 0,2 nm, VBW = 10 Hz

faisceau de référence comme suit :

$$\begin{aligned}
 \Delta\varphi &= \varphi_s - \varphi_r \\
 &= \frac{2\pi}{\lambda_0} l_{\text{nc}} (\bar{n}_s - \bar{n}_r) \\
 &= \frac{2\pi}{\lambda_0} l_{\text{nc}} \Delta n,
 \end{aligned} \tag{4.28}$$

où \bar{n}_s et \bar{n}_r sont les indices de réfraction moyennés sur la largeur du canal, respectivement vus par le faisceau de sonde et le faisceau de référence. Une incertitude spectrale $\delta\lambda$ se traduit alors sur la mesure d'un déphasage $\Delta\varphi$ selon :

$$\begin{aligned}
 \delta(\Delta\varphi) &= \frac{\partial\varphi}{\partial\lambda_0} \delta\lambda \\
 &= -\frac{2\pi}{\lambda_0^2} \Delta n l_{\text{nc}} \delta\lambda.
 \end{aligned} \tag{4.29}$$

Pour faciliter la lisibilité, nous modifions la notation sur l'erreur de déphasage selon $\delta(\Delta\varphi) = \delta\varphi_\Delta$.

L'erreur $\delta\varphi_\Delta$ sur le déphasage est alors proportionnelle au changement d'indice induit dans le canal Δn et, par conséquent, peu présente quand $\Delta\varphi$ est petit. À la limite de détection pour $\Delta n = 10^{-6}$, nous trouvons nous trouvons une erreur $\delta\varphi_\Delta = 2,5 \times 10^{-8} \times 2\pi$.

4.4.5 Conclusion

Afin de comparer les contributions des différentes sources d'erreur dans les expériences présentées ci-dessus, nous les avons résumées dans le tableau 4.1. L'influence de la résolution de la caméra et de l'erreur introduite par la FFT sont du même ordre de grandeur. L'erreur

Origine	$\delta\varphi_{\Delta}/(2\pi)$
Caméra 12-bit	$3,9 \times 10^{-5}$
FFT (20 franges)	1×10^{-6}
Source laser sonde ($\Delta n = 10^{-6}$)	$2,5 \times 10^{-8}$

TABLEAU 4.1 – Résumé des erreurs de phase

introduite par l'incertitude fréquentielle de la source laser de sonde est proportionnelle au déphasage mesuré et reste inférieure au bruit mesuré. À la limite de détection, sa contribution est quatre ordres de grandeurs plus faible que le niveau de bruit.

Globalement, la caméra limite en premier la précision sur la détection de phase. Le bruit de phase mesuré en section 4.3.5 était $s_{\Delta\varphi} = 15 \times 10^{-4} \times 2\pi$ et par conséquent d'un facteur 6 plus élevée que la limite théorique imposée par la profondeur numérique de la caméra.

Cet écart pourrait être expliqué avec des sources d'erreurs dont l'influence est plus difficile à quantifier et n'a pas été abordé ici. Par exemple, la propagation de l'erreur de quantification à travers l'algorithme de FFT n'a pas été étudiée. De plus, le capteur est sensible aux changements de températures dans le canal dans l'ordre de millikelvin. Si le fluide ne revient pas dans l'état initial entre deux mesures, la réponse du capteur change. En outre, des mouvements thermiques dans le fluide peuvent perturber son indice de réfraction local et par conséquent la phase mesurée.

Finalement, la lumière rayonnée dans le substrat perturbe la cohérence de l'interférogramme. Si nous supposons que la diffusion dans le substrat change en fonction du déphasage induit dans le canal, elle aussi peut être la source d'une erreur de phase.

Après avoir examiné des sources potentielles d'erreur de phase, nous abordons dans la section suivante les perspectives liées à cette étude.

4.5 Perspectives de ce travail

Dans cette section, nous débattons des améliorations possibles du système étudié et réalisé au cours de ces travaux.

4.5.1 Pistes d'amélioration du capteur

Les pistes d'amélioration peuvent être divisées en quatre catégories différentes. Elles portent sur

- la diminution de la limite de détection en termes de concentration d'absorbant c_{abs} ,
- la diminution du volume sondé V_s ,
- la portabilité et la compacité du capteur, et
- la réduction des pertes de recouplage au sein du microcanal.

Pour ce qui concerne la diminution de la limite de détection du capteur, nous avons vu que cette dernière est contrôlée par la sensibilité S de la mesure et le bruit sur la mesure de

la phase selon

$$\Delta\varphi = 3 \frac{\Delta\varphi_{\min}}{S}. \quad (4.30)$$

En s'appuyant sur l'équation (2.69), nous pouvons exprimer la sensibilité de la mesure sous la forme

$$\Delta\varphi = S c_{\text{abs}}, \quad (4.31)$$

où c_{abs} est la concentration de l'absorbant. Mis à part les propriétés du fluide porteur, ici l'éthanol, la sensibilité dépend surtout du rapport entre l'énergie d'excitation E et le waist w_e :

$$S \propto \frac{E}{w_e}. \quad (4.32)$$

Le volume sondé a été calculé en section 4.3.1, où nous avons vu que ce dernier est proportionnel au waist du faisceau d'excitation w_e . D'après l'équation (2.69), page 74, nous pouvons à la fois diminuer le volume sondé et augmenter la sensibilité de la méthode, ce qui est en effet une caractéristique de toutes les méthodes photothermiques, cf. section 1.4.5.

Cependant, en section 4.3.5, nous avons vu qu'en suivant cette approche, nous sommes en effet limités par le seuil d'ablation F_{seuil} du verre BF33. Puisque ce dernier dépend de la densité surfacique de l'énergie incidente, nous pouvons l'exprimer en termes des paramètres E et w_e de l'expérience photothermique :

$$F_{\text{seuil}} = \frac{E}{w_e^2}. \quad (4.33)$$

Par conséquent, nous pouvons réécrire la sensibilité S de la mesure en termes de la densité d'énergie au seuil d'ablation du substrat selon :

$$S \propto F_{\text{seuil}} w_e. \quad (4.34)$$

Contrairement à l'équation (4.32), quand nous atteignons le seuil d'ablation du verre, la sensibilité peut être maximisée en augmentant le waist du faisceau d'excitation w_e . Par conséquent, la limite de détection et le volume sondé ne peuvent plus être optimisés en même temps et un compromis entre les deux doit être trouvé.

La deuxième voie d'amélioration concerne l'efficacité de couplage du faisceau de sonde à travers le canal microfluidique. Cette dernière peut être augmentée premièrement en utilisant une technique de fabrication des microcanaux qui permet l'usinage des parois plus lisses. De plus, comme nous l'avons vu dans la section 2.4.2, page 61, la largeur du canal $l_{\mu\text{c}}$ et la demi-largeur w_s du mode de la jonction-Y sont les paramètres déterminants pour les pertes de couplage. Un dimensionnement favorisant la mesure d'échantillons de faible volume aurait

alors comme avantage la possibilité de travailler sur des largeurs de canal l_{nc} plus petites et par conséquent permettrait une réduction des pertes de couplage.

La deuxième solution est d'utiliser des concentrations de bain de sel d'argent plus faibles pour la fabrication des guides d'onde afin de réduire le confinement du mode et agrandir sa taille. La divergence réduite du faisceau traversant le canal permettrait alors un couplage plus efficace au prix d'une augmentation du volume sondé.

Une autre possibilité d'augmenter la limite de détection est de changer le type de laser d'excitation. En section 4.3.3, page 121, nous avons appris que la diffusion thermique est lente devant la durée d'une impulsion laser. Après l'excitation, le signal $\Delta\varphi$ reste constant pendant environ 30 μs , cf. la figure 4.11, page 123, tandis que la durée de l'impulsion est quatre ordres de grandeurs moins élevée. Par conséquent, l'énergie peut être apportée au milieu plus lentement, sans pour autant perturber la mesure. Cette idée s'appuie sur le fait que le seuil d'ablation d'un matériau augmente avec la durée de l'impulsion laser. Quand l'origine physique de l'ablation est reliée à la diffusion thermique du matériau, le seuil d'ablation dépend de la durée de l'impulsion laser selon $F_{\text{seuil}} \propto \sqrt{\tau}$, où τ est la durée de l'impulsion laser [137]. Avec un temps d'excitation proche de la milliseconde, il est alors possible de gagner un facteur $\sqrt{250}$ en sensibilité par rapport au laser utilisé ici, tout en restant un ordre de grandeur en dessous de la constante thermique t_c de la zone échauffée.

En conclusion, lors du dimensionnement du capteur, un compromis doit être fait entre une optimisation de la limite de détection et la réduction du volume sondé. Cependant, avec un laser plus adapté, il est possible d'irradier avec des énergies d'excitation d'un à deux ordres de grandeurs plus élevés que celles utilisées lors des travaux présentés ici.

Ayant présenté des améliorations de performances analytiques du système, nous présentons dans la partie suivante une étude visant à augmenter l'intégration du capteur.

4.5.2 Hybridation avec une fonction d'excitation de l'analyte

Introduction

En section 2.4.3, nous avons comparé plusieurs techniques permettant d'amener le faisceau d'excitation à la zone de sondage au sein du canal microfluidique. L'intérêt de l'intégration d'une fonction de guidage du faisceau d'excitation a été évoquée, ainsi que les contraintes vis-à-vis d'une utilisation avec un laser pulsé.

Une possibilité d'aboutir à un degré d'intégration plus élevé, sans pour autant guider l'émission du laser d'excitation sur la puce, est d'amener une fibre au plus proche au canal microfluidique. Cela permet en effet d'éliminer la nécessité de l'objectif et des micropositionneurs, tout en augmentant la stabilité du système.

La figure 4.20 montre deux approches pour le collage de la fibre. La première (a) vise à coller la fibre sur la surface du capot. Relativement facile à réaliser, elle souffre d'un agrandissement important de la taille du faisceau. Une possibilité de contourner cet inconvénient est montrée sur la figure de droite (b). Un sillon est fabriqué en correspondance du canal afin d'approcher

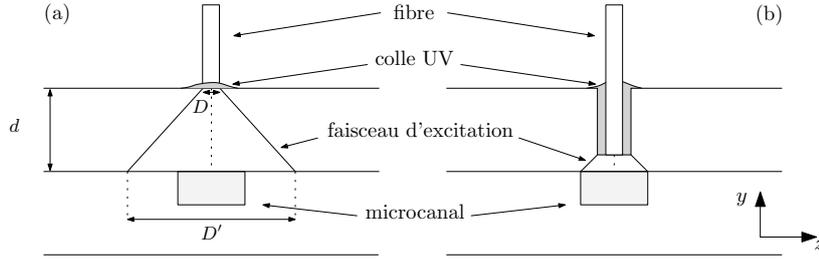


FIGURE 4.20 – Solutions d'hybridation avec une fonction de guidage pour le faisceau d'excitation

la fibre à la surface de ce dernier. L'avantage de cette technique est que la densité de puissance incidente sur la zone de sondage est plus élevée. Cependant, pour la fabrication du sillon dans le capot, un alignement avec le canal microfluidique est nécessaire.

En effet, si D est le diamètre du faisceau d'excitation à la sortie de la fibre, NA son ouverture numérique, d la distance entre la sortie de la fibre et la surface du canal, le diamètre du faisceau au niveau du canal se calcule selon $D' = D + 2d \tan[(\sin^{-1}(NA))]$. Pour une fibre avec $NA = 0,22$ et $D = 200 \mu\text{m}$, en supposant que le diamètre du cœur soit égal au diamètre du faisceau, nous trouvons pour le cas de gauche (a) $D' = 700 \mu\text{m}$ à une distance $d = 1,1 \text{ mm}$.

Afin de comparer les deux techniques, il est possible de se ramener à la densité d'énergie délivrée au canal. Cette dernière chute avec le carré du diamètre du faisceau, le cas (a) engendrait des pertes de 11 dB. En appliquant le même raisonnement pour le cas de droite (b), nous trouvons pour une distance $d = 200 \mu\text{m}$ un diamètre du faisceau $D' \approx 290 \mu\text{m}$, entraînant des pertes d'environ 3 dB.

Mis à part le raisonnement concernant les pertes, le diamètre du faisceau maximal est déterminé approximativement par l'écart de la jonction-Y et la largeur du canal $l_{\mu\text{c}}$. Quant à l'écart d_Y , le diamètre ne doit pas excéder environ $D' \lesssim 2d_Y$ afin d'assurer une asymétrie suffisante du changement d'indice du fluide Δn_f face aux bras de la jonction-Y. Or, comme présenté en section 3.4.6, la visibilité des interférogrammes chute avec l'écart d_Y , imposant alors des limites au diamètre D' .

Nous avons donc décidé d'étudier la solution de collage de la fibre représentée par le schéma 4.20 (b).

L'hybridation avec une fibre

Afin d'approcher la fibre au canal microfluidique, nous avons fabriqué un sillon de profondeur $(900 \pm 50) \mu\text{m}$ dans le capot du capteur, laissant seulement une épaisseur de verre entre le bas de la fente et la surface du canal de $d = (200 \pm 50) \mu\text{m}$. Pour la découpe du capot, nous avons utilisé la même scie que lors de la fabrication du microcanal. Un premier test de faisabilité sur un échantillon témoin sans guides optiques est montré sur la figure 4.21, où nous apercevons un bon alignement entre le sillon et le canal situé en dessous. Les deux sont d'une largeur $l = (235 \pm 10) \mu\text{m}$. Le collage du capot a été effectué avec une résine thermo-formable, aboutissant à la couche visible entre les substrats de verre. Le sillon découpé dans le superstrat

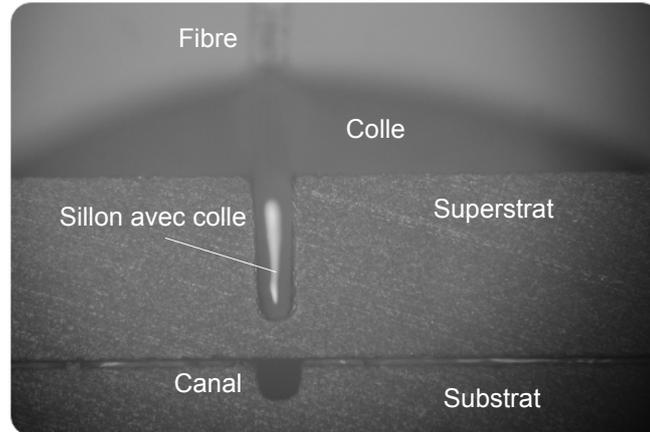


FIGURE 4.21 – Image d'une coupe transversale à travers le superstrat et le substrat : le microcanal est visible en bas et la fente du capot au-dessus

de notre capteur est d'une largeur plus élevée, $l = (400 \pm 40) \mu\text{m}$, suite à plusieurs passages de la lame dans le superstrat.

Pour l'excitation du milieu, nous avons utilisé une fibre multimode avec un diamètre de cœur $D = 200 \mu\text{m}$ et une gaine d'une épaisseur de $20 \mu\text{m}$, qui garantit la transmission optique dans le spectre du visible et de l'infrarouge. La fibre dispose d'une ouverture numérique $\text{NA} = 0,22$ et accepte des densités d'énergie allant jusqu'à $F_{\text{seuil}} = 10 \text{ J/cm}^2$ pour des impulsions d'une longueur $\tau_p \geq 1 \text{ ns}$.

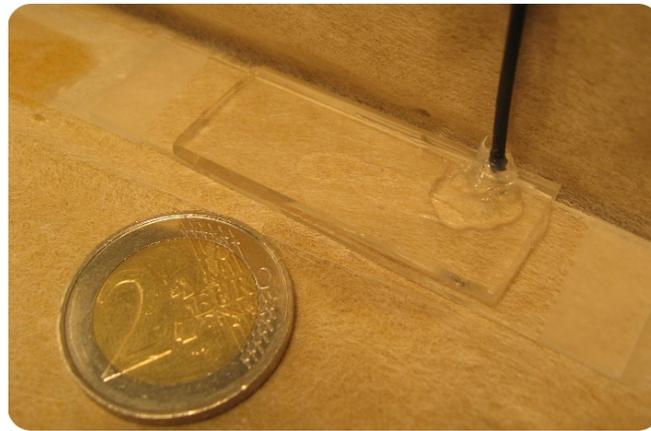


FIGURE 4.22 – Image du capteur hybridé avec une fonction d'excitation

Afin de fixer la fibre dans la fente, nous avons choisi une colle UV (EPO-TEK, OG142-87) avec une viscosité de 546 cP ,¹ un indice de réfraction $n = 1,4941$ à $\lambda = 589 \text{ nm}$ et une transmission supérieure à 97% dans la bande spectrale allant de 580 à 1680 nm . La colle n'est pas parfaitement adaptée à nos besoins, elle montre néanmoins des performances acceptables pour tester la faisabilité de l'intégration de la fibre. Le seuil d'ablation de la colle vitrifiée a

1. L'unité cgs pour la viscosité dynamique est le *poise* ou *centipoise* : $1 \text{ cP} = 0,001 \frac{\text{N}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$

été testé avec notre laser d'excitation et était proche de $F = 7 \text{ J/cm}^2$. Une image du capteur hybridé est visible sur la figure 4.22, où la fibre est contenue dans une gaine thermique noire.

Mesure du déphasage en fonction de la concentration de cobalt

Le capteur a été caractérisé sur le banc de mesure présenté en section 4.2.2. Afin d'assurer un bon couplage du faisceau d'excitation avec la nouvelle fibre, l'optique couplant le faisceau sortant du laser d'excitation dans la fibre a été remplacée par une lentille d'une distance focale $f = 11 \text{ mm}$ et d'une ouverture numérique $\text{NA} = 0,26$. La lentille était montée sur un support réglable en direction z et la fibre de réception sur un support, réglable en direction x et y .

Le protocole de mesure était identique à celui présenté en section 4.2.3. Puisque le faisceau était d'un diamètre $D' = (290 \pm 25) \mu\text{m}$ plus élevé qu'auparavant, nous avons décidé d'utiliser une jonction-Y avec un écart $d_Y = 200 \mu\text{m}$.

L'alignement de la fibre avec la zone de sondage au sein du canal a été effectuée en surveillant le déphasage $\Delta\varphi$ de l'interférogramme. De façon analogue aux expériences décrites ci-dessus, le déphasage a été induit par l'absorption du faisceau d'excitation par du cobalt(II), dissout dans de l'éthanol.

Pour la première série de mesures, la colle était présente dans la fente à l'état liquide, c'est-à-dire avant d'être polymérisée. La fibre était placée à sa position optimale au dessus de la zone de sondage du capteur. La figure 4.23 montre le déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de la concentration de cobalt entre $c_{\text{Co}} = 10^{-2}$ et 10^{-1} M . Le lissage avec une droite nous permet d'extraire une

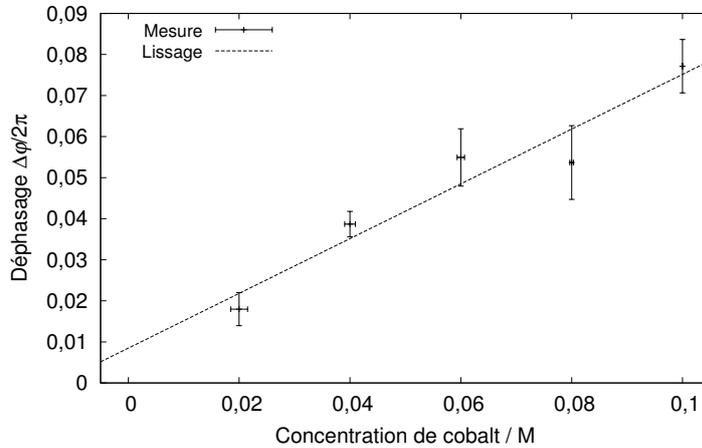


FIGURE 4.23 – Mesure du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de la concentration d'une solution cobalt(II)/éthanol entre $c_{\text{Co}} = 10^{-2}$ et 10^{-1} M : énergie du laser de pompe $E = (270 \pm 27) \mu\text{J}$, jonction-Y $d_Y = 200 \mu\text{m}$, niveau de confiance $1 - \gamma = 0,998$, répétition d'une mesure $N = 6$ fois ; les barres d'erreur sur l'axe x ont été calculées lors de la préparation des solutions individuelles

sensibilité $S = (0,67 \pm 0,1) \times 2\pi \text{ rad/M}$ à une énergie d'une impulsion $E = (270 \pm 27) \mu\text{J}$.

En comparant cette mesure avec celle où le faisceau d'excitation a été focalisé dans le canal, montrée sur la figure 4.12, page 125, nous trouvons un rapport entre les sensibilités d'environ $(0,67 \pm 0,1)/(0,85 \pm 0,06) = (0,8 \pm 0,2)$.

Ensuite, nous avons insolé la colle par une exposition UV pendant 120 s, fixant alors la fibre sur sa position optimale dans la fente.

Après avoir fixé la fibre dans la fente en durcissant la colle UV, nous avons mesuré la réponse du capteur, cette fois-ci sur une plage de concentration de cobalt(II) plus basse, allant de $c_{\text{Co}} = 0,002$ à $0,01$ M à une énergie du laser $E = (500 \pm 50) \mu\text{J}$. Le résultat de cette mesure est montré sur la figure 4.24. Nous remarquons l'importance relative du bruit de la mesure. La limite de

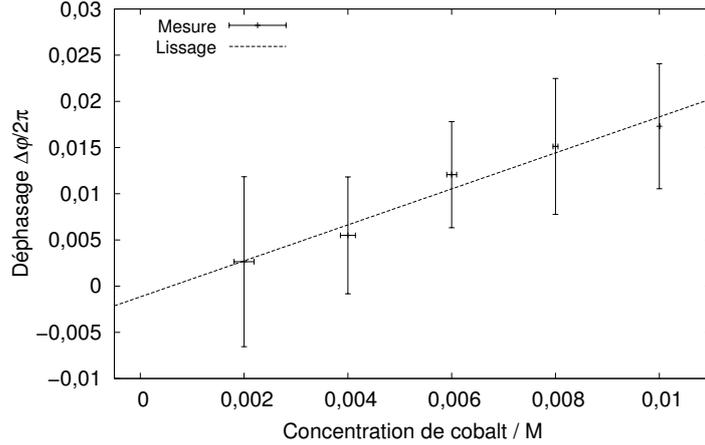


FIGURE 4.24 – Mesure du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de la concentration d'une solution cobalt(II)/éthanol entre $c_{\text{Co}} = 10^{-3}$ et 10^{-2} M : énergie du laser de pompe $E = (500 \pm 50) \mu\text{J}$; jonction-Y $d_Y = 200 \mu\text{m}$, niveau de confiance $1 - \gamma = 0,998$, répétition d'une mesure $N = 6$ fois; les barres d'erreur sur l'axe x ont été calculées lors de la préparation des solutions individuelles

détection est atteinte pour une concentration d'environ $c_{\text{Co},\text{min}} = (5 \pm 1) \times 10^{-3}$ M. Du lissage avec une droite, nous obtenons une sensibilité $S = (1,95 \pm 0,21) \times 2\pi \text{ rad/M}$. En comparant la sensibilité de cette mesure avec celle obtenue lors de la mesure présentée sur la figure 4.13, page 125, nous trouvons un rapport de $(1,95 \pm 0,21)/(2,78 \pm 0,08) = 0,7 \pm 0,1$, signifiant une perte de sensibilité d'environ 30 % par rapport au montage où le faisceau d'excitation est focalisé dans le canal.

Normalement, la sensibilité aurait dû augmenter dans la même mesure que l'énergie d'excitation E . Or, le rapport entre les énergies des deux dernières mesures étant $r_E = (500 \pm 50)/(270 \pm 27) = 1,85 \pm 0,15$, celui entre les sensibilités respectives est égal à $r_S = (1,95 \pm 0,21)/(0,67 \pm 0,1) = 3,05 \pm 0,7$. Puisque les droites de lissage passent proche de l'origine indiquant un $\Delta\varphi \simeq 0$ pour $c_{\text{Co}} = 0$, une pollution du canal à l'origine de ce phénomène peut être exclue. Cependant, il est probable que la colle UV en état durci permet une transmission plus élevée qu'en état liquide.

Une mesure du bruit sur la détection de phase de l'interférogramme a abouti à une valeur $s_{\Delta\varphi} = 2,5 \times 10^{-3} \times 2\pi$. Le déphasage minimal détectable est alors $\Delta\varphi_{\text{min}} = 3s_{\Delta\varphi} = 7,5 \times 10^{-3} \times 2\pi$. La limite de détection de cobalt(II) dans de l'éthanol est alors $c_{\text{Co},\text{min}} = \Delta\varphi_{\text{min}}/S = 3,8 \times 10^{-3}$ M.

En conclusion, l'hybridation du capteur avec une fibre pour le faisceau d'excitation nous

a permis de rendre le banc de mesure considérablement moins encombrant et par conséquent augmenter le degré d'intégration du capteur. Par rapport aux mesures décrites en section 4.3, le capteur a perdu 20 à 30 % en sensibilité et le bruit de mesure a légèrement augmenté, ce qui pourrait être expliqué avec la visibilité réduite des franges de la jonction-Y $d_Y = 200 \mu\text{m}$, utilisée ici. Par conséquent, la nouvelle limite de détection est plus élevée d'un facteur 8 par rapport aux mesures où le faisceau d'excitation était focalisé.

4.5.3 Échantillonnage de l'interférogramme sur puce

Afin de pouvoir employer le capteur dans un environnement ionisant, il est intéressant de penser aux solutions pour s'affranchir de l'utilisation d'une caméra pour la détection des franges. En effet, l'information utilisée pour l'extraction de la phase de l'interférogramme était uniquement celle contenue dans une ligne horizontale de l'image des franges.

Une alternative à la détection par caméra est alors de coller une barrette de photodétecteurs sur l'arête de sortie afin d'échantillonner l'interférogramme à la sortie du guide plan. Pour respecter le théorème de Shannon, il faudrait placer au moins deux pixels par période des franges. Le pas typique des pixels sur une barrette étant entre $15 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$, la période des franges doit être d'au moins de $50 \mu\text{m}$. Or, une période de cette taille nécessite un écart petit entre les bras de la jonction-Y, ce qui rend plus délicat l'excitation ciblée de la zone de sondage.

Une autre possibilité est en effet d'échantillonner l'interférogramme sur puce à l'aide d'un réseau de guides. La figure 4.25 montre le schéma d'un tel dispositif. L'interférogramme se

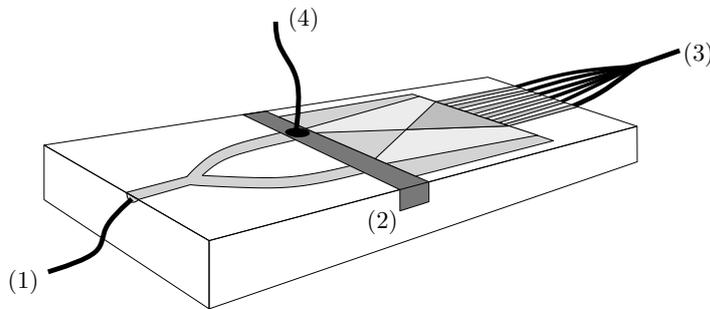


FIGURE 4.25 – Principe d'un capteur photothermique portable

formant lors de la propagation dans le guide plan est échantillonné par un réseau de guides monomodes à la sortie du guide. L'arête de sortie de l'échantillon peut être connectée à une nappe de fibre, où chaque guide canal débouche dans une des fibres de la nappe.

Afin d'éviter un couplage entre les guides du réseau, il faut garder une certaine distance minimale entre eux. Comme dans l'approche présentée ci-dessus, cette solution impose des contraintes au niveau de la période des franges.

Nous avons donc commencé à étudier la faisabilité de cette technique en menant une simulation BPM, dont le schéma est montré sur la figure 4.26. Pour obtenir une période de

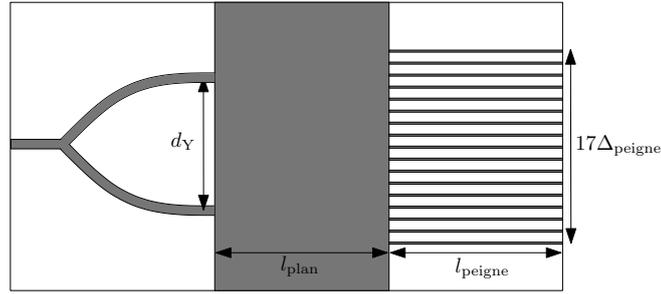


FIGURE 4.26 – Schéma de simulation : échantillonnage de l’interférogramme sur puce ; $d_Y = 40 \mu\text{m}$, $l_{\text{plan}} = 3 \text{ mm}$, $l_{\text{peigne}} = 3 \text{ mm}$, $\Delta_{\text{peigne}} = 12,25 \mu\text{m}$, demi-largeur du mode $w_0 = 1,5 \mu\text{m}$

franges élevée, nous avons choisi un écart petit pour la jonction-Y de $d_Y = 40 \mu\text{m}$. Dans un premier temps, nous avons étudié uniquement la structure optique de guide et, par conséquent, fait abstraction du canal microfluidique. La jonction-Y débouche alors dans le guide plan qui était d’une longueur $l_{\text{plan}} = 3 \text{ mm}$. À la sortie du guide plan, la période des franges était de $49 \mu\text{m}$.

Nous avons donc choisi un écart entre les guides du peigne d’échantillonnage de $\Delta_{\text{peigne}} = 12,25 \mu\text{m}$. À cette distance, nous avons dû augmenter l’écart d’indice du guide, pour obtenir un mode fondamental d’une demi-largeur $w_0 = 1,5 \mu\text{m}$. Si la longueur du guide plan n’est pas limitée par la lumière diffusée dans le substrat lors du couplage dans le canal, il est possible d’augmenter davantage l’écart entre les guides Δ_{peigne} et par conséquent permettre un confinement des modes moins élevé.

La figure 4.27 montre l’intensité du champ à la sortie du guide plan et une interpolation linéaire de l’intensité du champ échantillonné par le peigne de guides. Avec un peigne de 17

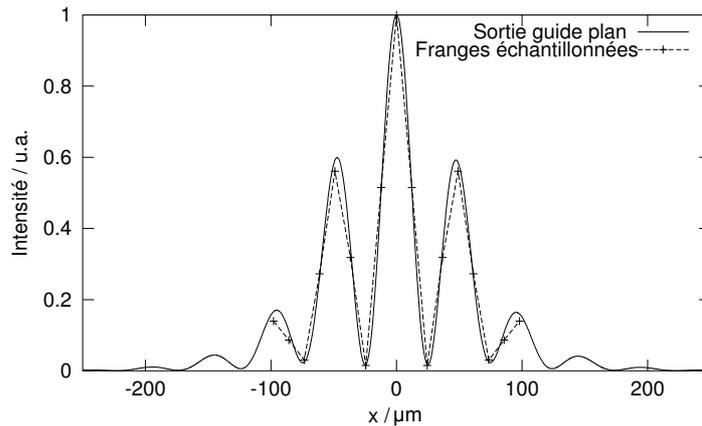


FIGURE 4.27 – Échantillonnage des franges sur puce

guides sur une largeur totale d’environ $200 \mu\text{m}$ il est possible de reconstituer 4 franges de l’interférogramme. Enfin, il est nécessaire d’écarter les guides d’échantillonnage progressivement vers la sortie du dispositif afin de pouvoir connecter une nappe de fibres dont le pas est

typiquement de 125 μm .

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la caractérisation du capteur réalisé lors de ces travaux. Premièrement, nous avons détaillé les réactifs chimiques, le banc de caractérisation, la procédure de mesure ainsi que la détection de phase par analyse FFT.

Ensuite, nous avons étudié le comportement du capteur. Pour ce faire, nous avons surveillé la phase de l'interférogramme à la sortie du capteur en faisant varier notamment l'énergie d'excitation et la concentration de l'absorbant cobalt(II), dissout dans de l'éthanol. La réponse du capteur a montré une corrélation élevée du signal avec ces deux paramètres, qui peut être considérée comme linéaire dans la précision de l'expérience. Nous avons pu démontrer une forte dépendance entre la position du faisceau d'excitation dans le canal et la phase mesurée, ce qui nous a permis de déterminer la taille du waist du faisceau d'excitation. Enfin, nous avons mesuré le niveau du bruit afin de déterminer la limite de détection du capteur.

Dans la troisième partie, nous avons proposé d'étudier de plus près les limitations inhérentes du système sur la précision de la mesure de phase. En particulier, nous avons étudié l'influence des erreurs introduites par la profondeur numérique de la caméra, par l'incertitude fréquentielle de la source laser de sonde ainsi que l'erreur de phase introduite lors du traitement par FFT. L'erreur introduite par la caméra était la plus élevée. Cependant, elle reste presque un ordre de grandeur plus faible que le bruit mesuré.

Finalement, les perspectives liées à ces travaux ont été exposées avec en particulier une étude portant sur l'hybridation avec une fonction d'excitation et une autre, visant à évaluer la possibilité d'échantillonner l'interférogramme sur la puce par un peigne de guides monomodes à la sortie du guide plan.

Conclusion

Dans ce document, nous avons présenté l'étude et la mise au point d'un capteur optique et microfluidique dédié au contrôle en ligne des procédés de retraitement du combustible usé dans l'industrie nucléaire. Grâce à l'intégration conjointe de fonctions optiques et microfluidiques sur un même substrat, le capteur est capable de détecter au sein d'un volume de dizaines de picolitres des traces de l'ordre de la femtomole de cobalt(II) dissout dans de l'éthanol. L'intérêt du capteur dans le contexte du retraitement est non seulement sa sensibilité élevée, mais aussi de pouvoir travailler sur de faibles volumes d'échantillon, permettant ainsi de réduire le danger radiotoxique lié à l'analyse des flux du procédé.

Le capteur a été entièrement réalisé sur le substrat de verre Borofloat 33 de Schott, qui présente une inertie chimique élevée. Ainsi, le capteur est adaptée à une utilisation dans les milieux acides et ionisants rencontrés lors des procédés de retraitement.

Nous avons commencé cette étude par une présentation du contexte de ces travaux. Dans ce cadre, nous avons rappelé les grandes lignes du cycle de vie du combustible et des techniques de séparation des composés du combustible irradié. Nous avons ainsi identifié un besoin de contrôle en ligne des procédés d'extraction tels que le procédé PUREX. En effet, pour la supervision de tels procédés, les techniques d'absorptiométrie optique se démarquent grâce à leur polyvalence, leur sensibilité et leur immunité à l'interférence électromagnétique. Parmi ces techniques, les méthodes reposant sur la détection d'un effet photothermique sont particulièrement intéressantes puisque leur sensibilité ne dépend pas de la taille du volume sondé. Enfin, nous avons présenté l'optique intégrée et la technologie d'échange d'ions sur verre.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté une étude détaillée du capteur lors de laquelle nous avons comparé deux interféromètres en optique intégrée. En raison d'une plus grande plage de linéarité, l'interféromètre de Young a été retenu comme la structure la plus adaptée à la mesure du changement d'indice de réfraction au sein du canal microfluidique. Nous avons ensuite étudié deux techniques d'interaction entre le fluide et le faisceau de sonde. La technique la plus polyvalente était celle où le faisceau de sonde traverse le canal microfluidique en propagation libre. Ceci engendre une diffusion partielle du faisceau de sonde dans le substrat du capteur qui doit être la plus petite que possible afin d'éviter une perturbation des faisceaux couplés dans le guide plan. Ensuite, nous avons abordé le problème d'excitation de l'absorbant chimique au sein du fluide. Les densités d'énergie élevées de la source d'excitation rendent

difficile le guidage du faisceau de cette dernière dans le substrat du verre. Nous avons alors choisi de focaliser verticalement le faisceau d'excitation à l'aide d'un objectif de microscope. Enfin, nous avons dérivé une expression analytique pour le déphasage de l'interférogramme en fonction des paramètres de l'expérience. En particulier, nous avons démontré que la relation entre la concentration de l'absorbant et le déphasage est linéaire.

Le troisième chapitre a été consacré à la réalisation du capteur. Dans un premier temps, nous avons abordé la théorie de l'échange d'ions dans le verre. Ensuite, une étude de l'échange ionique argent/sodium dans le verre BF33 a été menée à une température d'échange autour de 350°C. Le contraste d'indice de réfraction maximale atteignable pour cet échange était $\Delta n = 0,02$. Nous avons dimensionné des guides d'onde canaux monomodes avec des fenêtres de diffusion de $W = 2\ \mu\text{m}$ pour des temps d'échange compris entre 14,5 min et 16 min. La demi-largeur verticale des modes fondamentaux dans de tels guides était égale à $w_{v,0} = (2,5 \pm 0,5)\ \mu\text{m}$.

Ces résultats nous ont ensuite permis de dimensionner les interféromètres pour le capteur. Grâce à des simulations avec la méthode BPM, nous avons identifié la nécessité d'enterrer la structure de guidage optique. Ceci permet d'éloigner les modes guidés de la surface du verre et par conséquent de baisser les pertes de recouplage du faisceau de sonde avec le guide plan. L'enterrage a été effectué sous l'influence d'un champ électrique $E = (360 \pm 40)\ \text{kV/m}$ dans un bain de sel fondu à une température $T = 260^\circ\text{C}$. La profondeur d'enterrage obtenue était $d_{\text{ent}} = (4,9 \pm 0,9)\ \mu\text{m}$ pour un guide canal et $d_{\text{ent}} = (8,6 \pm 0,7)\ \mu\text{m}$ pour un guide plan.

Ensuite, nous avons présenté deux façons de fabriquer la structure microfluidique. Une gravure de type RIE a abouti à une profondeur de canaux $d_{\mu\text{c}} = 22\ \mu\text{m}$, suffisante pour assurer un couplage élevé du faisceau de sonde avec le guide plan. Cependant la présence d'agrégats, possiblement de l'argent métallique, a été constatée. Craignant une augmentation considérable des pertes de propagation, nous avons choisi de réaliser les canaux microfluidiques par micro-usinage avec une lame diamantée.

Finalement, nous avons caractérisé les interférogrammes des différentes jonctions-Y en fonction de leur visibilité \mathcal{V} , nous permettant de déterminer un écart d_Y optimal entre leurs bras de sortie. Pour une longueur du guide plan $l_{\text{plan}} = (3 \pm 0,5)\ \mu\text{m}$, l'écart optimal était $d_Y \leq 100\ \mu\text{m}$, permettant une visibilité moyenne $\bar{\mathcal{V}} = 0,8 \pm 0,05$. L'interférogramme a été observé sur une largeur d'environ 400 μm avec une période de franges de 20 μm .

Le quatrième chapitre était dédié à la caractérisation du capteur. Nous avons d'abord mesuré le volume sondé V_s , défini comme l'intersection entre le faisceau de sonde et le faisceau d'excitation, qui vaut $V_s = (33,5 \pm 3,5)\ \text{pl}$. Le système réalisé permet d'étudier la phase de l'interférogramme avec une précision de 1/550 d'une période de frange, ce qui équivaut un déplacement des franges à la sortie du guide plan égal à 30 nm. La limite de détection du détecteur a été déterminée en utilisant une solution de cobalt(II), dissout dans de l'éthanol. À une énergie d'excitation $E = 550\ \mu\text{J}$, elle vaut $c_{\text{Co,min}} = 6 \times 10^{-4}\ \text{M}$, d'où résulte un coefficient d'absorption $\alpha_{\text{Co,min}} = 1,1 \times 10^{-2}\ \text{cm}^{-1}$ et une absorbance minimale détectable $K_{\text{Co,min}} = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$. Le changement d'indice de réfraction minimale détectable était $\Delta n_{\text{min}} =$

$7,5 \times 10^{-6}$. Ainsi, en utilisant de l'éthanol avec un coefficient thermo-optique $\partial n/\partial T = -4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, le changement de température à la limite de détection était $\Delta T_{\min} = 19 \text{ mK}$. Enfin, nous avons étudié des voies d'amélioration du capteur. En particulier, l'hybridation du capteur avec une fibre optique a été démontrée. La technique consiste à amener le faisceau d'excitation à la zone de sondage au canal par guidage dans une fibre optique qui est fixée au-dessus de la zone de sondage du capteur. Ce faisant, nous nous sommes affranchis de l'optique de focalisation et du système de micropositionneurs. Ainsi, nous avons pu démontrer la faisabilité d'un capteur photothermique miniaturisé, intégrant la fonction de guidage du faisceau d'excitation.

Conclusion

Annexe

Le faisceau gaussien

L'amplitude complexe d'un faisceau gaussien peut être exprimée sous la forme :

$$\mathbf{E}(x,z) = A_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{x^2}{w^2(z)}\right) \times \exp\left(-jkz - jk\frac{x^2}{2R(z)} + j\zeta(z)\right), \quad (4.35)$$

avec

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}, \quad (4.36)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_0}{z}\right)^2\right], \quad (4.37)$$

$$\zeta(z) = \tan^{-1} \frac{z}{z_0}, \quad (4.38)$$

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda_0 z_0}{\pi}}, \quad (4.39)$$

$$A_0 = \frac{A_1}{jz_0}, \quad (4.40)$$

où z_0 est la distance confocale ou portée de Rayleigh, déterminant la divergence du faisceau, A_1 est l'amplitude du faisceau, j est l'unité imaginaire et k est le vecteur d'onde.

Solution de l'équation de la chaleur pour une source cylindrique de profil gaussien

Afin de résoudre l'équation de la chaleur, nous nous appuyons sur le formalisme des fonctions de Green. Pour ce faire, il nous faut une expression pour le terme source q_V , qui a été dérivée en section 2.5, ainsi que la fonction de Green appropriée à notre problème. Étant donné la symétrie cylindrique de la distribution d'énergie au waist du faisceau d'excitation, nous recherchons la fonction de Green pour une source surfacique instantanée de symétrie cylindrique.

Nous écrivons d'abord le changement de température par unité de volume en réponse à

une excitation instantanée à $t = 0$ d'une source ponctuelle $\delta(x - x', y - y', z - z')$ [108] :

$$v = \frac{Q}{8(\pi\kappa t)^{3/2}} e^{-\{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2\}/(4\kappa t)}, \quad (4.41)$$

où κ est la diffusivité thermique et Q le terme source en unité de Kelvin. La quantité totale de chaleur q dans une substance d'une capacité thermique volumique ρc_p peut ainsi être obtenue selon :

$$q = \rho c_p \int_{-\infty}^{\infty} v \, dx \, dy \, dz. \quad (4.42)$$

Nous intégrons l'équation (4.41) d'abord le long z' et obtenons une expression pour des sources linéiques parallèles à l'axe z :

$$v_1 = \int_{-\infty}^{\infty} v \, dz' = \frac{Q}{4\pi\kappa t} e^{-\{(x - x')^2 + (y - y')^2\}/(4\kappa t)}. \quad (4.43)$$

Puis, nous effectuons une conversion dans le système de coordonnées cylindriques en appliquant $x = r \cos \vartheta$ et $y = r \sin \vartheta$:

$$v_1 = \frac{Q}{4\pi\kappa t} e^{-\{r^2 + r'^2 + 2rr' \cos(\vartheta - \vartheta')\}/(4\kappa t)}. \quad (4.44)$$

Ensuite, nous substituons $\vartheta - \vartheta' = \varphi$ et intégrons le long d'une courbe fermée C pour obtenir une expression pour des sources surfaciques de symétrie cylindrique :

$$v_c = \oint_C v_1 \, ds = \int_0^{2\pi} v_1 r' \, d\varphi \quad (4.45)$$

$$= \frac{Qr'}{4\pi\kappa t} e^{-\{r^2 + r'^2\}/(4\kappa t)} \int_0^{2\pi} e^{\{rr' \cos \varphi/(2\kappa t)\}} \, d\varphi \quad (4.46)$$

$$= \frac{Q2\pi r'}{4\pi\kappa t} e^{-\{r^2 + r'^2\}/(4\kappa t)} I_0 \left(\frac{rr'}{2\kappa t} \right), \quad (4.47)$$

où I_0 représente la fonction de Bessel modifiée de première espèce et d'ordre zéro.

Nous pouvons maintenant remplacer Q par le terme source donné par l'équation (2.64) en considérant que $q_v = \rho c_p Q$. Le changement de température ΔT peut ainsi être écrit en intégrant l'équation précédente sur r' :

$$\Delta T(r, t) = \int_0^{\infty} \frac{q_v 2\pi r'}{4\pi\kappa\rho c_p t} e^{-\{r^2 + r'^2\}/(4\kappa t)} I_0 \left(\frac{rr'}{2\kappa t} \right) \, dr' \quad (4.48)$$

$$= \frac{\alpha E_0}{k_{th} t \pi w_e^2} \exp \left(\frac{-2r^2}{w_e^2} - \frac{r^2}{4\kappa t} \right) \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{r'^2}{4\kappa t} \right) I_0 \left(\frac{rr'}{2\kappa t} \right) r' \, dr'. \quad (4.49)$$

Avec l'identité suivante [138] :

$$\int_0^\infty \exp(-a^2 r'^2) I_0(br') r' dr' = \frac{1}{2a^2} \exp\left(\frac{b^2}{4a^2}\right), \quad (4.50)$$

nous trouvons :

$$\Delta T(r,t) = \frac{2\alpha E_0}{\pi \rho c_p w_e^2 (1 + 2t/t_c)} \exp\left(-\frac{r^2}{w_e^2} \frac{2}{(1 + 2t/t_c)}\right), \quad (4.51)$$

où $t_c = w_e^2 \rho c_p / (4k_{th})$.

Présentation des masques lithographiques

La figure 4.28 montre les schémas des masques lithographiques réalisés lors de ce travail. Le masque de gauche correspond à la partie d'optique intégrée et contient les jonctions-Y et le guide plan, visible dans le bas du masque. À droite, nous apercevons le masque pour la partie microfluidique, contenant un canal vertical au niveau de l'intersection entre les jonctions-Y et le guide plan.

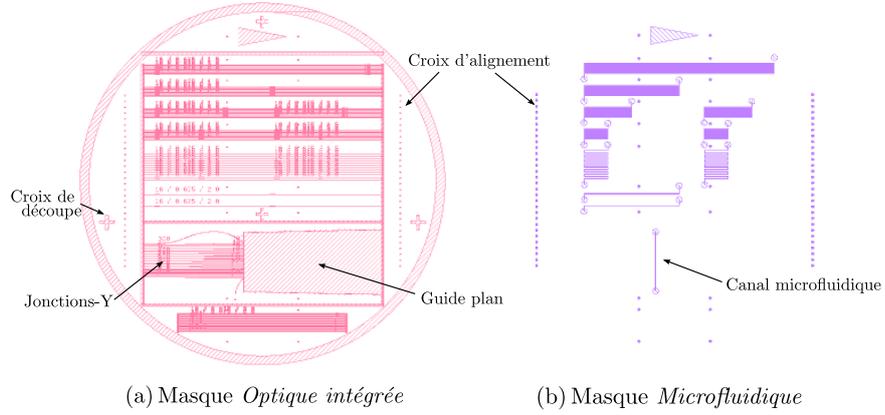


FIGURE 4.28 – Schéma du masque lithographique CAPT-MFOI

La fonction de corrélation croisée

La fonction de corrélation croisée permet de calculer la similarité entre deux signaux. Pour le cas de signaux deux-dimensionnels discrètes $x_{n,m}$ et $y_{n,m}$ avec $n \in [1, N]$ et $m \in [1, M]$, elle est donnée par :

$$R_{xy}(k,l) = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M x_{n,m} y_{n-k, m-l}^*, \quad (4.52)$$

où k, l sont les décalages entre les deux images respectivement en direction n et m et $()^*$ dénote la complexe conjuguée.

Table des figures

1.1	Sources énergétiques pour la production d'électricité mondiale en 2008	8
1.2	Cycle du combustible nucléaire en France	10
1.3	Chemostat microfluidique	14
1.4	Procédé de la fabrication d'une structure microfluidique	16
1.5	Images MEB de la gravure humide et sèche	16
1.6	Spectre d'absorption à haute résolution dans le visible de la nébuleuse planétaire HEN 3-1312	18
1.7	Réponse dipolaire et pertes typiques d'un matériau diélectrique	19
1.8	Montage expérimental d'un spectromètre à détection directe	21
1.9	Principe de la Cavity ring-down spectroscopy	23
1.10	Spectre de transmission d'un résonateur idéal	24
1.11	Principe de l'ICLAS	25
1.12	Laser à colorant Rh6G intégré pour l'ICLAS	27
1.13	Spectrométrie photothermique : méthodes d'excitation	29
1.14	Principe de la lentille thermique	30
1.15	Lentille thermique à configuration colinéaire	31
1.16	Lentille thermique à configuration transversale	32
1.17	Le télégraphe Chappe	36
1.18	Principe du guidage par réflexion totale	37
1.19	Principe de l'échange d'ions	38
1.20	Procédé de fabrication des guides d'onde sur verre par échange d'ions	39
1.21	Composantes du capteur photothermique anticipé	40
2.1	Schéma du guide plan symétrique	47
2.2	Solution graphique de la condition de guidage du guide plan	51
2.3	Amplitude des premiers trois modes du guide plan	52
2.4	Schéma de l'interféromètre de Michelson	53
2.5	Schéma de l'interféromètre de Mach-Zehnder avec cuvette	54
2.6	Interféromètre de Mach-Zehnder conintégré avec une structure microfluidique	54
2.7	Schéma de l'interféromètre de Young	55
2.8	Décalage de phase dans un interféromètre de Young	56
2.9	Interféromètre de Young cointégré avec une structure microfluidique	57
2.10	Schéma du branchement d'une jonction-Y	58
2.11	Schéma de l'interféromètre de Young avec un guide plan	59
2.12	Techniques d'interaction onde-fluide	60
2.13	Largeur du champ évanescent en fonction de l'écart d'indice Δn d'un guide plan symétrique	61
2.14	Schéma pour l'étude de l'interaction par propagation libre	62
2.15	Coefficient de couplage en fonction de la demi-largeur du mode et de la largeur du canal	63

2.16	Interféromètre de Young avec une fonction de démultiplexage	65
2.17	Interféromètre de Young avec un coupleur	65
2.18	Interféromètre de Young, faisceau d'excitation focalisé verticalement dans le canal microfluidique	66
2.19	Simulation BPM 2D d'un changement d'indice du fluide dans le canal	68
2.20	Simulation BPM 2D : Intensité du champ optique des franges de sortie	68
2.21	Capteur photothermique sur substrat de verre	69
2.22	Système à deux niveaux sans émission radiative	71
3.1	Concentration normalisée des ions B^+ à la surface du verre	79
3.2	Principe de mesure de la spectroscopie des lignes noires	82
3.3	Mesure m-lines : profil IWKB et lissage	84
3.4	Mesure m-lines : Profil IWKB et estimation	85
3.5	Profil IWKB des deux côtés du même échantillon	86
3.6	Mesure de la concentration normalisée des ions argent à la surface du verre	87
3.7	Profil d'indice de réfraction et amplitude du mode TE_{00} en lignes iso-contours	89
3.8	Résultats du solveur de mode 3D d'Optiwave	90
3.9	Schéma du bain de sel fondu avec un substrat masqué suspendu	91
3.10	Schéma du banc pour la mesure du profil de mode	92
3.11	Images en niveau de gris du profil de mode à $\lambda = 980$ nm	93
3.12	Coupe horizontale et verticale d'une image du profil de mode du mode fondamental d'un guide avec $W = 2$ μ m à $\lambda = 980$ nm	93
3.13	Images du profil de mode d'un guide avec $W = 2$ μ m aux longueurs d'onde différentes	94
3.14	Schéma du banc pour la mesure des pertes	94
3.15	Schéma d'une jonction-Y type du masque lithographique	95
3.16	Simulation 2D par BPM : étude de la transmission en fonction de la profondeur du canal	97
3.17	Résultats de la simulation 2D par BPM : étude de la transmission en fonction de la profondeur du canal	97
3.18	Principe de l'enterrage des guides d'échange d'ions dans le verre	98
3.19	Schéma du banc pour la mesure de la profondeur d'enterrage	99
3.20	Mesure de la profondeur d'enterrage d'un guide canal	99
3.21	Mesure de la profondeur d'enterrage d'un guide plan	100
3.22	Simulation 2D par BPM : étude de la transmission en fonction de la largeur du canal	101
3.23	Résultats de la simulation 2D par BPM : étude de la transmission en fonction de la largeur du canal	101
3.24	Images des échantillons gravés par RIE	103
3.25	Images de microscopie optique du microcanal fabriqué à l'aide d'une microscie	104
3.26	Images des franges d'une jonction-Y avec un écart $d_Y = 80$ μ m	105
3.27	Techniques de polissage de l'arête de sortie	105
3.28	Intensité d'une coupe verticale à travers le maximum d'une frange	106
3.29	Images des franges d'une jonction-Y d'un écart $d_Y = 100$ μ m et $d_Y = 220$ μ m	107
3.30	Coupes horizontales des interférogrammes mesurés sur le banc de profil de mode	107
3.31	Période et visibilité des jonctions-Y en fonction de l'écartement des bras	108
4.1	Spectres d'absorption de l'actinide mineur neptunium(IV) et du nitrate de cobalt, dissout dans de l'éthanol	113
4.2	Banc de caractérisation du capteur	114
4.3	Image du dispositif sur le banc de caractérisation du profil de mode	114
4.4	Illustration de la configuration du générateur de retard	115

4.5	Mesure d'un décalage entre deux interférogrammes provenant d'une jonction-Y de $d_Y = 100 \mu\text{m}$ à une longueur d'onde $\lambda_s = 980 \text{ nm}$	116
4.6	Spectre d'une ligne horizontale de l'interférogramme sur la figure 4.5	116
4.7	Mesure du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction du déplacement du faisceau d'excitation le long du canal microfluidique en direction	119
4.8	Schéma de l'interaction entre le faisceau de sonde et la zone échauffée, créée par l'absorption du faisceau d'excitation	120
4.9	Déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de l'énergie d'excitation	121
4.10	Modèle de l'évolution temporelle de la phase du faisceau de sonde φ_s et du faisceau de référence φ_r	122
4.11	L'évolution temporelle du déphasage $\Delta\varphi$: comparaison entre la mesure et un modèle	123
4.12	Mesure du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de la concentration d'une solution cobalt (II) / éthanol entre $c_{Co} = 10^{-2}$ et 10^{-1} M	125
4.13	Mesure du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de la concentration d'une solution cobalt (II) / éthanol entre $c_{Co} = 10^{-3}$ et 10^{-2} M	125
4.14	L'image du résultat d'ablation du verre Borofloat	126
4.15	Schéma sur la définition de la limite de détection	127
4.16	Résolution de la caméra	129
4.17	Images unidimensionnelles : échantillonnage d'un point de source et d'une fonction sinusoïdale	129
4.18	Erreur de phase maximale $\delta\varphi$ en fonction de la fréquence normalisée	133
4.19	Mesure du spectre du laser de sonde	134
4.20	Solutions d'hybridation avec une fonction de guidage pour le faisceau d'excitation	138
4.21	Image d'une coupe transversale à travers le superstrat et le substrat	139
4.22	Image du capteur hybridé avec une fonction d'excitation	139
4.23	Mesure du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de la concentration d'une solution cobalt (II) / éthanol entre $c_{Co} = 10^{-2}$ et 10^{-1} M	140
4.24	Mesure du déphasage $\Delta\varphi$ en fonction de la concentration d'une solution cobalt (II) / éthanol entre $c_{Co} = 10^{-3}$ et 10^{-2} M	141
4.25	Principe d'un capteur photothermique portable	142
4.26	Schéma de simulation : échantillonnage de l'interférogramme sur puce	143
4.27	Échantillonnage des franges sur puce	143
4.28	Schéma du masque lithographique CAPT-MFOI	151

Liste des symboles

α	coefficient d'absorption optique
α_{St}	coefficient de Stewart
β	contraste des franges d'interférence
c	concentration normalisée des ions B^+ dans le verre
c_0	vitesse de la lumière dans le vide
c_n	vitesse de la lumière dans un milieu d'indice de réfraction n
c_{abs}	concentration molaire d'un absorbant
c_{Co}	concentration molaire du nitrate de cobalt
c_{Ag^+}	concentration molaire du bain en sel de nitrate d'argent
$c_{\text{A}}^{\text{src}}, c_{\text{B}}^{\text{src}}$	concentration des ions A,B dans le bain
$c_{\text{A}}^{\text{verre}}, c_{\text{B}}^{\text{verre}}$	concentration des ions A,B dans le verre
$c_{\text{A}}, c_{\text{B}}$	concentration des ions A,B dans le verre
c_{surf}	concentration à la surface
c_p	capacité thermique massique isobare
$\partial n / \partial T$	coefficient thermo-optique
$\delta\varphi$	erreur de phase
$\delta\nu$	erreur de fréquence
$\delta\lambda$	largeur spectrale
Δn_{f}	changement d'indice de réfraction du fluide
Δn	changement d'indice de réfraction du verre dû à l'échange d'ions
Δn_{max}	changement d'indice de réfraction maximale du verre pour $x_{\text{B}} = 1$
Δn_{surf}	changement d'indice de réfraction à la surface du verre
$\Delta\varphi$	déphasage entre le faisceau de sonde et le faisceau de référence
d_{sub}	épaisseur du substrat
d_{sup}	épaisseur du superstrat
d_{Y}	écartement des bras de sortie d'une jonction-Y
d_{ent}	profondeur d'enterrage
$d_{\mu\text{c}}$	profondeur microcanal
D_{A}	diffusivité des ions A
D_{A1}	diffusivité des ions A sous l'effet d'alcalin mixte à $c = 1$
D_{B}	diffusivité des ions B
D_{B0}	diffusivité des ions B sous l'effet d'alcalin mixte à $c = 0$
ε	absorptivité molaire, permittivité diélectrique
E_{int}	champ électrique interne
E_{ext}	champ électrique externe
E_{tot}	champ électrique totale

Liste des symboles

φ_r	phase accumulée par le faisceau de sonde en traversant la zone de référence
φ_s	phase accumulée par le faisceau de sonde en traversant la zone de sondage
\mathcal{F}	fluence
F	densité surfacique d'énergie
F_{seuil}	seuil d'ablation du verre
$\mathbf{J}_A, \mathbf{J}_B$	somme des flux de diffusion et transport pour une espèce ionique A,B
$\mathbf{J}_A^{\text{cond}}, \mathbf{J}_B^{\text{cond}}$	flux de transport des ions A,B
$\mathbf{J}_A^{\text{diff}}, \mathbf{J}_B^{\text{diff}}$	flux de diffusion des ions A,B
k	vecteur d'onde
k_B	constante de Boltzmann
k_{th}	conductivité thermique
K	constante d'équilibre chimique, signal d'absorption
λ_e	longueur d'onde du faisceau d'excitation
λ_s	longueur d'onde du faisceau de sonde
$l_{\mu\text{c}}$	largeur microcanal
l_{eff}	longueur effective
l_i	longueur d'interaction
m	nombre entier
n	indice de réfraction, nombre entier
n_{eff}	indice de réfraction effectif
n_f	indice de réfraction du fluide
n_{sub}	indice de réfraction du substrat
N_t	densité totale d'états d'énergie E
p	pertes
P	puissance
ρ	densité massique
$\sigma_{\Delta\varphi}$	écart type du déphasage $\Delta\varphi$
S	sensibilité
τ_{exp}	temps d'exposition de l'enregistrement de l'image de l'interférogramme
τ_p	durée d'une impulsion du laser d'excitation pulsé
τ_v	demi-vie
τ_a	temps de vie du niveau énergétique à la transition d'absorption
t_c	constante temporelle thermique
t_d	temps de retard entre le déclenchement du laser d'excitation et l'enregistrement de l'image de l'interférogramme
τ_r	temps d'un aller-retour d'un photon dans une cavité résonante
$T_{\text{ébul}}$	température d'ébullition
V_s	volume de fluide sondé
w_e	waist du faisceau d'excitation
w_s	waist du faisceau de sonde
$\mathcal{W}(x)$	fonction fenêtre
W	largeur de la fenêtre de diffusion
x_B	fraction molaire du bain de sel en ion dopant B
z_s	distance confocale du faisceau de sonde

Liste des tableaux

1.1	Comparaison des performances de différentes réalisations de méthodes spectrométriques d'absorption intégrées	34
1.2	Sélection de couples d'ion dopant/hôte pour la fabrication des guides d'onde dans le verre	39
2.1	Comparaison des interféromètres intégrés de Mach-Zehnder et de Young	57
2.2	Comparaison des techniques d'excitation d'absorbant	67
3.1	Résumé des échantillons pour la caractérisation par spectroscopie des lignes noires	83
3.2	Paramètres de diffusion pour un échange argent/sodium dans le verre BF33	85
4.1	Résumé des erreurs de phase	135

Bibliographie

- [1] M. Bourgeois. Retraitement du combustible. principales opérations. *Techniques de l'ingénieur. Génie nucléaire*, (BN3650):BN3650-1, 2000.
- [2] World Nuclear Association. Processing of used nuclear fuel. <http://www.world-nuclear.org/info/inf69.html>.
- [3] W.C. Röntgen. *Ueber eine neue Art von Strahlen: (Vorläufige Mittheilung)*. Verlag der Stahel'schen k. Hof-u. Univers.-Buch-u. Kunsthandlung, 1895.
- [4] World Nuclear Association. Outline history of nuclear energy. <http://world-nuclear.org/info/inf54.html>.
- [5] F.G. Gosling. *The Manhattan Project: making the atomic bomb*. Diane Pub Co, 1999.
- [6] International Atomic Energy Agency. International status and prospects of nuclear power, 2010 edition.
- [7] International Energy Agency. Electricity/heat in world in 2008. <http://www.iea.org/stats/>.
- [8] IAEA. <http://www.iaea.org/programmes/a2/>.
- [9] Nuclear Energy Institute. U.S. electricity production costs and components (1995-2010). <http://www.nei.org/>.
- [10] Washington Post. <http://www.washingtonpost.com/wp-dyn/content/article/2007/05/28/AR2007052801051.html>.
- [11] Nature. <http://www.nature.com/news/2010/100104/full/news.2010.0.html>.
- [12] World Nuclear Association. World uranium mining. <http://www.world-nuclear.org/info/inf23.html>.
- [13] Greenpeace UK. <http://www.greenpeace.org.uk/nuclear/problems>.
- [14] ENS Newswire. Fy2010 energy budget shuts yucca mountain nuclear dump. <http://www.ens-newswire.com/ens/may2009/2009-05-08-092.asp>.
- [15] Jean-Marie Gras. Cycle du combustible nucléaire - introduction. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/genie-nucleaire-ti180/cycle-du-combustible-nucleaire-bn3500/>, 2010.
- [16] Robert Guillaumont. Déchets radioactifs. gestion par séparation-transmutation. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/genie-nucleaire-ti180/dechets-radioactifs-bn3663/>, 2010.
- [17] H.H. Anderson and L.B. Asprey. Solvent extraction process for plutonium. Technical report, 1960.
- [18] DR Peterman, MR Greenhalgh, RD Tillotson, JR Klaehn, MK Harrup, TA Luther, and JD Law. Selective extraction of minor actinides from acidic media using symmetric and asymmetric dithiophosphinic acids. *Separation Science and Technology*, 245(12-13):1711-1717, 2010.

- [19] J. Tommasi, M. Delpéch, J.P. Grouiller, and A. Zaetta. Long-lived waste transmutation in reactors. *Nuclear technology*, 111(1):133–148, 1995.
- [20] F. Berghmans, A.F. Fernandez, B. Brichard, F. Vos, M. Decréton, A. Gusarov, O. Deparis, P. Mégret, M. Blondel, S. Caron, et al. Radiation hardness of fiber-optic sensors for monitoring and remote handling applications in nuclear environments. In *Proc. SPIE*, volume 3538, page 28, 1998.
- [21] A.F. Fernandez, A.I. Gusarov, B. Brichard, S. Bodart, K. Lammens, F. Berghmans, M. Decréton, P. Megret, M. Blondel, and A. Delchambre. Temperature monitoring of nuclear reactor cores with multiplexed fiber bragg grating sensors. *Optical Engineering*, 41:1246, 2002.
- [22] H.C. Hunt and J.S. Wilkinson. Optofluidic integration for microanalysis. *Microfluidics and Nanofluidics*, 4(1):53–79, 2008.
- [23] P. Gravesen, J. Branebjerg, and O.S. Jensen. Microfluidics—a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 3:168, 1993.
- [24] G.M. Whitesides. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442(7101):368–373, 2006.
- [25] I. Endo, Y. Sato, S. Saito, T. Nakagiri, and S. Ohno. Liquid jet recording process and apparatus there for. *Great Britain Patent*, 2007162, 1979.
- [26] A. Manz, N. Graber, and HM Widmer. Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing. *Sensors and actuators B: Chemical*, 1(1-6):244–248, 1990.
- [27] P. Abgrall and AM Gue. Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17:R15, 2007.
- [28] F.K. Balagaddé, L. You, C.L. Hansen, F.H. Arnold, and S.R. Quake. Long-term monitoring of bacteria undergoing programmed population control in a microchemostat. *Science*, 309(5731):137, 2005.
- [29] J.C. McDonald and G.M. Whitesides. Poly (dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices. *Accounts of chemical research*, 35(7):491–499, 2002.
- [30] Schott. <http://www.us.schott.com/borofloat/english/>.
- [31] C.H. Lin, G.B. Lee, Y.H. Lin, and G.L. Chang. A fast prototyping process for fabrication of microfluidic systems on soda-lime glass. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11:726, 2001.
- [32] K. Kolari, V. Saarela, and S. Franssila. Deep plasma etching of glass for fluidic devices with different mask materials. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18:064010, 2008.
- [33] F. Marty, L. Rousseau, B. Saadany, B. Mercier, O. Francais, Y. Mita, and T. Bourouina. Advanced etching of silicon based on deep reactive ion etching for silicon high aspect ratio microstructures and three-dimensional micro- and nanostructures. *Microelectronics journal*, 36(7):673–677, 2005.
- [34] T. Akashi and Y. Yoshimura. Deep reactive ion etching of borosilicate glass using an anodically bonded silicon wafer as an etching mask. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16:1051, 2006.
- [35] X. Li, T. Abe, and M. Esashi. Deep reactive ion etching of pyrex glass using SF6 plasma. *Sensors and Actuators A: Physical*, 87(3):139–145, 2001.
- [36] Y. Bellouard, A. Said, M. Dugan, and P. Bado. Fabrication of high-aspect ratio, microfluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching. *Optics express*, 12(10):2120–2129, 2004.

- [37] Demtröder, W. *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation*. Springer Verlag, 2003.
- [38] W.H. Steel. *Interferometry*, volume 1. Cambridge Univ Pr, 1983.
- [39] J. Fraunhofer. Bestimmung des Brechungs- und des Farbenzerstreungs-Vermögens verschiedener Glasarten, in Bezug auf die Vervollkommnung achromatischer Fernröhre. *Annalen der Physik*, 56(7):264–313, 1817.
- [40] Kirchhoff, G. and Bunsen, R. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. *Annalen der Physik*, 186(6):161–189, 1860.
- [41] CB Pereira. The nature of Hen 3-1312: A post-AGB star in a binary system. *Astronomy and Astrophysics*, 413(3):1009–1017, 2004.
- [42] B. Stuart. Infrared spectroscopy. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2004.
- [43] <http://elkadot.com>.
- [44] Scott, R.A. X-ray absorption spectroscopy. *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry. Spectroscopy and Magnetism*, pages 465–503, 2000.
- [45] L. Malic and A.G. Kirk. Integrated miniaturized optical detection platform for fluorescence and absorption spectroscopy. *Sensors and Actuators A: Physical*, 135(2):515–524, 2007.
- [46] A.T. Giese and C.S. French. The analysis of overlapping spectral absorption bands by derivative spectrophotometry. *Applied Spectroscopy*, 9(2):78–96, 1955.
- [47] D.S. Bomse, A.C. Stanton, and J.A. Silver. Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser. *Applied optics*, 31(6):718–731, 1992.
- [48] W. Song and D. Psaltis. Optofluidic lock-in spectroscopy on a chip. In *CLEO: Science and Innovations*. Optical Society of America, 2011.
- [49] JJ Scherer, JB Paul, A. O’keefe, and RJ Saykally. Cavity ringdown laser absorption spectroscopy: history, development, and application to pulsed molecular beams. *Chemical reviews*, 97(1):25–52, 1997.
- [50] A. O’Keefe and D.A.G. Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of Scientific Instruments*, 59(12):2544–2551, 1988.
- [51] AJ Ramponi, F.P. Milanovich, T. Kan, and D. Deacon. High sensitivity atmospheric transmission measurements using a cavity ringdown technique. *Applied optics*, 27(22):4606–4608, 1988.
- [52] P. Zalicki and R.N. Zare. Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements. *Journal of Chemical Physics*, 102(7):2708–2717, 1995.
- [53] S. Xu, G. Sha, and J. Xie. Cavity ring-down spectroscopy in the liquid phase. *Review of scientific instruments*, 73:255, 2002.
- [54] Z. Tong, M. Jakubinek, A. Wright, A. Gillies, and H.P. Loock. Fiber-loop ring-down spectroscopy: a sensitive absorption technique for small liquid samples. *Review of scientific instruments*, 74:4818, 2003.
- [55] LN Pakhomychева, EA Sviridenkov, AF Suchkov, LV Titova, and SS Churilov. Line structure of generation spectra of lasers with inhomogeneous broadening of the amplification line. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 12:43, 1970.

- [56] J. Sierks, T. Latz, VM, and PE Toschek. Spectral dynamics of multi-mode dye lasers and single-atom absorption. In *Quantum Electronics Conference, 1996. EQEC'96., 1996 European*, pages 100–100. IEEE, 1996.
- [57] VM Baev, J. Sierks, T. Latz, R. Boehm, J. Huennekens, and PE Toschek. Sensitivity limits of intracavity absorption spectroscopy. 1996.
- [58] VM Baev, T. Latz, and PE Toschek. Laser intracavity absorption spectroscopy. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 69(3):171–202, 1999.
- [59] JC Galas, C. Peroz, Q. Kou, and Y. Chen. Microfluidic dye laser intracavity absorption. *Applied physics letters*, 89:224101, 2006.
- [60] JP Gordon, RCC Leite, RS Moore, SPS Porto, and JR Whinnery. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics*, 36(1):3–8, 1965.
- [61] T. Kitamori, M. Tokeshi, A. Hibara, and K. Sato. Peer reviewed: Thermal lens microscopy and microchip chemistry. *Analytical Chemistry*, 76(3):52–60, 2004.
- [62] M. Tokeshi, M. Uchida, A. Hibara, T. Sawada, and T. Kitamori. Determination of subyoctomole amounts of nonfluorescent molecules using a thermal lens microscope: subsingle-molecule determination. *Analytical chemistry*, 73(9):2112–2116, 2001.
- [63] J. Georges. Advantages and limitations of thermal lens spectrometry over conventional spectrophotometry for absorbance measurements. *Talanta*, 48(3):501–509, 1999.
- [64] M. Franko and C.D. Tran. Analytical thermal lens instrumentation. *Review of scientific instruments*, 67(1):1–18, 1996.
- [65] B. Bendow and P.D. Gianino. Optics of thermal lensing in solids. *Applied Optics*, 12(4):710–718, 1973.
- [66] N.J. Dovichi, T.G. Nolan, and W.A. Weimer. Theory for laser-induced photothermal refraction. *Analytical Chemistry*, 56(9):1700–1704, 1984.
- [67] J.R. Whinnery. Laser measurement of optical absorption in liquids. *Accounts of Chemical Research*, 7(7):225–231, 1974.
- [68] G. Ramis-Ramos. Analytical characteristics, applications and perspectives in thermal lens spectrometry. *Analytica chimica acta*, 283(1):623–634, 1993.
- [69] SJ Sheldon, LV Knight, and JM Thorne. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. *Applied Optics*, 21(9/1), 1982.
- [70] K.A. Ghaleb and J. Georges. Pulsed-laser crossed-beam thermal lens spectrometry for detection in a microchannel: influence of the size of the excitation beam waist. *Applied spectroscopy*, 58(9):1116–1121, 2004.
- [71] K. Sato, M. Tokeshi, T. Kitamori, and T. Sawada. Integration of flow injection analysis and zeptomole-level detection of the Fe(II)-o-phenanthroline complex. *Analytical sciences*, 15(7):641–645, 1999.
- [72] M. Yamauchi, M. Tokeshi, J. Yamaguchi, T. Fukuzawa, A. Hattori, A. Hibara, and T. Kitamori. Miniaturized thermal lens and fluorescence detection system for microchemical chips. *Journal of Chromatography A*, 1106(1-2):89–93, 2006.
- [73] S. Chanlon and J. Georges. Pulsed-laser mode-mismatched crossed-beam thermal lens spectrometry within a small capillary tube: effect of flow rate and beam offset on the photothermal signal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(8):1607–1613, 2002.
- [74] M.A. Proskurnin, M.N. Slyadnev, M. Tokeshi, and T. Kitamori. Optimisation of thermal lens microscopic measurements in a microchip. *Analytica Chimica Acta*, 480(1):79–95, 2002.

- [75] E. Tamaki, A. Hibara, M. Tokeshi, and T. Kitamori. Microchannel-assisted thermal-lens spectrometry for microchip analysis. *Journal of Chromatography A*, 987(1-2):197–204, 2003.
- [76] I.U.J. Chappe. *Histoire de la télégraphie*. Chez l’auteur, 1824.
- [77] <http://telegraphe-chappe.com/>.
- [78] T.H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. 1960.
- [79] WA Gambling. The rise and rise of optical fibers. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 6(6):1084–1093, 2000.
- [80] K. C. Kao and G. A. Hockham. Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies. *Proc. IEEE*, 113(7):1151–1158, 1966.
- [81] SE Miller. Integrated optics: An introduction, bell syst. *Tech. J*, 48:2059–2069, 1969.
- [82] T. Izawa and H. Nakagome. Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates. *Applied Physics Letters*, 21(12):584–586, 1972.
- [83] J.E. Shelby. *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of Chemistry, 1997.
- [84] J. Barton and C. Guillet. *Le verre, science et technologie*. L’Editeur: EDP Sciences, 2005.
- [85] PD Townsend. An overview of ion-implanted optical waveguide profiles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 46(1-4):18–25, 1990.
- [86] A. Tervonen, B.R. West, and S. Honkanen. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review. *Optical Engineering*, 50:071107, 2011.
- [87] P. Mazzoldi and C. Sada. A trip in the history and evolution of ion-exchange process. *Materials Science and Engineering: B*, 149(2):112–117, 2008.
- [88] GH Chartier, P. Jaussaud, AD de Oliveira, and O. Parriaux. Fast fabrication method for thick and highly multimode optical waveguides. *Electronics Letters*, 13(25):763–764, 1977.
- [89] J.E. Broquin. Glass integrated optics: state of the art and position toward other technologies. In *Proceedings of SPIE*, volume 6475, page 647507, 2007.
- [90] J.E. Broquin. Ion-exchanged integrated devices. In *Proceedings of SPIE*, volume 4277, page 105, 2001.
- [91] D. Psaltis, S.R. Quake, and C. Yang. Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics. *Nature*, 442(7101):381–386, 2006.
- [92] A.M. Ampère. *Théorie des phénomènes électro-dynamiques*. 1826.
- [93] J.C. Maxwell. *On physical lines of force*. Cambridge Philosophical Society, 1862.
- [94] D.L. Lee and DL Lee. *Electromagnetic principles of integrated optics*. Wiley New York (NY) et al., 1986.
- [95] P. Hariharan. *Optical interferometry*. Academic Pr, 2003.
- [96] A.A. Michelson and E.W. Morley. On the relative motion of the earth and the luminiferous ether. *American Journal of Science*, 34(203):333–345, 1887.
- [97] B. Sepúlveda, J. Río, M. Moreno, FJ Blanco, K. Mayora, C. Domínguez, and L.M. Lechuga. Optical biosensor microsystems based on the integration of highly sensitive Mach–Zehnder interferometer devices. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 8:S561, 2006.

- [98] A. Ymeti, J.S. Kanger, R. Wijn, P.V. Lambeck, and J. Greve. Development of a multichannel integrated interferometer immunosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 83(1-3):1–7, 2002.
- [99] H. Nishihara, M. Haruna, and T. Suhara. *Optical integrated circuits*. McGraw-Hill Professional, 1989.
- [100] Z. Weissman, E. Marom, and A. Hardy. Very low-loss y-junction power divider. *Optics letters*, 14(5):293–295, 1989.
- [101] V. Chokkalingam, B. Weidenhof, M. Kramer, W.F. Maier, S. Herminghaus, and R. Seemann. Optimized droplet-based microfluidics scheme for sol-gel reactions. *Lab Chip*, 10(13):1700–1705, 2010.
- [102] DG Hall, RR Rice, and JD Zino. Simple gaussian-beam model for GaAlAs double-heterostructure laser-diode-to-diffused-waveguide coupling calculations. *Optics Letters*, 4(9):292–294, 1979.
- [103] H. Zhenguang, R. Srivastava, and R.V. Ramaswamy. Low-loss small-mode passive waveguides and near-adiabatic tapers in BK7 glass. *Journal of Lightwave Technology*, 7(10):1590–1596, 1989.
- [104] D. Bucci, J. Grelin, E. Ghibaudo, and J.E. Broquin. Realization of a 980-nm/1550-nm pump-signal (de)multiplexer made by ion-exchange on glass using a segmented asymmetric y-junction. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 19(9):698–700, 2007.
- [105] T. Rudolph, K. Zimmer, and T. Betz. Microstructuring of UV-transparent functionalised films on glass by excimer laser irradiation. *Materials Science and Engineering: C*, 26(5-7):1131–1135, 2006.
- [106] A. Ben-Yakar and R.L. Byer. Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass. *Journal of applied physics*, 96:5316, 2004.
- [107] J. Van Roey, J. Van der Donk, and PE Lagasse. Beam-propagation method: analysis and assessment. *Journal of the Optical Society of America*, 71(7):803–810, 1981.
- [108] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger. *Operational methods in applied mathematics*. Oxford University Press London and New York, 1953.
- [109] AJ Twarowski and DS Klinger. Multiphoton absorption spectra using thermal blooming: I. Theory. *Chemical Physics*, 20(2):253–258, 1977.
- [110] M.L. Huggins. The refractive index of silicate glasses as a function of composition. *Journal of the Optical Society of America*, 30(10):495–504, 1940.
- [111] K. Denbigh. *The principles of chemical equilibrium*. Cambridge University Press Cambridge, 1968.
- [112] L. Gato and R. Srivastava. Time-dependent surface-index change in ion-exchanged waveguides. *Optics communications*, 123(4-6):483–486, 1996.
- [113] K. Compaan and Y. Haven. Correlation factors for diffusion in solids. *Transactions of the Faraday Society*, 52:786–801, 1956.
- [114] J. Swenson and S. Adams. Mixed alkali effect in glasses. *Physical review letters*, 90(15):155507, 2003.
- [115] A. Lupascu, A. Kevorkian, T. Boudet, F. Saint-André, D. Persegol, and M. Levy. Modeling ion exchange in glass with concentration-dependent diffusion coefficients and mobilities. *Optical Engineering*, 35:1603, 1996.
- [116] PK Tien and R. Ulrich. Theory of prism-film coupler and thin-film light guides. *Journal of the Optical Society of America*, 60(10):1325–1337, 1970.

- [117] P. Mathey and P. Jullien. Numerical analysis of a WKB inverse method in view of index profile reconstruction in diffused waveguides. *Optics communications*, 122(4-6):127–134, 1996.
- [118] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. Numerical recipes in C. 1992.
- [119] G.H. Frischat. Tin ions in float glass cause anomalies. *Comptes Rendus Chimie*, 5(11):759–763, 2002.
- [120] PD Townsend, N. Can, PJ Chandler, BW Farmery, R. Lopez-Heredero, A. Peto, L. Salvin, D. Underdown, and B. Yang. Comparisons of tin depth profile analyses in float glass. *Journal of non-crystalline solids*, 223(1-2):73–85, 1998.
- [121] L. Onestas. *Intégration verticale d'une fonction dichroïque en optique intégrée sur verre : Application à un duplexeur pompe/signal pour amplificateur optique hybride*. 2011.
- [122] Q.Y. Tong and U. Gösele. A model of low-temperature wafer bonding and its applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 143:1773, 1996.
- [123] B.E.A. Saleh and M.C. Teich. *Fundamentals of photonics*. John Wiley & Sons, 2007.
- [124] O. Bertoldi, J.E. Broquin, G. Vitrant, V. Collomb, M. Trouillon, and V. Minier. Use of selectively buried ion-exchange waveguides for the realization of bragg grating filters. In *Proceedings of SPIE*, volume 5451, page 182, 2004.
- [125] P. Madasamy, BR West, MM Morrell, DF Geraghty, S. Honkanen, and N. Peyghambarian. Buried ion-exchanged glass waveguides: burial-depth dependence on waveguide width. *Optics letters*, 28(13):1132–1134, 2003.
- [126] L. Bastard, S. Blaize, and J.E. Broquin. Glass integrated optics ultranarrow linewidth distributed feedback laser matrix for dense wavelength division multiplexing applications. *Optical Engineering*, 42:2800, 2003.
- [127] C. Walther and W. Hauser. Influence of laser beam characteristics and focusing optics on optical laser-induced breakdown detection. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 97(4):877–886, 2009.
- [128] R. Rangel, R. Betancourt, and R. Chavez. Laser drilling on alumina-based printed microwave circuits. *Instrumentation and Development*, 3(8):53, 1997.
- [129] B.V. Hunter, K.H. Leong, C.B. Miller, J.F. Golden, R.D. Glesias, and P.J. Laverty. Understanding high-power fiber-optic laser beam delivery. *Journal of Laser Applications*, 8:307–316, 1996.
- [130] S. Nakadate. Phase detection of equidistant fringes for highly sensitive optical sensing. I. Principle and error analyses. *Journal of the Optical Society of America A*, 5(8):1258–1264, 1988.
- [131] J. Wang and M. Fiebig. Measurement of the thermal diffusivity of aqueous solutions of alcohols by a laser-induced thermal grating technique. *International journal of thermophysics*, 16(6):1353–1361, 1995.
- [132] B. Zitova and J. Flusser. Image registration methods: a survey. *Image and vision computing*, 21(11):977–1000, 2003.
- [133] Q. Tian and M.N. Huhns. Algorithms for subpixel registration. *Computer Vision, Graphics, and Image Processing*, 35(2):220–233, 1986.
- [134] U. Kiencke and H. Jäkel. *Signale und Systeme*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2008.
- [135] P. Horak and W.H. Loh. On the delayed self-heterodyne interferometric technique for determining the linewidth of fiber lasers. *Optics Express*, 14(9):3923–3928, 2006.

Bibliographie

- [136] BF Ventrudo, GA Rogers, GS Lick, D. Hargreaves, and TN Demayo. Wavelength and intensity stabilisation of 980 nm diode lasers coupled to fibre bragg gratings. *Electronics Letters*, 30(25):2147–2149, 1994.
- [137] SV Garnov, VI Konov, T. Kononenko, VP Pashinin, and MN Sinyavsky. Microsecond laser material processing at 1.06 μm . *Laser physics*, 14(6):910–915, 2004.
- [138] G.N. Watson. Theory of Bessel functions, 1944.