



HAL
open science

Développement de cristaux photoniques en diamant : modélisation, technologie et application à la biodétection

Candice Blin

► To cite this version:

Candice Blin. Développement de cristaux photoniques en diamant : modélisation, technologie et application à la biodétection. Optique [physics.optics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066020 . tel-01133152

HAL Id: tel-01133152

<https://theses.hal.science/tel-01133152>

Submitted on 18 Mar 2015

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 DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Chimie - Physique des matériaux

présentée par

Candice BLIN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Développement de cristaux photoniques en
diamant : modélisation, technologie et
application à la biodétection**

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 23 janvier 2015 devant le jury composé de :

LISSORGUES Gaëlle	Professeur, ESIEE Université Paris-Est	Rapporteur
ROCH Jean-François	Professeur, ENS Cachan	Rapporteur
AREFI Farzaneh	Professeur, UPMC	Examinateur
BENISTY Henri	Professeur, Institut d'Optique Graduate School	Examinateur
BONDAVALLI Paolo	Directeur de Recherche, Thalès R&T	Examinateur
BERGONZO Philippe	Directeur de Recherche, CEA-LIST	Directeur de thèse
CHECOURY Xavier	Professeur, IEF Université Paris-Sud	Co-directeur de thèse
GIRARD Hugues	Ingénieur de Recherche, CEA-LIST	Encadrant

Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives

CEA TECH - Laboratoire d'Intégration des Systèmes et des Technologies

Laboratoire Capteurs Diamant

Institut d'Électronique Fondamentale - CNRS UMR 8622 - Université Paris-Sud

Sentimental, PT.

Remerciements

La thèse est une période exigeante qui nécessite énormément d'investissement personnel, et ce n'est finalement que le jour où l'on rend le manuscrit que l'on réalise que la fin est proche. C'est à cet instant là que l'on se rend compte qu'il s'agit d'une expérience riche en moments inoubliables. Je tiens donc à exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont aidée, conseillée, encouragée et avec qui j'ai eu la chance de partager ces dernières années.

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse Philippe Bergonzo pour sa confiance et de m'avoir ainsi offert l'opportunité d'effectuer cette thèse il y a trois ans. Je le remercie d'avoir suivi mes travaux, ainsi que de m'avoir donné l'occasion de participer à de nombreuses conférences et formations. Je tiens également à remercier Xavier Checoury qui a co-dirigé cette thèse, pour sa disponibilité et ses conseils qui ont été nombreux et importants. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse toute ma reconnaissance. C'est très sincèrement que j'adresse mes remerciements à Hugues Girard qui a encadré cette thèse. Un grand merci pour son enthousiasme contagieux qui m'a aidé à ne pas baisser les bras parfois, et ses remarques pertinentes qui arrivaient toujours au bon moment ! J'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de thèse. Je remercie particulièrement Mme Gaëlle Lissorgues et M. Jean-François Roch pour leur relecture attentive de mon manuscrit en tant que rapporteurs. Je remercie également Mme Farzaneh Arefi de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi que MM. Paolo Bondavalli et Henri Benisty d'avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens à remercier toute l'équipe du LCD pour les bons moments passés quotidiennement. Je remercie les personnes avec lesquelles j'ai été amenée à travailler, pour leur aide et leurs conseils tout au long de ma thèse. Notamment, merci à Céline Gesset pour les croissances Thor, à Jean-charles Arnault pour les mesures XPS et à Christine Mer pour toutes les mesures AFM de diamant lissé. Je tiens également à remercier Samuel Saada pour tous ses conseils avisés (et nous sommes d'accord, BLR est décidément le plus beau village de France!). Quant à Jacques, merci de m'avoir éclairée sur tes connaissances oenologiques, j'espère qu'on se recroisera dans un jury des vignerons. Evidemment, je ne saurais oublier tous les thésards et post-docs. Beaucoup de souvenirs avec chacun d'entre vous et qui resteront. Je pense à ceux qui étaient là, où presque, quand je suis arrivée : Tristan, Alex, Nico, Fanny, les deux Benoît (merci pour

les peaux de bananes retrouvées le matin...), Raafa et, last but not least, Claire. Et puis les « nouveaux » comme on dit : je souhaite plein de courage à Dounia, Kee Han et Magdalèna K pour la fin de leur thèse, et j'espère que Colin me pardonnera de l'avoir autant sollicité à la fin pour les croissances Diadème ; en tout cas, je le remercie pour sa bonne humeur permanente. Une pensée particulière pour mes deux derniers co-bureau, Magdalèna C (le lissage est entre tes mains maintenant !) et Guillaume (Schlum attitude). Enfin, je remercie plus particulièrement Sébastien pour son aide précieuse pour la fonctionnalisation et les manips de détection ; mais pas seulement, merci également pour son soutien et ses encouragements, en particulier pendant la rédaction.

Mes remerciements vont à présent à tous mes collègues de l'IEF. Je remercie tout d'abord Philippe Boucaud et Sébastien Sauvage de m'avoir permis de mener mes travaux de recherche dans de bonnes conditions au sein de l'équipe QD. Je les remercie aussi pour m'avoir fait partager leurs immenses connaissances : j'en serai toujours admirative. Je remercie infiniment Zheng pour son aide en salle blanche, notamment pour les nombreuses fois où je l'ai embêté pour les nettoyages et la découpe. Un grand merci à Abdel, pour son amitié et tous les moments de confiance que nous avons pu partager. Que ta route soit belle (même sans être premier ministre !). Je conseille à Iannis d'éviter les Maï Tai un peu trop chargés et le remercie pour sa bonne humeur communicative. Je souhaite bon courage à Yijia pour la suite ; ainsi qu'à Mathias : c'est bientôt ton tour !

Une grande partie de mon temps ayant été consacrée à mes recherches en salle blanche, je remercie aussi tous ceux qui m'ont formé et aidé pour en arriver là, notamment David Bouville (le senseï te surveille toujours...), Nathalie Isac, Delphine Néel, Benoît Bélier, François Maillard (pas tout de suite, le prix Nobel), Jean-René Coudeville, Fabien Bayle et Cédric Villebasse. Une pensée également pour tous les autres thésards que je croisais régulièrement en salle blanche et qui, comme moi, râlaient quand les process ne tournaient plus ;-)

Enfin, pour ne pas oublier que les plus grandes richesses sont humaines, je tiens à remercier évidemment mes amis pour tous les bons moments partagés et leur soutien. Il y a le trio de choc invétéré : Lulu et mon p'tit, après autant d'années plus besoin de dire que c'est une équipe qui roule... Charlotte, merci pour tous tes petits messages d'encouragements, c'était tellement précieux ; et nos afterworks déchaînés me manquent déjà ! Evidemment, je n'oublie pas le reste de la team picarde : Nico, Loulou, Duduche, Tinou, Marine et Minou, merci à tous. Merci également à ma petite Laure qui a énormément été présente pendant cette dernière ligne droite, pour son écoute et nos moments de complicité. Et puis Géraud et Laurent, à qui je dois mes meilleurs fous rires, et que je remercie infiniment pour la relecture de mon manuscrit à la hâte. De façon plus symbolique, je remercie Steven W. pour sa musique, et pour m'avoir ainsi tenu compagnie pendant les longues heures de rédaction.

Mes dernières pensées sont pour ma famille, tout particulièrement mes parents et ma soeur, qui a toujours été présente et m'a encouragée dans mes choix, et pas seulement ces trois dernières années. Je les remercie de tout mon cœur et leur en serai à jamais reconnaissante.

Glossaire

AFM : Atomic Force Microscopy, ou microscopie à force atomique

APTES : (3-AminoPropyl)TriEthoxySilane

Au-NP : Nanoparticules d'or

BCB : BenzoCycloButène

BEN : Bias Enhanced Nucleation, ou étape de nucléation assistée par polarisation

BHF : Buffured HydroFluoric acid solution, ou solution d'acide fluorhydrique tamponnée

CmF : Cellule milli-Fluidique

CMP : Chemical Mechanical Polishing, ou polissage mécano-chimique

CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression

CPh : Cristal(aux) Photonique(s)

CTU : Centrale de Technologie Universitaire

CVD : Chemical Vapor Deposition, ou dépôt en phase vapeur chimique

DI : DéIonisée

DIADEME : DIAMond DEvelopment for Micro-Electronics

DOI : Diamond-On-Insulator

EMT : Epithelial Mesenchymal Transformation , ou transition épithélio-mésenchymateuse

EtAlCl₂ : EthylAluminum Dichloride

FDTD : Finite Difference in Time Domain , ou méthode de simulation par différences finies dans le domaine temporel

FET : Field Effect Transistors, ou transistors à effet de champ

FIB : Focused Ion Beam, ou sonde ionique focalisée

FOx[®] : Flowable Oxide

HF : HydroFluoric acid, ou acide Fluorhydrique

HFSiO₂ : High Frequency SiO₂, ou silice déposée à haute fréquence

HPHT : High Pressure High Temperature, ou haute pression haute température

HSQ : HydroSilsesQuioxane

Glossaire

- ICP** : Inductively Coupled Plasma, ou gravure plasma à induction couplée
- IEF** : Institut d'Electronique Fondamentale
- IgG** : Immunoglobuline G
- ISFET** : Ion Sensistive Field Effect Transistor
- IMZ** : Interféromètre Mach-Zender
- IY** : Interféromètre de Young
- JdG** : Joints de Grains
- LCD** : Laboratoire Capteurs Diamant
- LD** : Limite de Détection
- LFSiO₂** : Low Frequency SiO₂, ou silice déposée à basse fréquence
- LPN** : Laboratoire de Photonique et de Nanostructures
- MEB** : Microscopie Électronique à Balayage
- MEEP** : MIT Electromagnetic Equation Propagation
- MIBK** : MethylIsoButylKetone
- MOEMS** : Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems
- MPB** : MIT Photonic-Bands
- MPCVD** : Microwave Plasma assisted CVD, ou dépôt en phase vapeur chimique assisté par micro-ondes
- NCD** : NanoCrystalline Diamond, ou diamant nanocristallin
- NHS** : N-HydroxySuccinimide
- NTC** : NanoTube de Carbone
- PBS** : Phosphate Buffer Solution, ou solution tampon phosphatée
- PDDAC** : Poly(DiallylDimethylAmmoniumChloride)
- PECVD** : Plasma-Enhanced CVD, ou dépôt en phase vapeur chimique assisté par plasma
- PEG** : PolyEthylène Glycol
- PID** : Photo-Ionisation Detector, ou détecteur à photo-ionisation
- PML** : Perfectly Matched Layer, ou conditions aux limites absorbantes
- PMMA** : PolyMéthAcrylate de Méthyle
- PSB** : Phonon SideBand, ou bande latérale de phonon
- PV** : Peack to Valley
- PVA** : PolyVinyl Alcohol ou alcool polyvinylique
- R** : Résolution

- RF-MEMS** : Radio Frequency Micro-Electro-Mechanical-Systems, ou systèmes micro-électro-mécaniques radio fréquence
- RF** : Radiofréquences
- RIE** : Reactive Ion Etching, ou gravure ionique réactive
- RIU** : Refractive Index Unit
- RMS** : Roughness Mean Square
- RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire
- S** : Sensibilité
- SAW** : Surface Acoustic Wave, ou onde de surface acoustique
- scCVD** : single crystal CVD ; diamant monocristallin synthétisé à partir d'une reprise de croissance CVD de diamant HPHT
- SCL** : Surface Conductive Layer, ou couche conductrice de surface
- SOD** : Silicon-On-Diamond
- SOI** : Silicon-On-Insulator
- SPR** : Surface Plasmon Resonance, ou résonance plasmon de surface
- TE** : Transverse Electric, ou champ électrique transverse
- TM** : Transverse Magnetic, ou champ magnétique transverse
- TMAH** : TetraMethylAmmonium Hydroxide
- UNCD** : Ultra-NanoCrystalline Diamond ; matériau diamant nanocristallin présentant de très faibles tailles de grains (<10 nm) et réalisé par MPCVD sous bombardement ionique. Ce matériau est proche dans sa structure de l'UNCDTM même s'il n'est pas déposé sous Ar mais sous H₂.
- XeF₂** : Difluorure de Xénon
- XPS** : X-ray Photoelectron Spectroscopy, ou spectroscopie de photoélectrons X
- ZPL** : Zero-Phonon Line, ou ligne de zéro phonon

Table des matières

Remerciements	v
Glossaire	vii
Introduction générale	1
1 Intérêt des cristaux photoniques en diamant pour des applications de transduction optique label-free	5
1.1 Introduction	5
1.2 Intérêt des capteurs dits « label-free »	6
1.2.1 Définition d'un capteur biochimique	6
1.2.2 Utilisation de marqueurs	7
1.3 Capteurs optiques label-free pour applications de détection biochimique	8
1.3.1 Principe	8
1.3.2 Biocapteurs optiques : état de l'art	11
1.3.2.1 Capteurs à résonance plasmon de surface	12
1.3.2.2 Capteurs interférométriques	13
1.3.2.3 Capteur à résonateurs en anneaux	14
1.3.2.4 Limites actuelles	15
1.4 Les cristaux photoniques	16
1.4.1 Les cristaux photoniques en optique intégrée	16
1.4.1.1 Contrôle de la propagation de la lumière	16
1.4.1.2 Technologies et matériaux	18
1.4.2 Les cristaux photoniques, briques de bases pour la biodétection	20
1.4.2.1 Création d'une cavité résonante	20
1.4.2.2 Facteur de qualité et volume modal	21
1.4.2.3 Influence de faibles perturbations	22
1.4.2.4 Utilisation des cristaux photoniques pour la détection .	23
1.4.3 État de l'art des capteurs à cristaux photoniques	24
1.4.3.1 Performances	24

TABLE DES MATIÈRES

1.4.3.2	Limites	27
1.5	Le diamant de synthèse	28
1.5.1	Structure et propriétés générales	28
1.5.2	Synthèse du diamant	30
1.5.2.1	Le diamant HPHT	31
1.5.2.2	Le diamant CVD	31
1.5.2.3	Les différentes morphologies cristallines du diamant CVD	33
1.5.3	Le diamant pour la biodétection	35
1.5.3.1	Propriétés chimiques	35
1.5.3.2	Surface et interface diamant	36
1.5.3.3	Biocapteurs en diamant	38
1.5.4	Le diamant, matériau d'intérêt pour l'optique	40
1.5.4.1	Couleurs et impuretés	40
1.5.4.2	Propriétés opto-électroniques	40
1.5.4.3	Utilisation du diamant en photonique	44
1.6	Problématique et objectifs de la thèse	46
2	Architecture des cristaux photoniques en diamant orientés détection	49
2.1	Introduction	49
2.2	Propriété de propagation de la lumière dans les cristaux photoniques	50
2.3	Conception de plateformes à cristaux photoniques en diamant polycristallin	52
2.3.1	Critères de sélection	52
2.3.2	Choix d'une structure bidimensionnelle	53
2.3.3	Géométrie et propriétés associées	54
2.3.3.1	Réseau hexagonal de trous	54
2.3.3.2	Cristaux photoniques 2D membranaires	56
2.3.4	Pertes Optiques	57
2.3.4.1	Notion de cône de lumière	57
2.3.4.2	Pertes extrinsèques au cristal photonique	58
2.3.5	Domaine de caractérisation et dimensions associées : de l'infrarouge au visible	59
2.4	Choix d'une architecture orientée détection	60
2.4.1	Stratégie de confinement du champ	60
2.4.1.1	Guide d'onde	61
2.4.1.2	Guide d'onde à fente : optimisation du confinement optique	61
2.4.2	Cavités à cristaux photoniques à fente	62

2.4.2.1	Cavités à cristaux photoniques à fente orientées détection	62
2.4.2.2	Création d'une cavité résonante : quelques exemples de dessins	65
2.4.2.3	Cavité de type « kuramochi »	68
2.4.3	Plateforme photonique	70
2.5	Dimensionnement des cristaux photoniques	70
2.5.1	Outils de simulation numérique	71
2.5.1.1	Méthode des ondes planes	71
2.5.1.2	Méthode des Différences Finies dans le Domaine Tem- porel	71
2.5.2	Détermination des paramètres	73
2.5.2.1	Influence de la largeur de fente	74
2.5.2.2	Influence de la largeur de guide et du rayon des trous .	78
2.5.3	Evaluation des paramètres caractéristiques des cavités à fente en diamant	80
2.5.3.1	Sensibilité et limite de détection théorique	80
2.5.3.2	Volume de détection	81
2.6	Conclusion	82
3	Développement des procédés de microfabrication de cristaux photo- niques en diamant polycristallin	83
3.1	Introduction	83
3.2	Contexte de l'étude	84
3.3	Synthèse des films de diamant polycristallin	85
3.3.1	Choix du substrat d'origine	85
3.3.2	Critères de croissance des films de diamant	85
3.3.2.1	Choix de la méthode de nucléation	86
3.3.2.2	Choix du réacteur de croissance	88
3.3.2.3	Conditions de croissance	89
3.3.3	Caractérisation des films après croissance	91
3.3.3.1	Homogénéité	91
3.3.3.2	Caractérisation morphologique par Microscopieélec- tronique à Balayage (MEB)	92
3.4	Développement d'un procédé de lissage des films polycristallin	93
3.4.1	Intérêt	93
3.4.2	Principe du procédé de lissage	94
3.4.2.1	État de l'art	94
3.4.2.2	Approche utilisée	94

TABLE DES MATIÈRES

3.4.2.3	Choix de la silice utilisée pour la planarisation	96
3.4.3	Développement du procédé de lissage de films minces de diamant polycristallin	98
3.4.3.1	Développement de la première recette de lissage : recette lente	99
3.4.3.2	Développement de la seconde recette de lissage : recette rapide	103
3.4.4	Développement du procédé de lissage de films épais de diamant polycristallin	105
3.4.5	Application du procédé de lissage	107
3.5	Développement des procédés de fabrication des cristaux photoniques en diamant	110
3.5.1	Lithographie	112
3.5.1.1	Principe	112
3.5.1.2	Conception du masque GDS	113
3.5.1.3	Enrésinement	114
3.5.1.4	Insolation	114
3.5.1.5	Développement	115
3.5.2	Développement des procédés de gravure plasma	116
3.5.2.1	Masque en nitrure de silicium	116
3.5.2.2	Gravure de la couche de diamant	119
3.5.3	Obtention des cavités et guides suspendus	122
3.5.3.1	Découpe des échantillons	122
3.5.3.2	Libération des membranes	123
3.5.3.3	Cristaux photoniques 2D membranaires en diamant polycristallin	124
3.6	Caractérisation optique des cristaux photoniques réalisés	124
3.6.1	Description du banc optique	126
3.6.2	Evaluation des performances optiques	127
3.7	Développement d'un procédé de transfert de films de diamant sur silice	130
3.7.1	Motivations	131
3.7.2	Comment améliorer la qualité cristalline des films minces en diamant polycristallin ?	131
3.7.3	Principe du transfert de films	133
3.7.4	Préparation des substrats de diamant	134
3.7.4.1	Choix du réacteur	134
3.7.4.2	Nettoyage des films diamant lissés	135

3.7.5	Collage par thermocompression	135
3.7.5.1	Choix de la couche de collage	135
3.7.5.2	Description du procédé de collage	136
3.7.5.3	Caractérisation par infrarouge	138
3.7.6	Gravure du silicium	139
3.7.6.1	Choix de la gravure	139
3.7.6.2	Gravure par voie sèche : procédé BOSCH simplifié	139
3.7.7	Amincissement du diamant en couches minces	140
3.7.8	Fabrication des premières structures	143
3.7.9	Bilan sur le procédé de transfert	145
3.8	Conclusion	145
4	Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface	147
4.1	Introduction	147
4.2	Influence de la chimie de surface du diamant sur les performances optiques des cristaux photoniques	148
4.2.1	Terminaisons de surface du diamant et propriétés	148
4.2.1.1	Surface oxydée	148
4.2.1.2	Surface hydrogénée	149
4.2.2	Modification de la chimie de surface des cristaux photoniques en diamant	150
4.2.2.1	Conditions d'hydrogénation et d'oxydation des surfaces	151
4.2.2.2	Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	151
4.2.3	Mise en évidence de la conductivité de surface de type p du diamant hydrogéné	155
4.2.3.1	Analyse optique	155
4.2.3.2	Effet des modifications chimiques de surface sur la réponse optique	157
4.2.4	Détermination de l'indice optique de la couche conductrice de surface	159
4.3	Réactivité des cristaux photoniques en diamant à une chimie de surface contrôlée en environnement gazeux	160
4.3.1	Motivations	160
4.3.2	Développement d'un banc de mesure opto-fluidique	161
4.3.2.1	Conception d'une cellule milli-fluidique	161

TABLE DES MATIÈRES

4.3.2.2	Développement d'un banc de caractérisation adapté à la cellule	162
4.3.3	Étude de la sensibilité	163
4.3.4	Étude de la réactivité à deux gaz	164
4.3.4.1	Description du montage	165
4.3.4.2	Étude préliminaire : détermination de la résolution et de la limite de détection	167
4.3.4.3	Réponse du cristal photonique au pentane	170
4.3.4.4	Réponse du cristal photonique à l'hexanol	171
4.3.5	Conclusion sur la réactivité des CPh en phase gaz	176
4.4	Conclusion	178
5	Application à la biodétection en phase liquide et perspectives de développement aux longueurs d'onde du visible	181
5.1	Introduction	181
5.2	Validation du principe de biodétection	182
5.2.1	Fonctionnalisation des cristaux photoniques en diamant	182
5.2.1.1	Le modèle biologique biotine/avidine	182
5.2.1.2	Fonctionnalisation d'espèces biochimiques sur silicium	184
5.2.1.3	Fonctionnalisation d'espèces biochimiques sur diamant : greffage spontané des amines	186
5.2.2	Application à l'étude de la diffusion des espèces	187
5.2.2.1	Révélation par microscopie électronique à balayage	187
5.2.2.2	Reconnaissance Cystéamine/Au	189
5.2.2.3	Reconnaissance Biotine/Streptavidine-Au	192
5.2.3	Preuve de concept : application à la détection de streptavidine	197
5.3	Vers la détection de protéines en milieu liquide	199
5.3.1	Cristaux photoniques dans l'eau	200
5.3.1.1	Détermination des performances par simulation	200
5.3.1.2	Caractérisation en transmission	202
5.3.2	Premiers tests de détection en temps réel en milieu liquide	204
5.3.2.1	Analyse des données	205
5.3.2.2	Discussion	208
5.3.3	Limites et perspectives de développement	212
5.4	Développement de cristaux photoniques aux longueurs d'onde du visible	213
5.4.1	Enjeu des structures photoniques pour la détection dans le visible	213
5.4.2	Cristaux photoniques en diamant dans le visible	214
5.4.2.1	État de l'art	214

TABLE DES MATIERES

5.4.2.2	Dimensionnement et fabrication	215
5.4.2.3	Caractérisation par photoluminescence	216
5.5	Conclusion	219
	Conclusion générale	221
	Bibliographie	227
	Liste des figures	267
	Liste des tableaux	269
	Communications personnelles	271

TABLE DES MATIERES

Introduction générale

Le développement de capteurs chimiques et biologiques est devenu un enjeu majeur pour répondre aux besoins actuels dans des domaines aussi variés que la médecine (détection d'agents pathogènes), l'agro-alimentaire (analyses microbiologiques) et la sécurité (détection de gaz toxiques), avec un niveau d'exigence de plus en plus élevé. L'analyse en temps réel doit être privilégiée, la réponse doit être facile à lire et extrêmement rapide, les dispositifs doivent être compacts et doivent pouvoir être intégrés dans des systèmes de détection électronique intégrés ou embarqués, et enfin, ils doivent pouvoir être fabriqués à coût réduit.

Ces besoins de détection de plus en plus performants ont engendré l'émergence de nouvelles solutions technologiques. En particulier, la biophotonique est un domaine de recherche présentant un fort potentiel pour le développement de transducteurs génériques. Il repose sur l'utilisation de techniques optiques pour l'étude et la caractérisation de phénomènes biologiques comme l'interaction entre deux types de molécules (cible et sonde), processus à la base de tous les biocapteurs. En parallèle, les progrès des nanotechnologies, qui permettent de manipuler la matière avec une résolution nanométrique, et donc à une échelle adaptée à la biomolécule, offrent la possibilité d'aboutir à de nouvelles plateformes de détection très performantes. Dès lors, la demande croissante de dispositifs miniaturisés pour des systèmes d'analyses chimiques et biologiques a généré un fort intérêt pour le développement de systèmes optiques intégrés sur puce.

Dans ce contexte, de nombreuses structures issues de l'optique intégrée ont été proposées. Notamment, les propriétés optiques remarquables des cristaux photoniques (CPh) ont conduit à la conception de nouveaux dispositifs photoniques visant des applications dans divers secteurs de l'industrie et des hautes technologies, tels que les télécommunications (fibres à CPh), l'optoélectronique (lasers, photodétecteurs) et, plus récemment, la biodétection. En effet, les CPh constituent une plateforme de choix pour une telle application : la nanostructuration périodique du matériau permet un contrôle ultime de la lumière dans les domaines spatiaux et temporels, tout en étant sensible à la présence des molécules à détecter. Elle n'exige pas de marquage des molécules cibles

et permet de quantifier en temps réel la présence de molécules dans des milieux très confinés.

A l'heure actuelle, une grande partie des composants photoniques reposent sur les technologies du verre et du silicium, car compatible avec les techniques de fabrication de la microélectronique qui permettent en particulier d'envisager des productions massives à faible coût des microdispositifs. Cependant, la course vers l'obtention de nouvelles performances suscite l'intégration de matériaux nouveaux. La nature et la structure du matériau transducteur sont en effet d'une importance capitale car ils vont conditionner l'immobilisation des molécules sondes et l'efficacité de lecture par les méthodes optiques. Depuis le développement des techniques de croissance du diamant synthétique, de nouveaux prototypes de capteurs chimiques et biologiques réalisés à partir de ce matériau ont vu le jour. En particulier, le diamant polycristallin est adapté pour répondre aux problématiques d'intégration planaire de par sa compatibilité avec les procédés de fabrication standards de la microélectronique et les grandes tailles de substrats. Grâce à ses propriétés chimiques particulières, il constitue un candidat idéal pour des applications de transductions chimiques. Notamment, sa surface peut être fonctionnalisée par liaison covalente via l'exploitation de la chimie du carbone pour aboutir à des interfaces biologiques extrêmement stables et sélectives.

Cependant, il n'existe pas actuellement de dispositifs de détection optique en diamant pouvant concurrencer les autres systèmes. Ses propriétés optiques telles que sa transparence et son indice optique élevé, déjà exploitées en photonique, le rendent aussi particulièrement adapté pour la réalisation de capteurs optiques. C'est dans cette finalité que ce travail de thèse s'inscrit, en exploitant une nouvelle approche conceptuelle permettant la réalisation de biocapteurs optiques à base de CPh en diamant. Il a été mené dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Capteurs Diamant (LCD) du CEA-LIST à Saclay, qui s'attache au développement et à l'intégration du diamant aux microsystèmes de détection ; et l'équipe Quantum Dot du département photonique de l'Institut d'Électronique Fondamentale (IEF) UMR CNRS à Orsay, dont l'axe de recherche est orienté sur la modélisation et la fabrication de structures photoniques.

Dans un premier chapitre, nous commencerons par des notions générales sur les biocapteurs optiques. Après un bref rappel de leur principe de fonctionnement et de leurs caractéristiques, nous présenterons quelques techniques de biodétection actuelles et leurs limites associées. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux CPh et leurs propriétés, justifiant ainsi l'intérêt d'utiliser ces structures photoniques pour la réalisation de capteurs optiques. Nous en profiterons pour dresser un état de l'art des CPh utilisés à des fins de détection. Enfin, une présentation du diamant de synthèse et de ses propriétés chimiques et optiques nous permettra d'expliquer les raisons pour

lesquelles l'utilisation du diamant pour le développement de capteurs à CPh paraît judicieux.

Au deuxième chapitre, nous aborderons la démarche entreprise pour la conception de la plateforme à CPh orientée détection utilisée dans cette thèse. Étant donné le caractère innovant de la réalisation de CPh en diamant pour une telle application, leur conception nécessite une bonne compréhension des mécanismes à l'origine du comportement de la lumière dans ce matériau, mécanismes régis par des principes physiques que nous présenterons tout d'abord. Le dessin architectural sera ensuite défini. Nous nous attarderons sur les CPh à membranes suspendues en géométrie de guide d'onde à fente fonctionnant dans le proche infrarouge et préciserons les particularités de cette géométrie et ses atouts quant à son utilisation pour des applications de biodétection. Les méthodes numériques utilisées pour le dimensionnement des structures photoniques étudiées seront présentées et permettront d'évaluer les performances théoriques caractéristiques des CPh.

Le troisième chapitre est consacré au développement et à l'optimisation des procédés spécifiques à la fabrication des CPh en diamant. Nous détaillerons les différentes étapes technologiques relatives à la microfabrication de ces structures, dont notamment la mise au point d'un procédé de lissage des films de diamant polycristallin. La caractérisation en transmission pour la détermination des facteurs de qualité des structures sera ensuite décrite. Enfin, la dernière partie de ce chapitre portera sur le développement d'un procédé technologique de transfert de films de diamant sur isolant mis en place dans le but d'améliorer leur qualité cristalline.

Le quatrième chapitre fait l'objet de l'étude de la réactivité des CPh en diamant à une modification chimique de surface simple. L'objectif est, dans un premier temps, d'évaluer la sensibilité optique des CPh et les conséquences d'une modification de leur terminaison de surface. Nous démontrerons que le matériau diamant peut avoir une influence sur les propriétés spectrales des CPh. Pour faire suite, la réactivité des CPh en diamant sera évaluée dans un environnement chimique contrôlé en phase gaz.

Le cinquième chapitre vise à démontrer la faisabilité de l'utilisation des CPh à fente en diamant pour la détection d'espèces biologiques en milieu liquide. La première partie sera axée sur la fonctionnalisation des CPh. Par une caractérisation par microscopie, nous montrerons que la technique de greffage sélectionnée permet de fonctionnaliser simplement et efficacement la surface des motifs du cristal photonique. Des premiers tests de détection de streptavidine dans une cellule fluide seront ensuite menés en phase gaz puis en phase liquide et seront discutés selon l'état de l'art. Enfin, comme perspective pour le développement de capteurs biologiques optiques, nous terminerons

Introduction générale

ce manuscrit par les résultats obtenus suite à la fabrication et la caractérisation de CPh en diamant fonctionnant aux longueurs d'onde du visible.

Chapitre 1

Intérêt des cristaux photoniques en diamant pour des applications de transduction optique label-free

1.1 Introduction

Depuis une dizaine d'années seulement, l'étude des cristaux photoniques pour le développement de biodétecteurs optiques connaît un réel essor. Bien que les recherches en soient encore à un stade précoce, nous verrons l'intérêt que présentent ces structures photoniques pour une telle application, et en quoi le fait de choisir le diamant comme matériau pour la réalisation peut se révéler être avantageux. Dans ce contexte, ce chapitre introductif présente les trois axes principaux à partir desquels ce travail de thèse est constitué, c'est à dire la biodétection optique, les cristaux photoniques et le matériau diamant.

Nous commencerons par quelques notions générales sur les biocapteurs optiques dits « label-free », en nous appuyant sur une revue non exhaustive de quelques exemples de systèmes de biodétection optique. Dans un second temps, nous présenterons brièvement les cristaux photoniques, en particulier leurs caractéristiques de dispersion de la lumière. Nous verrons notamment quels matériaux sont actuellement utilisés pour la fabrication des cristaux photoniques depuis leur apparition avec le développement des microtechnologies. Nous nous focaliserons ensuite sur les propriétés permettant leur utilisation pour des applications de détection puis établirons un bref état de l'art de l'utilisation des CPh pour des applications de transduction optique. Enfin, nous verrons en quoi le diamant constitue un matériau alternatif de choix au silicium pour la réalisation de telles structures. Depuis que l'émergence des techniques de synthèse a permis d'obtenir des films de diamant de bonne qualité, de plus en plus d'applications techno-

logiques intègrent ce matériau, dont les biocapteurs. Après une présentation générale allant de sa synthèse aux différentes morphologies cristallines, nous nous attarderons plus particulièrement sur ses propriétés chimiques et optiques.

1.2 Intérêt des capteurs dits « label-free »

1.2.1 Définition d'un capteur biochimique

Un capteur est un dispositif qui permet de sonder ou quantifier une grandeur physique observée et de la convertir en une grandeur facilement exploitable pour l'utilisateur (souvent, il s'agit d'un signal électrique, optique ou acoustique). D'une manière générale, un capteur est composé de trois éléments principaux : un élément sensible, un transducteur, et une interface de commande entre le signal et l'utilisateur. Un capteur biochimique a pour fonction de détecter une molécule d'intérêt biologique, *e.g.* une protéine, ou une molécule issue de la biologie, *e.g.* le glucose. Pour ce faire, il est constitué d'une couche sensible chimiosélective ou biosélective chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique ou biochimique présente dans l'analyte. En général, les espèces utilisées pour la reconnaissance spécifique sont des molécules issues du métabolisme, comme des protéines, des anticorps, ou encore des brins d'ADN. Cependant, même si la capacité de reconnaissance spécifique d'analytes est assurée par la couche sensible, un capteur doit être capable de traduire la reconnaissance de ces espèces chimiques en un signal physiquement mesurable. C'est le rôle assuré par le transducteur.

Une méthode de transduction doit donner des informations non seulement sur la qualité de la reconnaissance mais aussi sur la quantité d'analytes reconnus. Le choix du transducteur va également dépendre de l'application du capteur, du type de réaction, et de la substance détectée. Les différentes méthodes de transduction permettent de catégoriser les capteurs selon la nature de la propriété physique exploitée pour la reconnaissance moléculaire. A titre d'exemple, on distingue ainsi les biocapteurs basés sur des changements de propriétés optiques, électriques, magnétiques, thermiques, électrochimiques ou massiques.

Dans le cas des transducteurs électrochimiques par exemple, les interactions biologiques sont détectées via l'enregistrement des variations de densité de charges présentes en solution ou sur une surface comprise entre deux électrodes. Les transducteurs acoustiques, quant à eux, sont des dispositifs gravimétriques qui mesurent la masse d'un échantillon déposé sur la surface d'un matériau par l'intermédiaire de la fréquence de résonance caractéristique. Les interactions biologiques se déroulant à la surface du détecteur acoustique entraînent une variation de la masse à la surface du matériau, ce

qui induit une diminution de sa fréquence de vibration. On distingue notamment les capteurs à ondes de surface (ou SAW, pour Surface Acoustic Wave), ou les microleviers.

Enfin, la transduction optique est celle qui nous intéresse dans le cadre de ces travaux de thèse. De nombreux paramètres tels que les variations d'absorbance, de la fluorescence ou de l'indice de réfraction à la surface d'un capteur peuvent affecter les propriétés optiques d'un faisceau lumineux. Ces informations, transportées par la lumière, sont à la base des capteurs optiques qui forment un vaste groupe de transducteurs.

1.2.2 Utilisation de marqueurs

Parmi les biocapteurs optiques, on distingue deux protocoles de détection. Le premier repose sur une détection indirecte via l'utilisation de molécules, appelées marqueurs, qui interagissent avec la molécule cible à sonder. La détection se fait via l'exploitation d'une propriété optique de ces molécules, comme la fluorescence par exemple. Le principal avantage des marqueurs fluorescents est qu'ils sont disponibles à peu près à n'importe quelle longueur d'onde dans le spectre visible, mais aussi de l'UV à l'infrarouge. Les protocoles d'analyse bien rodés et les technologies associées pour la détection rendent ce procédé fiable et pratique, bien qu'il nécessite une étape supplémentaire pour greffer le marqueur. Ces capteurs sont très sensibles, possédant des limites de détection pouvant atteindre quelques fg/mL. Il est également possible de fonctionnaliser différentes zones d'un capteur, afin de réaliser une détection multi-paramétrique à partir d'un seul échantillon analytique. C'est le cas par exemple des bio-puces d'ADN où différentes séquences d'ADN sondes sont greffées.

Cependant, les capteurs utilisant des marqueurs présentent différents inconvénients qui limitent ainsi leur utilisation dans plusieurs domaines. Il est courant d'observer un phénomène de photoblanchiment ou de diminution de la quantité de signal au fur et à mesure de l'analyse (vieillesse). Cela peut s'avérer problématique dans le cas d'une analyse quantitative en temps réel. Le marqueur peut parfois interagir avec d'autres fonctions chimiques présentes dans le milieu analytique, ce qui peut altérer sa fonctionnalité, sa conformation, voire même sa réactivité. Dans le pire des cas, le site actif du marqueur est alors occupé par une autre molécule ce qui entraîne des faux positifs lors de la mesure. Enfin, d'un point de vue pratique, la synthèse et le greffage des marqueurs fluorescents rallongent les temps de procédés pour l'analyse biologique et engendrent également des coûts supplémentaires.

De ce fait, afin de s'affranchir de l'utilisation de marqueurs, un second protocole

a été développé. Les technologies de détection optique dites « label-free » (sans marqueur) connaissent un réel engouement notamment en raison de leur capacité à analyser directement les interactions moléculaires sans dénaturation. Cela simplifie davantage les protocoles de préparation et permet de réaliser des études cinétiques d'interactions moléculaires en temps réel. Par ailleurs, certains mécanismes de détection sans marqueurs utilisent par exemple la mesure de l'indice de réfraction induit à la surface du capteur par des interactions moléculaires, mesure qui est directement reliée à la concentration ou la densité de surface, au lieu de la masse totale. Par conséquent, le signal de détection ne diminue pas proportionnellement au volume sondé contrairement à la fluorescence où le signal va dépendre du nombre total d'analytes présents dans tout le volume. Cette caractéristique peut s'avérer particulièrement utile lorsque l'on ne dispose que de très faibles volumes (femtolitre ou nanolitre).

Quoi qu'il en soit, ces deux protocoles permettent d'avoir accès à des informations complémentaires sur les interactions entre les molécules, un atout considérable quant à la versatilité de la détection optique contrairement aux autres technologies de détection (capteurs à ondes de surface, microbalances à quartz, ...). Par la suite, nous nous intéresserons seulement aux capteurs optiques label-free.

1.3 Capteurs optiques label-free pour applications de détection biochimique

Depuis quelques années, les capteurs optiques ont connu un réel développement en raison de l'augmentation du nombre d'applications de détection dans les domaines aussi variés que la santé, la défense, la sécurité, l'automobile, l'aéronautique, le contrôle qualité pour n'en citer que quelques uns. Les progrès réalisés en photonique, tant sur la compréhension des phénomènes physiques que sur la maîtrise des procédés de fabrication, ont contribué à améliorer grandement leurs capacités de détection, notamment d'un point de vue des interactions lumière-matière, de la miniaturisation des interfaces ou encore de l'intégration de systèmes micro-fluidiques. De meilleures sensibilités et limites de détection ont ainsi pu être obtenues, pour des temps de détection plus courts, avec une maniabilité plus simple et des coûts de revient par mesure plus faibles.

1.3.1 Principe

Le principe général de détection optique label-free repose sur le changement d'une des propriétés de la lumière lorsque celle-ci est en contact avec l'élément d'intérêt. Il existe pour cela différentes méthodes de détection comme celles exploitant des effets

1.3. Capteurs optiques label-free pour applications de détection biochimique

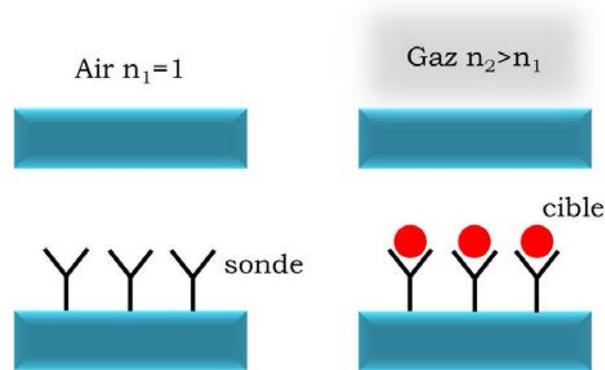


FIGURE 1.1 – En haut : Détection homogène du changement d'indice de réfraction - En bas : Détection de surface. Les molécules cibles (en rouge) viennent spécifiquement reconnaître les récepteurs (en noir) déposés sur la surface formant une couche modifiant localement l'inde de réfraction.

de changement d'indice de réfraction, de propriété d'absorbance ou de non-linéarité. Par la suite nous nous intéresserons seulement à la détection basée sur le changement d'indice.

Le principe d'une telle détection consiste à mesurer la variation d'indice de réfraction du milieu analytique environnant interagissant à l'interface avec le champ électromagnétique évanescent. Dans la majorité des cas, le champ électromagnétique est concentré dans le milieu d'indice le plus élevé et décroît exponentiellement à partir de l'interface entre le capteur et le milieu environnant sur une longueur allant jusqu'à quelques centaines de nanomètres.

On distingue deux catégories de biocapteurs dont le principe est présenté schématiquement sur la figure 1.1.

La première catégorie concerne les capteurs capables de mesurer le changement d'indice de réfraction global lorsque celui-ci est mis en contact avec un milieu environnant (gaz ou liquide). C'est le principe des réfractomètres par exemple. Dans la mesure où le champ est très intense à l'interface du capteur, une réponse de surface peut se superposer au changement d'indice de réfraction global : il s'agit de la deuxième catégorie de capteurs. Ils sont capables de mesurer le changement d'indice de réfraction induit par une reconnaissance moléculaire de surface. Idéalement, les molécules détectées seront donc seulement celles se trouvant dans le domaine où le champ est localisé.

Pour que cette reconnaissance soit spécifique à un seul type de molécules, il est possible de fonctionnaliser la surface avec des molécules de bio-reconnaissance (sonde). Ainsi, lorsque le capteur est mis en contact dans le milieu analytique, les molécules

cibles vont venir progressivement se lier à la surface fonctionnalisée du capteur et remplacer le milieu environnant. De ce fait, à une augmentation de l'indice optique global s'ajoute une variation locale de l'indice à la surface du capteur due à la reconnaissance moléculaire. Cette variation de l'indice de réfraction peut alors être interprétée comme signal de transduction, dont la forme sera directement conditionnée par la concentration de la molécule cible à détecter. Les autres molécules présentes dans le milieu n'étant pas spécifiques aux récepteurs sondes, elles se trouvent hors du domaine d'interaction du champ et n'induiront pas de modification de l'indice à la surface.

Paramètres caractérisant les performances d'un capteur

Les biocapteurs optiques sont caractérisés par un certain nombre de paramètres [1, 2] qui sont décrits ci-dessous.

La sensibilité S correspond à la variation du signal mesuré en réponse à un changement de la grandeur physique induite à la surface du capteur. Cette valeur est intrinsèque au transducteur et ne dépend pas ou peu des autres équipements de mesure (spectromètre, ...).

Selon le contexte et les domaines de recherche, plusieurs expressions de la sensibilité ont été données. Dans le cas général des biocapteurs optiques où la mesure est effectuée grâce à un changement d'indice de réfraction, et si celui-ci n'est attribué qu'à un seul type de molécules, la sensibilité de surface S_s peut alors être définie en fonction de l'épaisseur e de la couche de molécules adsorbées à la surface et est exprimée en unité d'indice de réfraction par nanomètre (RIU/nm) :

$$S_s = \frac{\partial n_{eff}}{\partial e}$$

où n_{eff} représente l'indice effectif du champ électromagnétique se propageant dans le capteur. La sensibilité est aussi parfois exprimée en unité de masse totale adsorbée par unité de surface (pg/mm²). Dans le cas d'un changement d'indice de réfraction global homogène, et cela est vérifié quelque soit le milieu environnant, même complexe, la sensibilité homogène S_h est définie par :

$$S_h = \frac{\partial n_{eff}}{\partial n_h}$$

où n_h représente l'indice de réfraction du milieu homogène couvrant la surface.

Ces définitions permettent de mieux appréhender le fonctionnement d'un capteur optique. En pratique, la détermination expérimentale de la sensibilité n'est pas faite

1.3. Capteurs optiques label-free pour applications de détection biochimique

à partir de ces définitions mais d'une autre qui dépend directement de la grandeur mesurée, c'est-à-dire la longueur d'onde dans le cas des cristaux photoniques. Celle-ci sera présentée dans un prochain paragraphe.

La résolution R d'un capteur est la variation minimale de la valeur de la grandeur physique mesurée. Ce paramètre est essentiel pour la détection de molécules en très faibles quantités avec la meilleure précision possible. Elle dépend notamment du transducteur, de la méthode de lecture choisie, du rapport signal sur bruit de la mesure ou encore du traitement des données. Dans le cas des capteurs optiques, la résolution dépendra essentiellement des performances du spectromètre (résolution en longueur d'onde, réponse de la CCD, *etc*). De ce fait, la résolution instrumentale est fortement influencée par la précision avec laquelle le signal de transduction est relevé. La résolution sera aussi fortement influencée par la forme intrinsèque du signal mesuré. La capacité à séparer deux signaux distincts dépendra de l'amplitude du pic de mesure et de sa largeur.

La limite de détection LD est la valeur minimale de la concentration de l'espèce que l'on est capable de déceler. La limite de détection ne doit pas être confondue avec la sensibilité du capteur car elle dépend à la fois de la sensibilité et de la résolution instrumentale liée aux équipements utilisés pour la mesure du signal. La LD est utilisée pour évaluer la performance de l'association d'un capteur et d'un dispositif de mesure. Plus elle est faible, plus l'association est sensible. L'expression de la limite de détection déduite à partir de la définition de la sensibilité du capteur est de la forme $LD = \frac{R}{S}$.

La sélectivité est le dernier paramètre caractérisant un capteur. Celui-ci doit pouvoir être capable de faire la distinction entre l'analyte et toute autre substance présente dans le milieu. La *sélectivité* du biocapteur est essentielle, surtout lorsqu'il s'agit de mesurer de très faibles concentrations d'une cible lorsque celle-ci est dans un environnement complexe.

1.3.2 Biocapteurs optiques : état de l'art

Les techniques optiques utilisées dans le contexte des analyses biomoléculaires sont très nombreuses. Cette partie présente un aperçu des différentes géométries de capteurs optiques utilisées pour mesurer les variations d'indice de réfraction pour des applications de détection, ainsi qu'un bref état de l'art de leurs performances. Parmi les configurations les plus rencontrées, on distingue notamment les capteurs à résonance

plasmonique de surface (SPR), les capteurs interférométriques et les capteurs optiques à résonateurs en anneaux.

Les capteurs à cristaux photoniques, autre configuration émergente et qui a fait l'objet d'étude de cette thèse, seront abordés dans la section suivante.

1.3.2.1 Capteurs à résonance plasmon de surface

L'onde à plasmon de surface est une oscillation de la densité de charges qui apparaît à l'interface entre deux matériaux dont les constantes diélectriques sont de signes différents, comme c'est le cas entre un métal (or ou argent le plus souvent) et un diélectrique. Il existe plusieurs configurations de biocapteurs à SPR, et celles-ci diffèrent seulement par la méthode d'excitation du plasmon de surface, comme par exemple à l'aide de prismes [3] ou de fibres optiques [4]. Dans le cas d'un prisme, la lumière est totalement réfléchie à l'interface du prisme et du métal et génère une onde évanescente dans la couche de métal (*cf* figure 1.2). Pour un certain angle d'incidence, la constante de propagation de l'onde électromagnétique est identique à celle de l'onde plasmon ce qui provoque un couplage entre les photons et l'onde plasmon. La valeur de l'angle mesuré dépend directement de l'indice de réfraction du milieu environnant, propriété utilisée pour la détection.

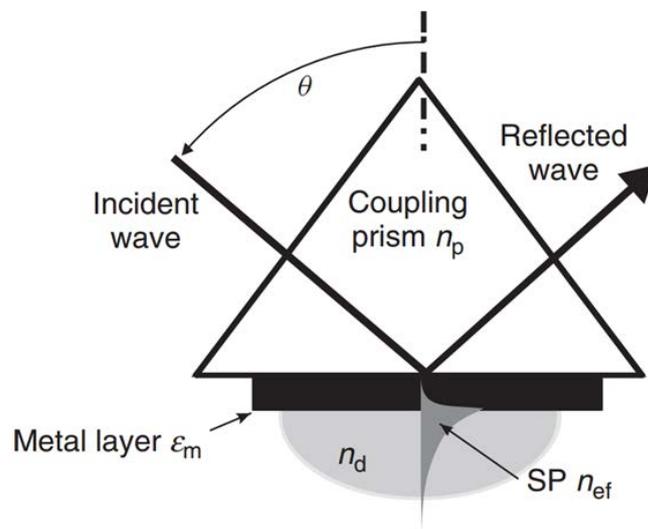


FIGURE 1.2 – Principe de fonctionnement d'un détecteur à SPR sur un prisme [5]

La technologie SPR est ainsi devenue l'instrument privilégié pour la mesure en temps réel de toutes les interactions biologiques. Plusieurs sociétés dont la pionnière et la plus développée Biacore AB [6] ont acquis un savoir faire et une maîtrise du procédé qui place la spectroscopie à plasmon de surface au même rang que les spectroscopies plus classiques telles que les spectroscopies RMN, de masse, R-X ou fluorescente.

1.3. Capteurs optiques label-free pour applications de détection biochimique

Les capteurs SPR sont disponibles commercialement et permettent d'atteindre de très faibles limites de détection entre 10^{-6} et 10^{-7} RIU. Cependant, plusieurs inconvénients limitent les applications de cette méthode à certains domaines. Notamment le champ évanescent ne pénètre dans le milieu environnant que sur une centaine de nanomètres, ce qui rend difficile la détection de larges entités, comme les bactéries par exemple. Par ailleurs, la variation de l'indice de réfraction n'est détecté que par une seule onde plasmon. De ce fait il est difficile de différencier une variation d'indice du milieu analytique de celle de la surface. Par conséquent les performances sont limitées dans le cas de milieux complexes comme le sang.

1.3.2.2 Capteurs interférométriques

Leur principe consiste à mesurer le changement de phase de la lumière induit par la présence des molécules. Ce principe peut être implémenté entre autre sur des interféromètres Mach-Zender (IMZ) (*cf* figure 1.3a) ou de Young (IY) (*cf* figure 1.3b). Une lumière cohérente est injectée dans un guide d'onde puis se sépare équitablement à une jonction Y. L'un des deux bras est mis en contact avec la solution contenant les molécules à détecter tandis que l'autre bras sert de référence. Dans le cas de l'IMZ, les deux bras se recombinent et le retard de phase est déterminé via la mesure de l'intensité du signal récupéré par un photodétecteur. Dans le cas de l'IY, les signaux des deux bras sont projetés sur une caméra CCD pour former des franges d'interférences dont le décalage peut être relié au retard de phase par transformation de Fourier.

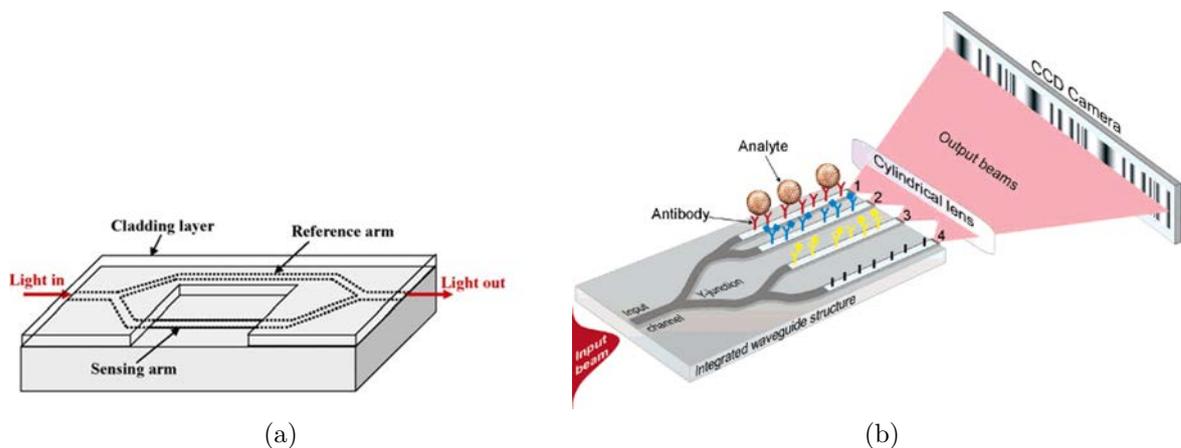


FIGURE 1.3 – (a) Représentation schématique d'un interféromètre Mach-Zender [7] (b) Représentation schématique d'un interféromètre de Young [8]

Plusieurs configurations d'IY ont été proposées au cours des dernières années [9, 10], et il a été montré qu'il était possible d'atteindre une limite de détection de

9.10^{-8} RIU [11]. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les meilleures performances obtenues avec les capteurs IMZ [12, 13, 14, 15], résultat attendu du fait de leur architecture similaire. Une concentration de 1 pg/ml d'un antigène couramment utilisé en biologie, l'anti-Immunoglobuline G (anti-IgG), a même pu être détectée en employant un capteur IMZ en polymère SU-8 [16] Des biocapteurs à IY sont disponibles commercialement par la société Farfield [17].

Cependant, l'inconvénient majeur des capteurs interférométriques reste le fait de ne pas avoir une réponse linéaire comme les autres capteurs optiques, mais une réponse sinusoïdale (mesure de phase). De ce fait, aux maxima de la courbe, la variation de la réponse est beaucoup plus faible, ce qui entraîne automatiquement une diminution de la sensibilité du capteur.

1.3.2.3 Capteur à résonateurs en anneaux

Les résonateurs en anneaux (*cf* figure 1.4) font partie de la catégorie des micro-résonateurs. La détection est possible grâce à l'interaction entre le champ électromagnétique se propageant dans la cavité et les molécules présentes à la surface. Leur architecture en cercle permet la propagation de modes que l'on appelle « modes de galerie ». Dès lors, la longueur de l'interaction entre la lumière et les molécules n'est plus directement liée à la longueur physique totale du capteur comme dans les cas précédents, mais par le nombre de révolutions de la lumière dans le résonateur. Cette propriété est directement reliée au facteur de qualité de la structure et à la géométrie employée (microdisque, microtore, anneau). De ce fait il est possible d'atteindre des limites de détection équivalentes à celles des capteurs à guides d'onde traditionnels mais avec des dimensions plus petites.

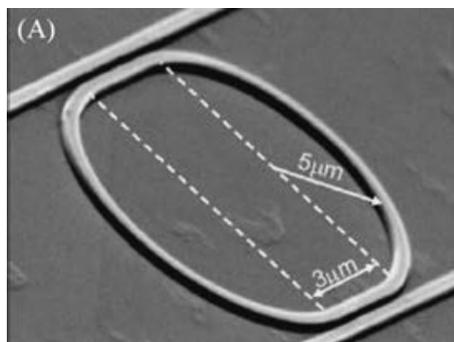


FIGURE 1.4 – Résonateur en anneau en silicium [18]

Les résonateurs en anneaux ont des sensibilités inférieures à celles des détecteurs plasmoniques en raison du plus faible contraste d'indice, dans la mesure où ils

1.3. Capteurs optiques label-free pour applications de détection biochimique

sont fabriqués dans des matériaux diélectriques. Cependant, ces dispositifs sont censés théoriquement avoir des pertes optique extrêmement basses. Cela est vérifié dans le cas des pertes par diffusion. Toutefois, des pertes d'émission dues à la forme courbe des résonateurs sont observées. Une limite de détection de $5 \cdot 10^{-5}$ RIU a été obtenu par Chao et Guo en mesurant le décalage en longueur d'onde, et de 10^{-7} RIU avec le même système mais en mesurant la variation de l'intensité [19]. Les mêmes auteurs ont montré la détection d'avidine avec une densité de surface de 250 pg/mm^2 sur des résonateurs fonctionnalisés par de la biotine [20].

1.3.2.4 Limites actuelles

Globalement, les biocapteurs optiques présentent une bonne implantation dans le monde industriel. La résonance à plasmons de surface semble être la technologie actuelle de référence en termes de détection optique label-free. Les technologies émergentes doivent par conséquent se différencier en répondant à d'autres critères. Par exemple, d'un point de vue performances, les capteurs devront avoir encore de meilleures sensibilités, de meilleures limites de détection, une meilleure spécificité de la réponse ou encore être plus facilement manipulable. Un autre aspect est le coût engendré par le capteur, sans oublier le coût de revient par test en fonction du personnel, du matériel et des matériaux utilisés. Enfin, le dernier aspect repose sur le fait d'apporter quelque chose de nouveau, comme notamment de répondre à plusieurs informations à la manière des systèmes multiplexés.

Jusqu'ici les nouvelles technologies d'optique intégrée, comme les résonateurs en anneaux, semblent prometteuses pour répondre à ces besoins, mais la vraie barrière encore existante provient des sources et des détecteurs disponibles. Bien que les zones de détection soient très petites (de l'ordre de la dizaine de μm^2), les capteurs requièrent souvent un laser externe ou un spectromètre par exemple pour fonctionner pleinement. Ainsi, bien que la finalité du produit soit un dispositif « lab-on-chip », nous en sommes plutôt actuellement au stade de « chip-in-lab », un point souvent relevé dans la littérature en général. Par ailleurs, la détection multi-paramétrique est possible mais difficilement réalisable, car elle demande à ce que les sources soient séparées et les détecteurs multipliés [21]. Une autre solution consiste à analyser chaque zone de détection les unes après les autres, comme c'est le cas par exemple pour les capteurs proposés par la société Genalyte [22]. Un autre aspect concerne la diffusion et la sédimentation des espèces à détecter dans le cas des capteurs à reconnaissance de surface puisqu'elles limitent les performances et la rapidité de détection, bien que le développement de systèmes de micro-fluidique a permis d'accélérer les processus de reconnaissance.

Quoi qu'il en soit, le défi actuel reste toutefois de pouvoir obtenir des performances

de détection toujours plus grandes et c'est pour cela que de plus en plus de géométries et architectures sont étudiées. Ces dernières années, un vif intérêt a été porté aux cristaux photoniques, ceux-ci ayant montré un fort potentiel à être utilisés pour la détection puisqu'ils semblent réunir beaucoup des critères requis par les nouveaux capteurs, tels que déjà décrits précédemment [23, 24, 25, 26, 27]. L'atout majeur de ces structures photoniques est de permettre une forte interaction entre la lumière et les molécules à détecter, bien plus encore que dans le cas des résonateurs en anneaux, ce qui permet d'atteindre de faibles limites de détection.

1.4 Les cristaux photoniques

Cette partie a pour objectif de présenter les cristaux photoniques, briques de base des détecteurs développés dans cette thèse. Les applications pratiques des cristaux photoniques sont du plus grand intérêt, notamment dans les domaines de la photonique appliquée et le traitement du signal optique. Des cavités laser performantes peuvent être produites [28]. Notamment, les cristaux photoniques permettent de diminuer les seuils en interdisant l'émission spontanée dans des modes de propagation indésirables et renforcer l'émission dans le mode utile.

Les cristaux photoniques sont également très utiles dans le domaine de l'optique non-linéaire. Ils permettent d'exalter les interactions non-linéaires et ainsi diminuer les puissances de fonctionnement. Des détecteurs à CPh par absorption à deux photons ont ainsi pu être réalisés et fonctionnent des puissances très faibles [29]. Cependant, la réalisation de circuits photoniques intégrés et l'étude de composants à base de cristaux photoniques s'étendent bien au-delà du domaine des interconnexions optiques et des télécommunications. Le domaine des biotechnologies, celui qui nous intéresse, peut également tirer profit des propriétés de ces dispositifs.

1.4.1 Les cristaux photoniques en optique intégrée

1.4.1.1 Contrôle de la propagation de la lumière

Les cristaux photoniques ont été proposés simultanément pour la première fois en 1987 par E. Yablonovitch et S. John comme analogues des semi-conducteurs pour l'optique [30]. Les cristaux photoniques sont des matériaux diélectriques dans lesquels l'indice optique varie périodiquement. Cette périodicité peut exister selon une, deux ou trois directions de l'espace (*cf* figure 1.5). On parle alors de cristaux photoniques unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D).

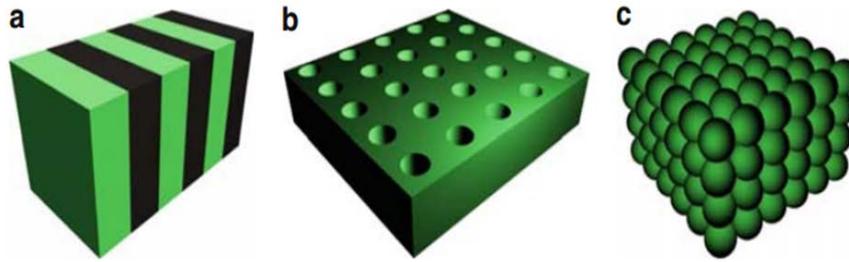


FIGURE 1.5 – Exemples de représentations schématiques de cristaux photoniques unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D).

La permittivité électrique du matériau joue un rôle équivalent pour les photons au potentiel périodique que subissent les électrons dans un cristal. C'est d'ailleurs de cette comparaison que vient le nom de cristal photonique. Ainsi, par analogie avec le comportement des électrons dans un cristal, il est possible de décrire la propagation des photons dans un potentiel créé cette fois par la périodicité de l'indice optique. Si la variation de l'indice optique est suffisante, et si la période de cette structuration est typiquement du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, alors il peut exister des directions dans lesquelles des photons d'une certaine énergie ne peuvent se propager : on parle de bande interdite photonique [31]. Les états permis, ou modes, seront à l'inverse des lieux où la propagation des photons sera possible. L'une des propriétés particulière des CPh est donc de pouvoir contrôler la propagation de la lumière de manière accrue.

Notion de bande interdite

Pour illustrer le phénomène d'apparition de bande interdite photonique et des propriétés qui en découlent, nous prenons l'exemple du classique miroir de Bragg (*cf* figure 1.6). Il s'agit d'un cristal photonique 1D constitué d'un empilement périodique (période a) de couches minces diélectriques d'indices différents (n_1 et n_2) et dont les épaisseurs sont inférieures à la longueur d'onde.

Soit une onde en incidence normale au cristal. Cette onde possède un vecteur d'onde \vec{k} dans le cristal. Le déphasage entre deux ondes réfléchies pour des périodes successives est alors de $2ka$. Tant que $2ka$ est très différent de 2π les ondes réfléchies successivement n'interfèrent pas constructivement. Aux bords de la zone de Brillouin, c'est à dire la zone pour laquelle k compris entre $-\frac{\pi}{a}$ et $\frac{\pi}{a}$, les ondes réfléchies par les interfaces successives sont en phase. L'onde incidente de vecteur d'onde \vec{k} donne naissance à une onde réfléchie de vecteur d'onde $-\vec{k}$. La périodicité du milieu diélectrique couple ces deux ondes de même pulsation ω_0 , qui ne peuvent plus exister en l'état pour

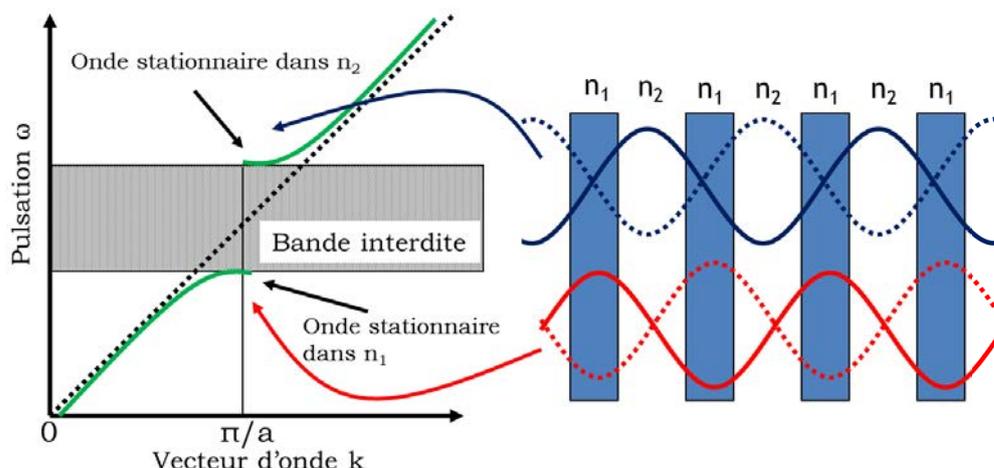


FIGURE 1.6 – Illustration de l’ouverture de bande interdite dans un cristal photonique unidimensionnel ($n_2 < n_1$)

cette énergie. Il se forme alors deux ondes stationnaires en $k = \pm \frac{\pi}{a}$ de pulsations distinctes ω_1 et ω_2 . La puissance du mode de pulsation ω_1 se concentre dans le diélectrique tandis que celle du mode de pulsation ω_2 se concentre dans le milieu d’indice le plus faible. La vitesse de groupe $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$ en ces points devient alors nulle et les courbes de dispersion atteignent un extrémum. Il y a apparition d’une bande interdite photonique dans laquelle aucun mode ne peut exister dans la structure. Cette bande interdite est d’autant plus importante que le contraste d’indice entre chaque matériau est élevé.

1.4.1.2 Technologies et matériaux

Du point de vue de la fabrication, la réalisation d’un contraste d’indice périodique à l’échelle de la longueur d’onde n’est pas chose facile.

Les cristaux photoniques 1D et 2D sont les plus faciles à réaliser car compatibles avec les technologies salle blanche. Les CPh 1D, communément appelés miroirs de Bragg, sont relativement simples et ont été largement étudiés jusque là. De ce fait, les CPh 2D ont depuis connu un développement considérable, surtout du point de vue de l’étude des procédés de fabrication de telles structures. Le plus souvent le contraste d’indice est réalisé avec des trous [32] dans un matériau diélectrique, comme représenté figure 1.7b, ou avec un réseau de piliers [33]. Comme nous le verrons au chapitre 2, le choix de travailler avec des CPh 2D formés d’un réseau de trous dans une membrane a été fait pour cette thèse.

Les CPh 3D permettent quant à eux un contrôle de la lumière omnidirectionnel et c’est ce qui en fait leur principal intérêt. Cependant, les techniques de fabrication de

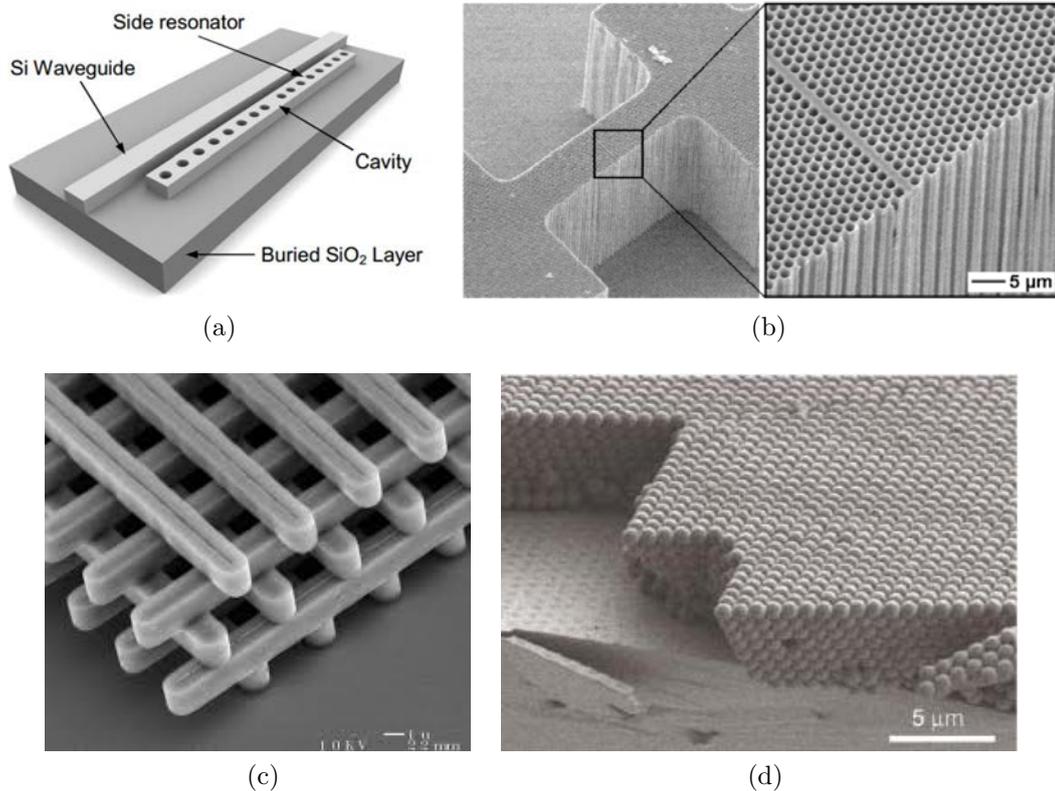


FIGURE 1.7 – Exemples de réalisation de cristaux photoniques (a) Cavité à CPh 1D [35] (b) CPh 2D infini [32] (c) CPh 3D ayant une structure « tas de bois » [36] (d) CPh 3D de type opale [37]

telles structures sont encore à un niveau de maturité technologique relativement faible, bien que des progrès aient été réalisés dans ce domaine. Un exemple d'une structure dite « tas de bois » est présentée figure 1.7c. Les outils de microfabrication issus de la microélectronique étant difficilement compatibles, des techniques d'auto-organisation colloïdale [34] sont préférées pour la réalisation d'opales (*cf* figure 1.7d).

Cependant, les méthodes d'auto-organisation présentent des défauts d'homogénéité à grandes échelles, ce qui limite jusqu'à présent leur utilisation en tant que composants dans des circuits photoniques intégrés.

La réalisation de cristaux photoniques nécessite des matériaux qui doivent être transparents dans la gamme spectrale sur laquelle ils sont étudiés et doivent avoir une permittivité diélectrique la plus grande possible pour confiner fortement le champ. De ce fait les semi-conducteurs sont des matériaux de choix. La plupart des structures actives (*i.e.*, qui émettent de la lumière) est réalisée à partir de semi-conducteurs des colonnes III-V dans la mesure où leur gap électronique est direct et leur procure de bonnes propriétés d'émission. En revanche, la filière des semi-conducteurs IV-IV est technologiquement mieux maîtrisée et moins coûteuse.

Actuellement, la majorité des dispositifs à base de cristaux photoniques sont des cristaux 1D et 2D fabriqués dans des matériaux permettant un fort contraste d'indice puisqu'ils permettent d'obtenir de grandes bandes interdites. On distingue les matériaux hétéroépitaxiés comme le GaAs, l'InP ou plus généralement les nitrures-III (*e.g.* AlN [38]), ou encore, plus communément, en silicium sur des substrats dits Silicon-On-Insulator (SOI)[39]. Plus récemment, des CPh en carbure de silicium ont pu être réalisés [40].

Cependant, un regain d'intérêt est porté à la réalisation de CPh ayant un plus faible contraste d'indice, tels que les matériaux diélectriques comme Si_3N_4 , TiO_2 ou SiO_2 . Certes, leur bande interdite est étroite, mais la faible différence d'indice avec le milieu environnant permet de limiter les pertes par diffusion due aux rugosités de surface. Depuis plusieurs années, la recherche s'oriente également sur l'utilisation de composés organiques et matériaux polymères, comme le PMMA [41] et autres copolymères [42], ou encore les hydrogels [43].

1.4.2 Les cristaux photoniques, briques de bases pour la bio-détection

1.4.2.1 Création d'une cavité résonante

Comme expliqué précédemment, la lumière incidente dont les longueurs d'ondes sont comprises dans la bande interdite photonique ne pourront se propager à travers le CPh qui agit donc comme un miroir. Cependant, comme pour les semi-conducteurs, l'existence d'un défaut dans la périodicité du cristal va entraîner l'apparition de niveaux permis, appelés modes de défauts, dans la bande interdite. La création d'un défaut consiste à briser localement la périodicité du réseau en ajoutant ou en enlevant localement un peu de matière diélectrique. Dans le cas d'un réseau de trous pour les CPh 2D, le défaut consiste en l'omission d'un ou de plusieurs trous. Il est aussi possible de modifier le rayon des trous, ou encore de déplacer certains trous d'une ou plusieurs rangées. Dans le spectre en transmission ou en réflexion du CPh, ce mode de défaut se traduit par l'apparition d'un pic fin dans la coupure de bande interdite comme représenté sur la figure 1.8.

Le facteur de qualité Q et le volume modal V sont deux grandeurs caractéristiques des cavités résonnantes qui vont nous servir à évaluer les performances de détection des cristaux photoniques. Plus spécifiquement, le rapport Q/V quantifie la performance du résonateur.

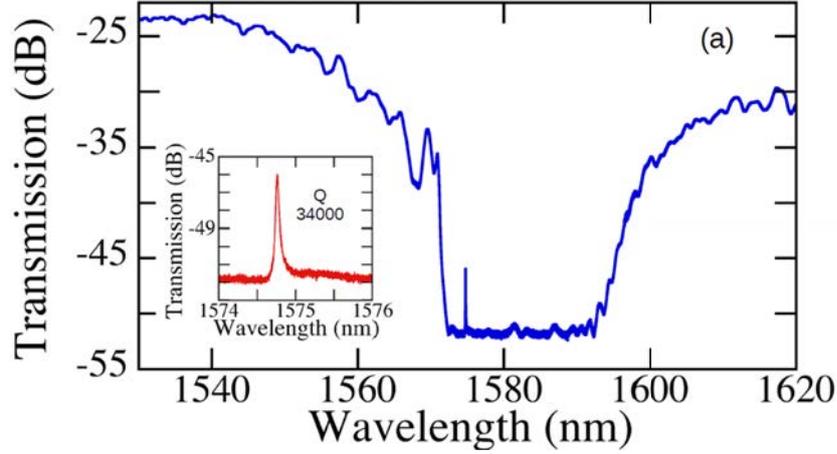


FIGURE 1.8 – Illustration de la résonance d’une cavité à CPh réalisée en GaN sur un spectre en transmission. Le CPh se comporte comme un guide d’onde pour des longueurs d’ondes inférieures à 1570 nm et supérieures à 1595 nm. Entre deux, le CPh agit comme un miroir du fait de l’existence d’une bande interdite photonique. La résonance à 1574.8 nm, représentée en insert, présente ici un facteur de qualité de 34000 [38]

1.4.2.2 Facteur de qualité et volume modal

Le *volume modal* caractérise le confinement spatial de la lumière au sein de la cavité. Il correspond au volume effectif occupé par le champ dans cavité et est défini comme suit :

$$V = \frac{\iiint \varepsilon_r(\vec{r}') |\vec{E}(\vec{r}')|^2 d^3 \vec{r}'}{\max [\varepsilon_r(\vec{r}') |\vec{E}(\vec{r}')|^2]} \quad (1.1)$$

où $\varepsilon_r(\vec{r}')$ désigne la fonction diélectrique du matériau et $\vec{E}(\vec{r}')$ le champ électrique. Le volume modal est très souvent exprimé en unité de $(\lambda/n)^3$.

Le *facteur de qualité*, quant à lui, est défini comme la mesure universelle de la capacité d’un résonateur à conserver l’énergie. Par définition, le confinement d’un mode dans la cavité à une pulsation ω_0 correspond au taux de pertes mesuré lors d’une oscillation du champ à cette même fréquence. Plus explicitement, cela correspond donc au rapport entre l’énergie stockée à l’intérieur de la cavité W et la puissance dissipée ρ , soit :

$$Q = \omega_0 \frac{W}{\rho} \quad (1.2)$$

En supposant que la puissance dissipée correspond à l’opposé de la variation temporelle de l’énergie stockée dans la cavité, on a :

$$\frac{dW}{dt} = -\rho = -\omega_0 \frac{W}{Q} \quad (1.3)$$

La solution de cette équation différentielle du premier ordre a pour solution :

$$W(t) = W_0 e^{\frac{-\omega_0 t}{Q}} \quad (1.4)$$

Par conséquent une représentation du champ peut s'écrire de la façon suivante

$$E(t) = E_0 e^{\frac{-\omega_0 t}{2Q}} e^{j\omega_0 t} \quad (1.5)$$

Le confinement modal pouvant être caractérisé au choix dans le domaine temporel ou fréquentiel, la transformée de Fourier nous permet de passer de l'un à l'autre et d'obtenir ainsi l'expression du champ électrique dans l'espace fréquentiel suivant

$$E(\omega) = E_0 \frac{1}{\frac{\omega_0}{2Q} + j(\omega - \omega_0)} \quad (1.6)$$

La représentation fréquentielle du champ se présente donc sous la forme d'une lorentzienne centrée à ω_0 et de largeur à mi-hauteur (FWHM) $\Delta\omega$. A partir de là, la condition 1.7 nous permet d'obtenir une autre expression du facteur de qualité 1.8

$$\left| E\left(\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}\right) \right|^2 = \frac{1}{2} \left| E(\omega_0) \right|^2 \implies \Delta\omega = \frac{\omega_0}{Q} \quad (1.7)$$

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} = \frac{\lambda_0}{\Delta\lambda} \quad (1.8)$$

Dans le cas idéal d'un cristal photonique sans perte, la durée de vie des photons, et par conséquent le Q seraient quasi-infinis. Ceci correspondrait à une résonance infiniment fine. Dans le cas réel, des pertes existent et sont à prendre en compte dans la valeur finale du facteur de qualité. Soit :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{int}} + \frac{1}{Q_{diff}} + \frac{1}{Q_{att}} \quad (1.9)$$

Le premier terme correspond aux pertes dues à la diffraction de l'onde à la surface du résonateur. Il s'agit là de pertes intrinsèques à la cavité dont la valeur ne dépend que de la taille du résonateur et de la résonance considérée. Le second terme provient de la diffusion par les irrégularités de surface du résonateur, c'est-à-dire sa rugosité. Enfin, le dernier terme représente les pertes lors de la propagation dues au fait que les matériaux utilisés ne sont pas totalement transparents et qu'il existe une absorption résiduelle.

1.4.2.3 Influence de faibles perturbations

Avec l'objectif d'utiliser les cristaux photoniques comme détecteurs sensibles, il s'agit de déterminer de quelle façon la propagation de la lumière est modifiée lorsque

celle-ci interagit avec les molécules à détecter dans le milieu analytique. Dans le cas où la fonction diélectrique passe d'une valeur initiale ε à une valeur $\varepsilon + \Delta\varepsilon$, la théorie des perturbations nous permet d'évaluer la variation $\Delta\omega$ de la fréquence associée de propagation d'un mode dans la cavité [31] :

$$\Delta\omega = -\frac{\omega}{2} \frac{\iiint \Delta\varepsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}}{\iiint \varepsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}} + \mathcal{O}(\Delta\varepsilon^2) \quad (1.10)$$

L'erreur d'approximation peut être négligée dans le cas où $\frac{|\Delta\varepsilon|}{\varepsilon} < 1\%$.

Utilisons cette formule dans le cas d'un biocapteur à cristal photonique dont le matériau de faible indice de réfraction est caractérisé par son indice $n = \sqrt{\varepsilon}$. En supposant que la présence de molécules à la surface du cristal photonique modifie l'indice d'une valeur Δn et ce de façon uniforme, et en écrivant que $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \approx \frac{2\Delta n}{n}$, alors on obtient à partir de l'équation 1.10 la relation suivante [31] :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx -\frac{\Delta\omega}{\omega} \approx \frac{\Delta n}{n} \cdot \left(\text{fraction de } \int \varepsilon |\vec{E}(\vec{r})|^2 \text{ dans la région perturbée} \right) \quad (1.11)$$

Ainsi, toute augmentation d'indice de réfraction à la surface ou aux alentours du cristal photonique (généralement vrai dans la mesure où les molécules ont un indice plus élevé que le milieu analytique, l'eau ou l'air typiquement) induit une diminution de la fréquence des modes guidés.

1.4.2.4 Utilisation des cristaux photoniques pour la détection

Dans la mesure où une faible variation du changement d'indice au sein de la cavité a pour conséquence une faible variation de la fréquence du mode d'intérêt, cette propriété peut être utilisée comme méthode de transduction et justifie l'utilisation des CPh comme détecteurs optiques. La position spectrale λ_0 de la résonance de la cavité peut servir de référence. Ainsi, la mesure de la variation de la position spectrale $\Delta\lambda$ revient à mesurer la variation du changement d'indice Δn lié à la reconnaissance de molécules à la surface de la cavité. Ce principe est représenté sur la figure 1.9.

Ainsi, les performances d'une cavité à CPh pour des applications de détection sont caractérisées par deux paramètres :

- le *facteur de qualité* de la résonance : il doit être le plus élevé possible afin que de très faibles décalages en longueur d'onde puissent être observables lors d'une adsorption moléculaire. Cela est directement lié à la limite de détection.

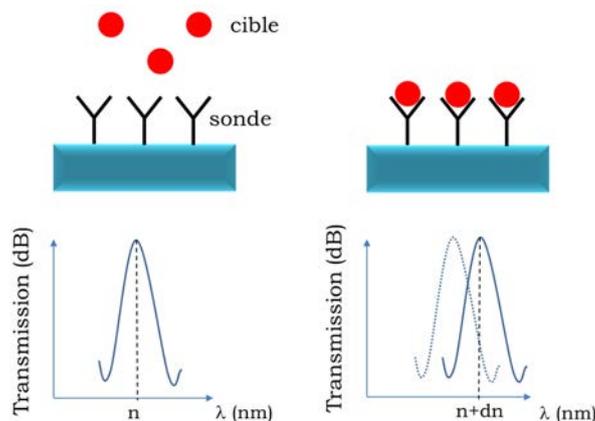


FIGURE 1.9 – Principe de la mesure de transduction optique d'un résonateur à cristaux photoniques

Par ailleurs, plus le rapport Q/V est grand, plus l'interaction lumière/matière est grande, ce qui signifie qu'un large effet sera obtenu pour une petite cavité.

- la *sensibilité* $S_\lambda = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n}$ exprimée en nm/RIU : pour une concentration d'analytes en solution à détecter, plus le décalage en longueur d'onde mesuré est grand, plus le capteur est dit sensible. Il est important de signaler que cette valeur est intrinsèque au transducteur et ne dépend pas ou peu des autres équipements de mesure (spectromètre, lampe, ...). Cette définition de la sensibilité est la plus rencontrée dans la littérature dans le domaine d'application des CPh à la détection. C'est pourquoi celle-ci a été choisie pour caractériser les cavités qui ont été réalisées dans le but de pouvoir effectuer une comparaison avec l'état de l'art sur le sujet.

Il est alors possible de réaliser des études quantitatives sur la biorecognition de molécules en surface des cavités des CPh en mesurant le décalage de la résonance en temps réel.

1.4.3 État de l'art des capteurs à cristaux photoniques

1.4.3.1 Performances

Les premiers capteurs à CPh 1D en polymère ont été proposés dès 2003 par Cunningham *et al* [44]. Ces biocapteurs consistent en un matériau plastique sur la surface duquel est déposée une fine couche structurée périodiquement d'un matériau diélectrique de plus fort indice de réfraction. Le dispositif a été conçu de telle sorte qu'une bande de longueur d'onde de 2 nm soit réfléchi lorsque celui-ci est éclairé sous incidence normale par une lumière blanche. Le décalage selon les plus grandes longueurs

d'onde (décalage dans le rouge) signifie qu'un matériau est absorbé en surface. Un décalage de 2.5 nm a été mesuré lors de la reconnaissance d'ADN à la surface du CPh, pour une sensibilité de surface de 0.4 pg/mm².

En 2004, Chow *et al* ont démontré la détection de changement d'indice de réfraction de 0.002 (solution commerciale de silicone évaporée en surface) avec une microcavité à CPh 2D ayant un facteur de qualité d'environ 400 [45]. La limite de détection aurait pu être améliorée à 0.001 RIU en utilisant une microcavité à CPh 2D optimisée comme proposée par Lončar *et al* [46]. Une cavité à CPh recouverte d'un film fin de polymère a permis une détection d'ions spécifiques en environnement liquide à des concentrations micromolaires [47].

Plus tard en 2007, Lee et Fauchet ont présenté pour la première fois un biocapteur à CPh sur silicium capable de suivre l'adsorption des protéines sur les parois des trous de la cavité et de mesurer quantitativement le diamètre de la protéine [27]. La quantité minimale de protéines ayant pu être détectée avec ce système est d'environ 2.5 fg. Peu de temps après, les mêmes auteurs ont amélioré la sensibilité à 1 fg en délivrant précisément les espèces cibles sur la zone de défaut de la surface sensible. La détection d'une seule bille de latex d'un diamètre de 370 nm a pu être effectuée, étant donné que la surface de détection de la cavité à CPh valait environ 40 μm² pour un volume sensible de 0.15 μm³ [48].

En 2012, Lin *et al* ont réussi à détecter un nombre fini de molécules dans une solution complexe grâce à des capteurs à CPh destinés à la détection de molécules uniques [49]. A partir de 2009, des architectures de cavités à CPh à tranchée commencent à montrer de bonnes performances, des sensibilités dépassant les 1000 nm/RIU pouvant être atteintes [50]. Les mêmes auteurs ont ainsi montré deux ans plus tard la détection d'avidine via la reconnaissance par la biotine à différentes concentrations. Une limite de détection de 1 μg/mL a pu être mesurée, correspondant à une densité de masse adsorbée de 60 pg/mm².

Par ailleurs, un biocapteur optique sur la base d'un guide d'onde à CPh a été proposé par Skivesen *et al* en utilisant la coupure de bande interdite comme indicateur plutôt que la résonance pour les changements d'indice de réfraction [26]. Du sérum d'albumine bovin (Bovin serum albumin, ou BSA) en solution a pu être détecté à une concentration de 0.15 μM et ce avec un excellent rapport signal sur bruit. Cependant, comparé aux cavités à CPh, ces structures ont des surfaces de détection plus larges ce qui nécessite de plus grands volumes d'échantillon.

Le tableau 1.1 regroupe un état de l'art non exhaustif de dispositifs à CPh utilisés pour des applications de détection. Pour comparaison, quelques valeurs associées aux

Type de structure	Cible analytique	Surface de détection (μm^2)	Sensibilité	Limite de détection	Référence
Cavité à CPh 1D	Anti-streptavidine	8.36	7.10^{-5} RIU	1 $\mu\text{g/mL}$ 7.5 pg/mm^2	[51]
Cavité à CPh 2D	BSA	8.15	10^{-3} RIU	$<1 \mu\text{M}$ 500 pg/mm^2	[52]
Cavité à CPh 2D	Anti-Biotine	0.272	-	$<20 \text{ pM}$	[53]
Cavité à CPh 2D	Papillomavirus Humain (HPV)	-	0.5 nm/nM	1.5 nM	[23]
Cavité à CPh 2D	ZEB1	11	0.67 ng/mL ou	0.8 pg/mm^2	[54]
CPh 2D	BSA	-	$3.4.10^{-5}$ RIU	1 ng/mL 0.42 pg/mm^2	[55]
Guide d'onde à CPh 2D	anti-BSA	>100	174.8 nm/RIU ;	0.2 fg 2.1 pg/mm^2	[56]
Guide d'onde à CPh 2D	BSA	<100	-	10 $\mu\text{g/mL}$ 150 nM	[26]
SPR	Antigène Protéine	-	-	0.15 ng/mL 50 ng/mL	[57, 58]
Interféromètres	anti-IgG, Streptavidine	-	-	1 pg/mL 20 pg/mm^2	[59, 16]
Résonateurs en anneau	Anti-BSA, Avidin	> 250	1.8 nm/ng/mm^2	20-250 pg/mm^2 0.1 nM	[60, 20, 61]

TABLE 1.1 – Etat de l'art de différents biocapteurs à CPh

technologies de capteurs optiques détaillées précédemment sont également présentées. Bien que celles-ci en soient à un stade de développement plus avancé, les résultats prouvent que les CPh sont tout à fait compétitifs à ce niveau là.

Si jusque là l'intérêt portait davantage à évaluer les performances de détection de la technologie à CPh, l'étude de la diversification des espèces à détecter et des interactions moléculaires dans des solutions complexes sont de plus en plus concernées. Chakravarty *et al* ont très récemment réalisé un biocapteur sans marqueur avec une cavité à CPh en SOI et s'en servent pour détecter le ZEB1 (facteur de transcription de la transition épithélio-mésenchymateuse (EMT)) issus de cellule cancéreuses du poumon (NCI-H358) [54].

Étant donnée la grande diversité des architectures possibles et la possibilité d'ajuster précisément les paramètres des cavités utilisées, la technologie de biodétection à CPh montre alors un fort potentiel pour une production de masse de capteurs jetables pour la détection de protéines et de virus [23], le dépistage de drogues [62] et les interactions protéines/protéines [63].

1.4.3.2 Limites

Le développement de biocapteurs optiques sans marqueurs à CPh en est encore à un stade initial bien que certaines configurations connaissent déjà un succès commercial (BINDTM Biosensor, SRU Biosystems, basé sur une configuration 2D de plots d'indice différents sous forme de damier [55, 64]).

D'après les résultats expérimentaux obtenus jusque là, les structures à CPh constituent une plateforme prometteuse pour des applications de biodétection. Dans les capteurs à CPh, la lumière peut être confinée dans des volumes très faibles ce qui permet une forte interaction entre la lumière et les espèces à détecter dans des volumes qui peuvent être aussi faibles que le femtolitre. La détection en parallèle est aussi possible.

Cependant, il existe toujours quelques limitations à l'obtention de meilleures performances générales. La première concerne la compatibilité de systèmes microfluidiques adaptés aux échantillons pour une délivrance efficace des analytes sur la surface sensible. Les procédures de détection sont également encore à améliorer, notamment du point de vue de l'absorption non spécifique inhérente à la plupart des matériaux, et plus particulièrement le silicium qui est largement utilisé. Enfin, le verrou majeur reste le développement de la chimie de surface. En plus du silicium, les prototypes de biocapteurs reposent sur l'utilisation de surfaces classiques comme SiO₂, ou l'or. Divers procédés de fonctionnalisation de ces interfaces ont été explorés, dans le but de venir

immobiliser chimiquement des sondes pour la détection de cibles sur ces surfaces. Bien que l'immobilisation de molécules sondes par adsorption physique via des interactions électrostatiques [65] soit une technique rapide et simple à mettre en œuvre, de nombreux inconvénients (multicouches, désorption facile, etc) inhérents à cette méthode font qu'une fonctionnalisation covalente est souvent préférée [5]. Cependant, des phénomènes d'interdiffusion liés à la non stabilité du matériau et à la dégradation des interfaces peuvent être observés sur ces interfaces, ce qui limite leur utilisation pour les capteurs intégrés [66].

C'est dans ce contexte que le diamant intervient, présentant un ensemble très pertinent de propriétés mécaniques, chimiques, thermiques, acoustiques, optiques et électroniques pour la réalisation de biocapteurs. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à ses propriétés et verrons pourquoi il constitue une bonne alternative pour pallier une partie des problèmes liés aux interfaces choisies pour la réalisation de biocapteurs. Notamment, nous verrons en quoi le diamant se trouve être un choix judicieux pour le développement de capteurs à cristaux photoniques.

1.5 Le diamant de synthèse

Les propriétés physico-chimiques des matériaux conditionnent directement leur utilisation dans des dispositifs dédiés aux besoins industriels. Depuis quelques années, la dynamique d'innovation repose spécifiquement sur l'introduction massive de nouveaux matériaux. Récemment, un vif intérêt est porté au matériau carbone sous ses différentes formes [67]. Les nanotubes de carbone ont, par exemple, permis de réaliser de nouvelles diodes électroluminescentes [68, 69], ou encore, un photo-détecteur à base de graphène a été récemment démontré [70]. Cependant le carbone sous la forme diamant présente des propriétés physico-chimiques exceptionnelles qui le rendent intéressant dans de nombreux domaines, comme l'électronique de puissance, l'électrochimie, la détection de rayonnement de haute énergie, l'optique et la transduction. Pour ce dernier point, la diversité de ses propriétés tient essentiellement aux récents progrès des techniques de synthèse et de structuration, à l'émergence de nouvelles propriétés liées aux effets de taille, à la maîtrise de la stabilité des interfaces et à celle de la fonctionnalisation des surfaces.

1.5.1 Structure et propriétés générales

Le diamant est l'une des trois formes allotropiques naturelles du carbone dont les atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes de type sp^3 . Il possède une struc-

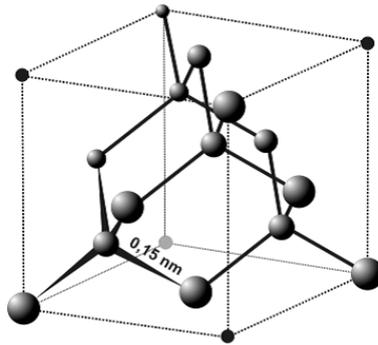


FIGURE 1.10 – Maille cristalline élémentaire du diamant

ture cristalline constituée d'un réseau cubique face centrées dont un site tétraédrique sur deux est occupé par un atome de carbone, comme représenté sur la figure 1.10. La maille élémentaire du diamant comporte 8 atomes de carbone, et son paramètre vaut 3.57 \AA . La plus courte distance entre deux atomes de carbone, c'est à dire la distance correspondant au quart de la diagonale de la maille, est de 1.54 \AA , ce qui rend le réseau cristallin du diamant très dense ($1,76 \times 10^{23} \text{ atomes.cm}^{-3}$) en comparaison avec d'autres matériaux. La compacité de sa structure, associée aux fortes énergies des liaisons carbone-carbone ($E_{c-c} = 360 \text{ kJ.mol}^{-1}$), est à l'origine des propriétés mécaniques qui lui sont bien connues (cf Tableau 1.2).

PROPRIÉTÉ	UNITÉ	SILICIUM	DIAMANT
Propriétés générales			
Densité	g.cm^{-3}	2.33	3.52
Point de fusion	K	1687	3773
Propriétés mécaniques			
Dureté	GPa	8,5	57 - 101
Coefficient d'expansion thermique	m.K^{-1}	2.6×10^{-6}	1.0×10^{-6}
Module d'Young	GPa	130 - 180	1050 - 1200
Propriétés électroniques			
Conductivité	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	148	2500
Largeur de bande interdite	eV	1.12	5.45
Mobilité des électrons	$\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$	1350	4500

TABLE 1.2 – Quelques propriétés physiques du diamant comparées à celles du silicium

Sa dureté élevée, évaluée à 7000 kg.mm^{-2} (dureté Knoop), fait du diamant le matériau le plus résistant. Cette caractéristique lui permet d'être considéré dans de nombreuses applications mécaniques telles que la découpe, le forage ou le polissage. Son module d'Young très élevé le rend avantageux pour des applications impliquant des résonateurs de type MEMS [71]. Par ailleurs, en plus de sa grande conductivité thermique [72], cinq fois supérieure à celle du cuivre, il est notamment utilisé comme dissipateur thermique pour des composants électroniques ou opto-électroniques tels que les transistors de puissance et diodes lasers. Plus récemment, il est utilisé pour la réalisation de fenêtres optiques pour les lasers de forte puissance ou les tubes à rayons X ; ce sont alors la combinaison de ses propriétés optiques, mécaniques et thermiques qui sont déterminantes.

Les considérables avancées de la recherche en synthèse de diamant permettent aujourd'hui de retrouver et d'étendre les propriétés attendues du diamant naturel.

1.5.2 Synthèse du diamant

Le diamant naturel est un minéral qui se forme dans des conditions de pression et de température très élevées ($P \sim 10 \text{ GPa}$ et $T \sim 2000 \text{ K}$), comme celles que l'on retrouve dans le manteau terrestre. Dans de telles conditions, il est une forme métastable du carbone. On le retrouve principalement en joaillerie du fait de la rareté et de la grande diversité des couleurs observées. Ces couleurs sont liées à la présence d'impuretés, c'est à dire des atomes de substitution au carbone dans la maille cristalline. Différentes catégories de diamant ont pu être établies en fonction de la nature et de la localisation de l'impureté. Cependant, l'inconvénient du diamant naturel est que ses propriétés, sa taille, sa qualité et sa composition sont variables d'une pierre à l'autre. Cela signifie qu'il est nécessaire de trier chaque diamant en fonction du domaine d'application visé (mécanique, électrochimique, optique,...). Ainsi, afin d'obtenir une meilleure reproductibilité des propriétés physico-chimiques du diamant, des méthodes de synthèse de diamant synthétique ont été développées. Actuellement il en existe deux :

- la première recrée les conditions des processus géophysiques naturels, c'est à dire de haute pression/haute température (HPHT)
- la deuxième consiste à réaliser une croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

1.5.2.1 Le diamant HPHT

A ce jour, la synthèse HPHT est la méthode la plus utilisée pour la réalisation de diamant industriel et atteint près de 300 tonnes par an. Si les Suédois sont les premiers en 1953 à avoir revendiqué la fabrication de cristaux de diamant, c'est General Electric, aux États-Unis, qui a créé la filière industrielle [73]. Obtenus à partir de la conversion du graphite à l'aide de solvants métalliques dans des presses hydrauliques, les diamants HPHT sont monocristallins, c'est à dire qu'ils correspondent à un seul et même cristal.

Ils sont facilement reconnaissables à leur couleur jaune qui est due à la contamination importante d'azote lors de la synthèse. L'azote en site substitutionnel est un donneur profond d'énergie d'ionisation comprise entre 1.7 eV et 2.2 eV [74, 75]. Dans le domaine du visible, ce niveau d'énergie cause une augmentation de l'absorption pour une longueur d'onde inférieure à 500 nm, ce qui confère à ces diamants cette couleur qui peut aller jusqu'au brun-rouge pour de fortes valeurs de concentration en azote.

Cette caractéristique est un inconvénient majeur notamment pour son utilisation dans différents domaines tels que la microélectronique, l'optoélectronique ou encore l'optique intégrée de façon plus générale. Par ailleurs, la méthode HPHT ne permet d'obtenir que des cristaux dont les dimensions n'excèdent pas quelques millimètres carrés, et ce dans des conditions de synthèse extrêmes et relativement onéreuses. L'utilisation de ce type de diamant est donc limitée aux domaines exigeants où ses performances justifient son coût élevé, comme pour l'usinage ou l'électronique de puissance par exemple.

De ce fait, la démocratisation du diamant pour des applications en micro et nanotechnologies ne passera que par une diminution du coût de production des films de diamant. Pour cela, une des solutions est de diminuer le prix du substrat tout en offrant la possibilité de travailler sur des surfaces plus grandes (2 pouces ou plus). C'est ce qu'offre le diamant synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

1.5.2.2 Le diamant CVD

La synthèse de diamant par CVD est apparue plus tard comme méthode alternative à la synthèse HPHT. L'élaboration du diagramme de phase du carbone [76] laissait supposer qu'il était possible de faire croître du diamant à basse pression et basse température (zone jaune sur le diagramme présenté figure 1.11).

Depuis la fin des années 60, un vif intérêt est alors porté à la compréhension des mécanismes de croissance [77, 78]. Depuis, il est maintenant possible d'obtenir des films diamant contenant très peu d'impuretés dans des conditions de pression inférieures à la pression atmosphérique et à des températures de l'ordre de 1000K.

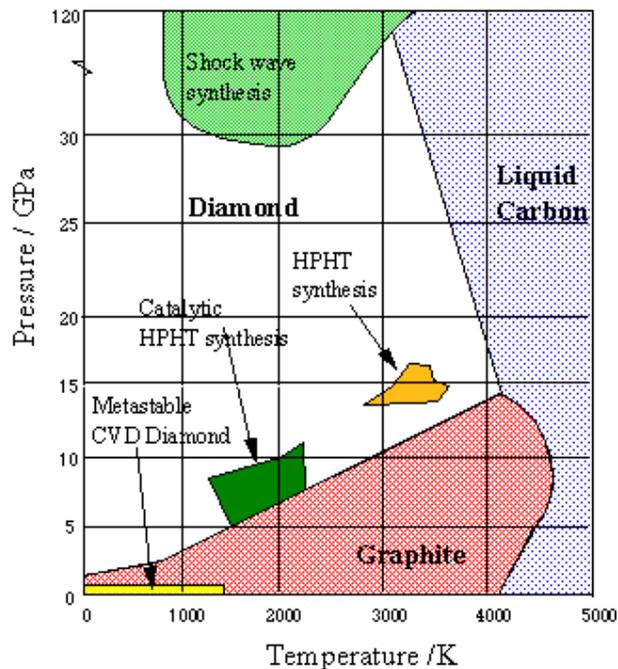


FIGURE 1.11 – Diagramme de phase du carbone

Le principe de la croissance CVD de diamant consiste à déposer des atomes de carbone issus de la dissociation de gaz carbonés précurseurs (CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_6 , *etc*) dans une enceinte sous vide appelé réacteur et à les déposer sur la surface d'un substrat. L'activation des gaz dans des conditions favorables à la croissance du diamant se réalise grâce à une source d'énergie extérieure. Par exemple, elle peut se faire par micro-ondes (Microwave Plasma-assisted CVD ou MPCVD), par filament chaud (Hot Filament CVD ou HFCVD), par résonance cyclotron (Electron Cyclotron Resonance CVD ou ECRCVD), par plasma d'arc ou encore par radio-fréquences (Radio Frequency CVD ou RFCVD).

Cependant, en raison de la faible différence d'enthalpie libre de formation du graphite et du diamant, ces deux phases carbonées se forment simultanément lors de la croissance CVD. Il faut donc ajouter au gaz carboné une autre espèce permettant de venir graver préférentiellement le graphite tout en favorisant la croissance du diamant. Pour cela, du dihydrogène est ajouté au mélange gazeux (très souvent, il s'agit d'un mélange CH_4/H_2 , dont le ratio est très faible, inférieur à 10 % généralement). Son rôle est multiple pour la croissance du diamant [79, 80]. L'énergie apportée par celui-ci favorise la production des radicaux méthyles dans la phase gazeuse et évite que ces derniers se recombinent selon une structure graphitique en surface en les stabilisant. Il a également été montré que la gravure par hydrogène monoatomique peut atteindre une sélectivité de 10 entre le graphite et le diamant [81] : les phases *sp*² sont préférentiellement gravées par rapport aux phases *sp*³, phases nécessaires à la croissance du

diamant.

Typiquement, des vitesses de croissance des couches comprises entre 0.1 et 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ peuvent être atteintes. Elles sont contrôlées par le rapport CH_4/H_2 : un taux élevé favorise des croissances rapides mais au détriment d'une bonne qualité cristalline des films obtenus.

1.5.2.3 Les différentes morphologies cristallines du diamant CVD

La méthode CVD permet d'obtenir une quantité importante de films diamant aux morphologies différentes selon la nature du substrat utilisé, le mélange de gaz, la température, le taux d'impuretés, la densité du plasma ou encore la géométrie du réacteur. On distingue deux grandes catégories de diamant CVD : le diamant monocristallin, dit scCVD (single crystal CVD) et le diamant polycristallin.

Diamant CVD monocristallin

Si le substrat utilisé pour la croissance est du diamant, naturel ou HPHT, il est possible de réaliser du diamant monocristallin par reprise de croissance homoépitaxiale. Les films obtenus sont alors beaucoup plus purs que les diamant HPHT puisque le taux d'impureté va dépendre de la pureté des gaz utilisés lors du procédé de synthèse. Après croissance, on peut obtenir un film transparent (sans azote) comme représenté sur la figure 1.12.

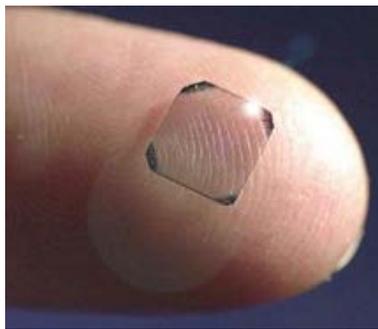


FIGURE 1.12 – Diamant CVD monocristallin obtenu par reprise de croissance homoépitaxiale.

Ce diamant possède de loin les meilleures propriétés optiques de transmission et constituerait un excellent choix de substrat pour la fabrication des cristaux photoniques. Cependant l'inconvénient majeur de cette technique est la taille finale d'échantillon que l'on peut obtenir. Celle-ci est limitée au substrat initial, et jusqu'à ce jour, des surfaces maximales de $8 \times 8 \text{ mm}^2$ sont disponibles commercialement. On imagine difficilement pouvoir y appliquer les technologies de microfabrication disponibles en

Chapitre 1. Intérêt des cristaux photoniques en diamant pour des applications de transduction optique label-free

environnement salle blanche. Également, l'épaisseur de ces substrats est aussi problématique pour l'optique puisqu'elle est de l'ordre de 300 μm , ce qui est bien trop épais pour des applications d'optique guidée. Par ailleurs, le coût d'un échantillon diamant est très élevé, comme l'atteste les tarifs proposés par la société Element six Ltd, acteur mondial dans la commercialisation de diamant CVD (*cf* tableau 1.3). Ces deux critères confondus ne respectent donc pas l'idée de développement de capteurs distribuables à grande échelle. En cela, l'utilisation de diamant polycristallin constitue un choix plus judicieux.

Taille du diamant scCVD de 500 μm d'épaisseur, en mm^2	Prix en €
2×2	470
3×3	1010
4.5×4.5	1630
8×8	27250

TABLE 1.3 – Prix d'échantillons diamant scCVD distribué par la société Element Six Ltd

Diamant CVD polycristallin

Si l'on arrive à obtenir des films de diamant sur de plus grande surfaces, c'est parce que la technique CVD permet la croissance sur des hétérosubstrats. Cependant, cette croissance se fait au détriment de la qualité cristalline : les films diamant sont constitués de grains de diamant, et sont dits polycristallins. Leur épaisseur est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns, avec une rugosité de surface qui est estimée à environ 10 % de l'épaisseur du film, et peuvent être obtenus sur des surfaces aussi larges que 4 pouces. Lorsque les grains sont de l'ordre de la centaine de nanomètres, on parle davantage de films nanocristallins (NCD).

La croissance des films de diamant polycristallin sur un hétérosubstrat se fait selon un type de croissance 3D décrit par le modèle de Volmer-Weber dans l'étude de Venables *et al* [82]. Du fait du désaccord de maille entre les deux matériaux, la croissance doit être initiée par nucléation afin de créer les premiers cristaux de diamant. Si la densité de ces cristaux est suffisamment élevée, ils vont croître jusqu'à coalescer. La croissance qui en résulte adopte alors une structure colonnaire, comme l'illustre la figure 1.13. La taille des cristallites de diamant augmente avec l'épaisseur du film ainsi que la rugosité. Ce type de croissance engendre donc une forte anisotropie de la structure du film.

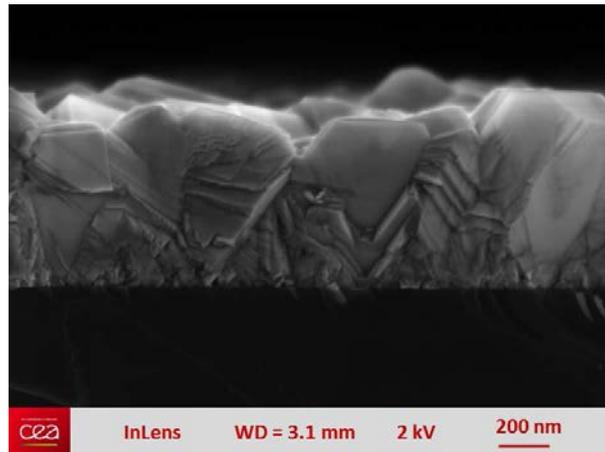


FIGURE 1.13 – Image MEB d'un film diamant CVD polycristallin de 700 nm d'épaisseur - Vue en coupe

Ultra-nanocristallin (UNCD) Contrairement au diamant polycristallin, sa croissance n'est pas colonnaire. Les films ont une structure à empilement de grains sans orientation cristalline spécifique. On parle alors de films ultra-nanocristallins (UNCD) car les grains qui les composent ont des tailles inférieures à la dizaine de nanomètres. La structure des films obtenus est cette fois très isotrope, et est réalisée dans des conditions de synthèse telles que le taux de nucléation secondaire soit privilégié par rapport à la croissance des cristaux déjà existants. De ce fait, l'augmentation du nombre de cristaux par unité de volume par film entraîne une augmentation du pourcentage de joints de grains et donc du rapport sp^2/sp^3 . La rugosité de tels films est cependant très faible, de l'ordre de la taille de grain, et quasi-identique quelque soit l'épaisseur du film.

1.5.3 Le diamant pour la biodétection

Dans cette partie, nous décrirons brièvement quelques-unes des propriétés chimiques du diamant. Nous nous intéresserons aux possibilités de fonctionnalisation qu'offre l'interface diamant. De cette façon nous verrons pourquoi le diamant se révèle être avantageux pour des applications de biodétection.

1.5.3.1 Propriétés chimiques

Stabilité et inertie chimique

L'hybridation sp^3 des atomes de carbone dans le diamant induit une saturation des couches électroniques externes du diamant ce qui lui confère une très grande inertie chimique. Le diamant est ainsi extrêmement résistant aux attaques chimiques acides,

basiques ou oxydantes[83] contrairement aux autres matériaux généralement employés en micro-électronique ; seuls le fer, le nickel ou le cérium à l'état liquide peuvent le dissoudre. Ainsi, le diamant est très peu sensible à la corrosion [84]. Cependant comme nous le détaillerons davantage dans le chapitre 3, bien que sa très grande dureté mécanique limite l'utilisation de bombardements ioniques lors d'une gravure plasma, le diamant peut tout de même être gravé en profondeur sous l'action de certains gaz ionisés dont le plus utilisé est l'oxygène [85]. Par ailleurs, le diamant possède un faible coefficient de dilatation de la maille et ne possède pas de couche d'oxyde natif en surface contrairement à la plupart des semi-conducteurs.

Biocompatibilité

De part sa grande inertie chimique, le diamant est extrêmement bien toléré par le corps humain. Plusieurs travaux révèlent le caractère biocompatible du diamant [86, 87, 88, 89]. Par exemple, la prolifération de cellules est favorisée sur des surfaces de diamant, ce qui en fait un support de choix comme interface cellulaire [90, 91]. Également, de nombreuses études ont montré que même sous forme de nanodiamants, la toxicité du diamant reste extrêmement faible [92, 93]. La biocompatibilité du diamant, en sus de son inertie chimique, permet le développement de nombreux projets dans le domaine médical, comme la conception de rétines artificielles (Projets de l'Institut de la Vision) ou le revêtement de prothèses par exemple.

1.5.3.2 Surface et interface diamant

Étant donné la nécessité grandissante du développement de capteurs adressant des problématiques allant du contrôle environnemental au diagnostic médical, une des stratégies visant la fabrication de biocapteurs innovants repose sur l'utilisation de matériaux compatibles biochimiquement et stables. Cependant, l'interface chimique joue également un rôle primordial dans la réalisation d'un biocapteur, et celle-ci doit pouvoir répondre un certain nombre de critères. Notamment, la procédure d'immobilisation des sondes à la surface représente une étape importante [94]. L'applicabilité du système et ses performances en dépendent directement. En effet, le processus d'immobilisation des sondes (protéines, anticorps, ADN, *etc*) doit être simple, et si possible en un minimum d'étapes afin de garantir un recouvrement contrôlé de la surface du capteur. Également, les sondes doivent être greffées dans des conditions où elles ne sont pas dénaturées, c'est à dire dans des conditions standards de température et de pression, et dans une solution à pH biologique.

Il est rare de réunir toutes ces conditions à la fois. Dans le cas d'une surface

couramment utilisée pour la réalisation de biocapteurs comme l'or par exemple [95], le greffage des sondes *via* les fonctions thiol est maîtrisé, mais celui-ci nécessite de nombreuses étapes de préparation des surfaces [96].

Un greffage électrostatique serait alors plus simple à mettre en œuvre mais il n'assure aucune stabilité de l'interface finale. Dans le cas du silicium, bien plus commun, une fonctionnalisation largement étudiée procurant une grande stabilité finale est la silanisation à partir de fonctions hydroxyles. Cependant la terminaison intermédiaire Si-O-R obtenue pendant le processus de greffage a l'inconvénient d'être hydrolysable et demande donc des conditions drastiques de préparation sous atmosphère contrôlée.

Le diamant synthétique apparaît comme un matériau alternatif offrant lui-même une interface répondant à tous ces critères. Cela fait ainsi de lui un matériau attractif pour des interfaces biologiques, et en particulier pour des applications de transduction biochimique. De nombreuses études ont montré la possibilité de fonctionnaliser le diamant à partir des différents états de surface du diamant [97, 98]. Ici, les sondes peuvent être directement attachées à la surface notamment par liaison covalente du fait de la terminaison carbone du diamant, ce qui confère une grande stabilité des molécules greffées. Par ailleurs, sa surface de coordination sp^3 peut être terminée par différents éléments chimiques tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote ou encore le fluor sous formes de fonctions chimiques, cette diversité ouvrant la voie à travers les possibilités de greffage basées sur la chimie du carbone et ainsi la possibilité d'obtenir un grand nombre de fonctions organiques et biochimiques.

La figure 1.14 présente un panel d'exemples de stratégies de modification de surfaces de diamant développées dans la littérature. Les deux états de surface du diamant les plus rencontrés étant l'état oxydé et hydrogéné, de nombreuses études ont consisté à diversifier les possibilités de fonctions organiques en surface en vue de procéder au greffage chimique de la molécule sonde ensuite [99, 100, 101]. Takahashi *et al* sont les premiers à avoir introduit une méthode permettant d'obtenir des surfaces terminées par des groupement chlore/amine/carboxyle par voie photochimique à partir de diamant hydrogéné [102]. Wang *et al* ont d'abord procédé à la réduction électrochimique d'un sel de diazonium sur une surface hydrogénée ou oxydée avant de pouvoir venir greffer une enzyme via le groupement nitro [103]. Plus simplement, Zhang *et al* proposent d'obtenir en une seule étape des surfaces terminées par des groupements amines par irradiation UV [104] pour permettre les réactions avec les fonctions amine. A l'instar de ce qui se fait sur silicium, les réactions de silanisation peuvent être envisagées sur les surfaces hydroxylées du diamant [105]. Peu de temps après, Strother *et al* ont montré qu'il est possible de greffer par photochimie des molécules terminées par une fonction alcène [106]. Plus récemment, Agnès *et al* ont développé une méthode simple

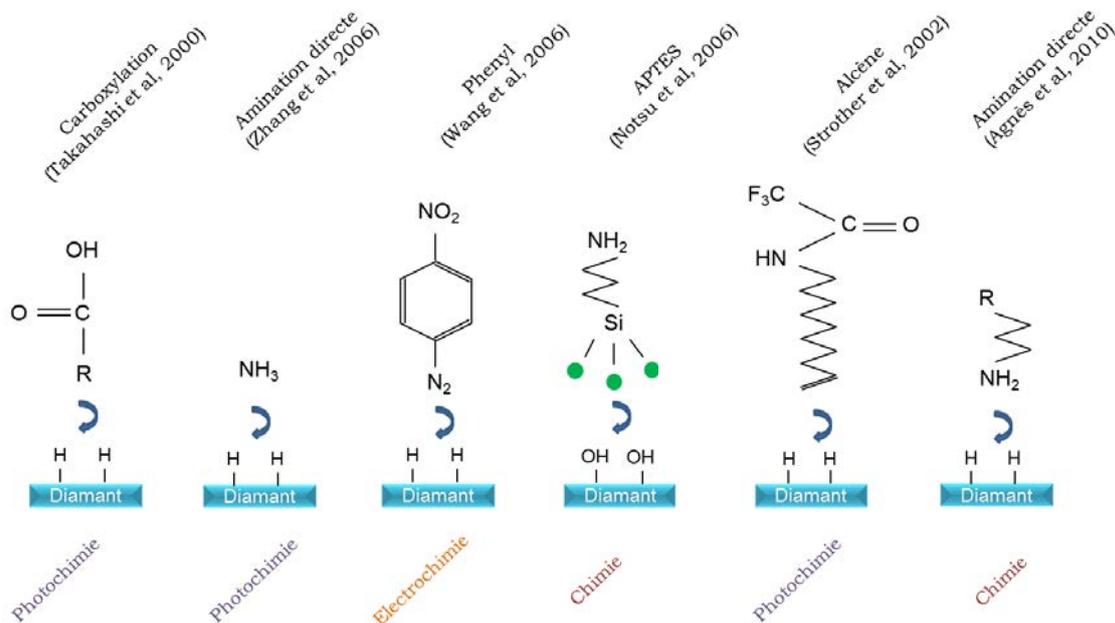


FIGURE 1.14 – Exemples de différentes fonctionnalisations de surface possibles sur diamant

de fonctionnalisation à partir d'amines primaires sur des surfaces hydrogénées en diamant [107]. Cette liste n'est bien évidemment pas exhaustive et de nombreuses autres techniques ont été développées pour modifier la surface du diamant.

Dès lors, les premiers pas vers une démarche de biodétection ont été amorcés lorsque l'immobilisation covalente de biomolécules d'intérêt (ADN, peptides, enzymes, anticorps, etc) a été rendue possible à partir des surfaces modifiées. Vers la fin des années 90, des enzymes ont pu être fixées sur des substrats de diamant dopé [108]. Plus tard en 2002, deux méthodes ont été annoncées par Ushizawa *et al* et Yang *et al* pour l'immobilisation covalente de fragments d'ADN sur du diamant [109, 66]. Les premiers sont passés par l'immobilisation de thymidine par des ponts ester, tandis que les deuxièmes ont procédé directement à une amidation des brins d'ADN sur les groupements amines préalablement obtenus par greffage photochimique. Takahashi *et al* ont eux aussi réalisé une amidation mais sur une surface oxydée [110]. Il a été montré que ces fragments d'ADN peuvent être dénaturés et re-hybridés au moins une trentaine de fois sans perte de sensibilité ni de sélectivité, comme l'illustre la figure 1.15.

1.5.3.3 Biocapteurs en diamant

Depuis, les applications du diamant fonctionnalisé sont nombreuses. Les propriétés chimiques du diamant ont largement été exploitées et associées à d'autres de ses propriétés (électrochimiques, acoustiques ou mécaniques par exemple) pour la réalisa-

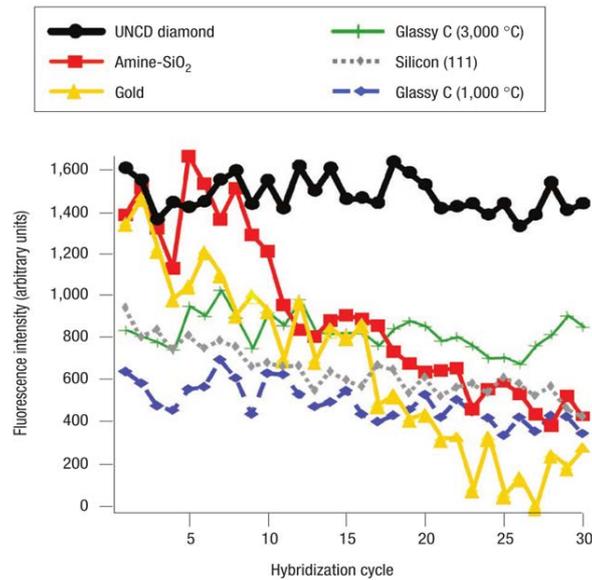


FIGURE 1.15 – Comparaison de la stabilité des cycles d’hybridation de brins d’ADN greffés sur différents substrats (diamant, or, silicium, verre et carbone vitreux) par mesures d’intensité de fluorescence émise par le brin d’ADN complémentaire marqué d’un fluorophore [66].

tion de nombreux dispositifs destinés au diagnostic et/ou à la détection de molécules ou d’objets cibles. Peu de temps après les débuts des études de fonctionnalisation de surface du diamant, Troupe *et al* proposèrent ainsi la détection de glucose par voie électrochimique [108] sur la base d’un capteur enzymatique ampérométrique. Depuis, plusieurs études ont été menées sur la détection de glucose par des électrodes [99, 103]. Nebel *et al* ont même démontré la détection de séquence d’ADN [111].

Les transistors à effet de champ (FET) en diamant [112] ont également montré beaucoup d’intérêt pour la détection [113, 114]. Song *et al* sont les premiers à avoir développé de tels capteurs pour la détection de glucose et d’urée [115].

Depuis, l’utilisation du diamant s’est révélé être un atout majeur pour le développement de technologies MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems) notamment avec la réalisation de micro-leviers. Bongrain *et al* ont montré que de telles structures permettent la détection spécifique de séquences d’ADN en temps réel et sans marqueurs [116]. Plus récemment, des réseaux de poutres résonantes greffés par des protéines olfactives ont été utilisés dans l’air pour des applications de « nez artificiel » [117].

1.5.4 Le diamant, matériau d'intérêt pour l'optique

1.5.4.1 Couleurs et impuretés

La présence d'impureté dans le diamant conduit à la modification de ses propriétés optiques et c'est pourquoi il existe des diamants de différentes couleurs. Des atomes de bore remplaçant des atomes de carbone suffisent à expliquer la couleur bleu de certains diamants; et des atomes d'azote, la couleur jaune. Les verts, beaucoup plus rares, doivent leur teinte à des défauts de la structure cristalline provoqués par irradiations au contact de minéraux ou de fluides naturellement radioactifs. Il est possible d'obtenir cette couleur artificiellement par bombardement aux rayonnements gamma. Les teintes brunes et roses résultent, quant à elles, de déformations de la structure cristalline. Enfin, les diamants noirs sont dus à des inclusions de graphite.

Une nomenclature des diamants monocristallins a été établie afin de classer les différents types de diamants et celle-ci a été réalisée en fonction de la nature (l'azote principalement) et de la position (agrégats ou substitution) des impuretés contenues dans le matériau (*cf* tableau 1.16).

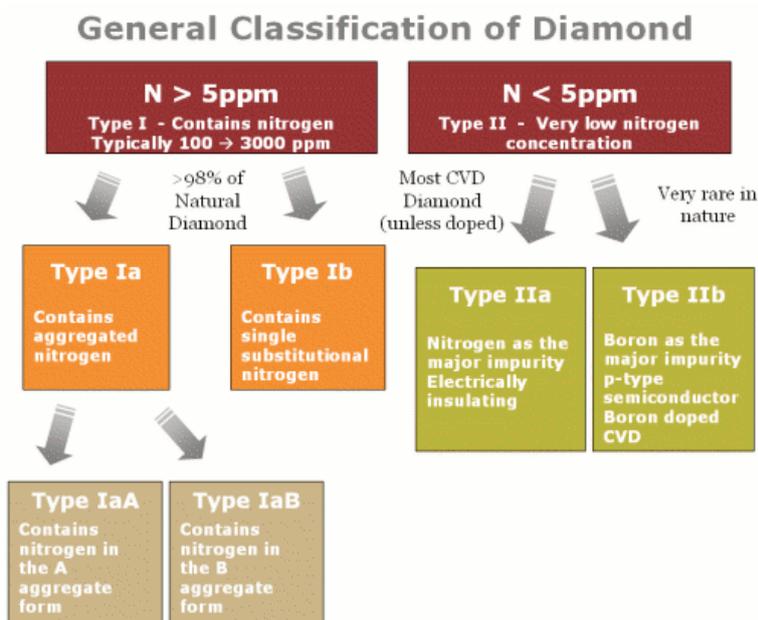


FIGURE 1.16 – Classification du diamant naturel et de synthèse [118]

1.5.4.2 Propriétés opto-électroniques

Le diamant possède des propriétés optiques exceptionnelles dont les principales sont résumées dans le tableau 1.4.

Propriété	Valeur
Transmission	225 nm jusqu'au lointain IR, mais absorption résiduelle à $\approx 10 \mu\text{m}$
Indice de réfraction	2.41 à 500 nm, 2.38 à $10 \mu\text{m}$
Coefficient d'absorption	$< 0.10 \text{ cm}^{-1}$ à $10 \mu\text{m}$
Bande interdite	5.45 eV
constante diélectrique	5.7

TABLE 1.4 – Propriétés optiques d'un diamant CVD monocristallin

Transparence

Le diamant de type II est transparent sur une large gamme de longueurs d'onde allant de l'ultra-violet (environ 200 nm) jusqu'au lointain infrarouge (centaines de microns). Cette transparence extrême trouve son origine dans la nature des liaisons électroniques : les électrons ne pouvant passer d'un atome à l'autre, les rayonnements incidents ne sont absorbés par aucun obstacle. Seule une courte bande d'absorption existe résultant de l'absorption de phonons entre 2.5 et 6.5 μm (0.2 - 0.5 eV). Cette propriété fait du matériau diamant un candidat idéal pour des applications optiques multispectrales. Une comparaison des domaines de transmission des différents matériaux généralement utilisés en optiques est présentée figure 1.17.

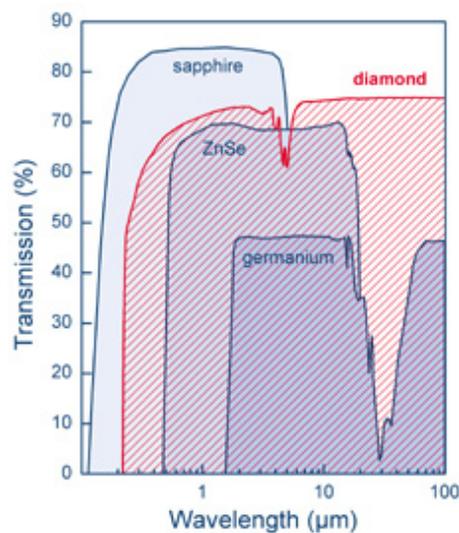


FIGURE 1.17 – Comparaison des domaines de transmission du diamant et de quelques autres matériaux utilisés en opto-électronique (saphire, germanium et sélénure de zinc) [119]

Par ailleurs, la large bande interdite indirecte du diamant empêche la génération

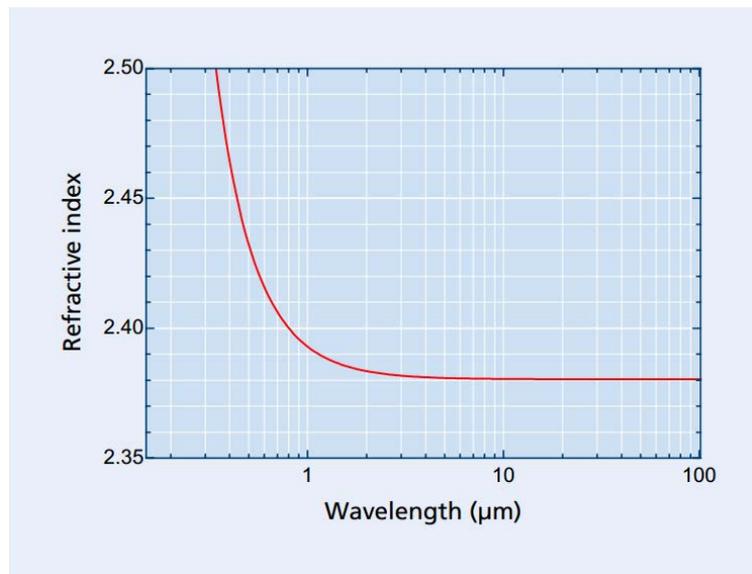


FIGURE 1.18 – Évolution spectrale de l'indice de réfraction du diamant [122]

de porteurs libres aux températures élevées. De ce fait, le diamant reste transparent même pour les hautes températures et hautes intensités de radiation. Un exemple d'application est la mise en place du projet XFEL [120] ayant pour objectif la réalisation d'un laser X sur la base d'une optique en diamant à prismes capable de supporter d'énormes charges radiatives d'une impulsion X superpuissante (impulsions de l'ordre de 100 fs).

Indice de réfraction

Des UV au lointain IR, le diamant présente un indice allant de 2.67 à 2.38. Cet indice, quoique plus faible que celui des autres semi-conducteurs de colonne IV, est beaucoup plus élevé que celui de l'eau, du verre et des différents polymères ce qui permet d'envisager des circuits photoniques compacts à base de diamant fonctionnant dans ces différents environnements. L'évolution spectrale de l'indice de réfraction du diamant (*cf* figure 1.18) est donnée selon la formule de Sellmeier [121], où x représente la longueur d'onde exprimée en nanomètres.

$$n = \sqrt{\frac{0.3306x^2}{x^2 - 175^2} + \frac{4.3356x^2}{x^2 - 106^2} + 1} \quad (1.12)$$

Centres colorés du diamant

Un avantage crucial du matériau diamant pour la photonique est l'existence de centres colorés qui émettent dans le visible. Bien que considéré comme étant transparent, la présence d'impuretés dans la matrice de diamant peut cependant engendrer

l'apparition de niveaux accepteurs (ou donneurs) dans la bande interdite électrique, qui peuvent piéger un électron (ou un trou) à proximité de ce défaut. Ainsi, l'existence d'un électron confiné conduit à l'apparition d'une structure électronique optiquement active, à l'instar de ce qui est observé pour les boîtes quantiques semi-conductrices.

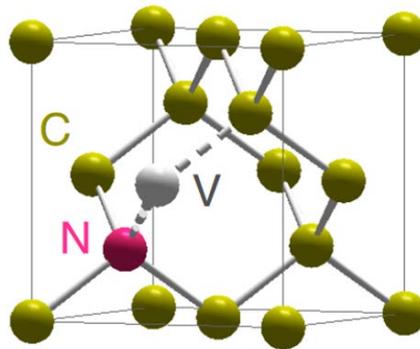


FIGURE 1.19 – Représentation d'un centre N-V dans la maille diamant

À ce jour, plusieurs centaines de centres colorés ont été identifiés dans le diamant, avec des longueurs d'onde d'absorption et d'émission de la lumière allant de l'ultraviolet au proche infrarouge, en fonction des impuretés structurales mises en jeu [123]. Ces centres colorés ont l'avantage, contrairement aux autres émetteurs de lumière comme les molécules de colorant, d'avoir une émission temporelle stable. Un des centres colorés du diamant les plus étudiés est le centre NV. Il correspond à l'association d'un atome interstitiel d'azote (N) avec une lacune (V) dans un site adjacent de la matrice cristalline de diamant, comme représenté sur la figure 1.19. Il peut avoir plusieurs états de charge possibles : $N-V^{\circ}$ qui laisse trois liaisons insaturées [124] et donne une raie à zéro phonon à 575 nm, et $N-V^{-}$ qui ne laisse que deux liaisons insaturées et qui donne une raie à 637 nm (*cf* figure 1.20). Ces deux absorptions présentent une structure vibronique dans le visible, faible pour 575 nm et forte pour 637 nm donnant une couleur rose.

Les centres colorés sont issus des impuretés qui existent toujours dans le matériau produit même lorsqu'aucun dopage n'a été effectué. L'excitation de ce centre par un laser ayant une longueur d'onde dans le vert (généralement à 532 nm) va induire une émission dans le rouge avec un rendement proche de 1 et sont parfaitement photostables à température ambiante [126]. Ces centres NV peuvent être utilisés pour différentes applications, comme notamment la réalisation de sources de photons uniques à température ambiante. Autrement dit, lorsqu'un centre coloré NV unique est excité par des impulsions laser courtes et intenses, celui-ci n'émet qu'un seul et unique photon à la fois. Nous y reviendrons dans le paragraphe suivant.

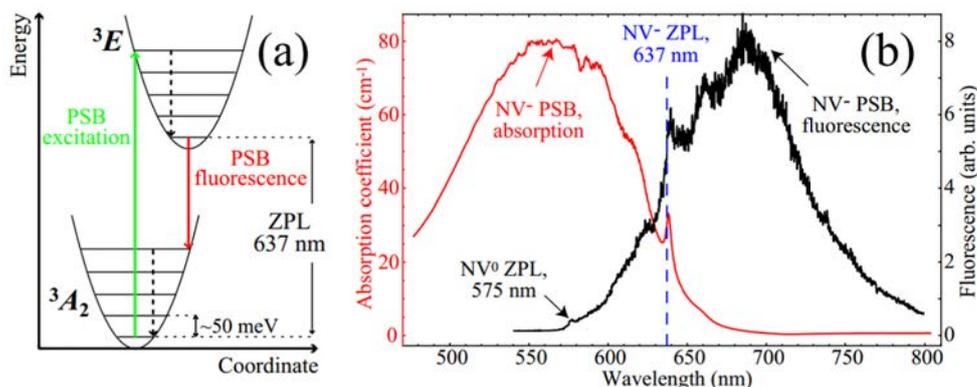


FIGURE 1.20 – (a) Illustration schématique du principe de Franck-Condon pour l’excitation et la fluorescence de la transition principale optique : $^3A_2 \leftrightarrow ^3E$. La décroissance non-radiative est représentée en pointillés. (b) Spectres d’absorption optique et de fluorescence (excitation à 532nm) à température ambiante d’un diamant HPHT à centres NV⁻ dont la concentration vaut environ 15 ppm. PSB : Phonon SideBand ; ZPL : Zero-Phonon Line [125]

1.5.4.3 Utilisation du diamant en photonique

De part ses excellentes propriétés optiques, de plus en plus de groupes de recherche s’intéressent aux potentialités qu’offre le diamant en photonique, notamment du fait de son indice de réfraction élevé, son grand gap et sa transparence. L’objectif est ici d’identifier quelques structures photoniques, simulées et/ou fabriquées, pour lesquelles le diamant a été choisi comme matériau et présenter quelques applications pour lesquelles il est utilisé.

Structures photoniques couplées aux centres NV

Les centres NV peuvent constituer des briques de base pour le traitement quantique de l’information [127]. La littérature recense plusieurs géométries de structures ayant été optimisées et couplées à des centres NV pour exalter leurs propriétés de photoluminescence par exemple. Des lentilles solides à immersion, comme celles représentées sur la figure 1.21a, ont été utilisées de façon à guider la photoluminescence du centre NV. De même, des piliers en diamant ont permis de gagner un ordre de grandeur sur l’efficacité de collection de la photoluminescence des centres NV [128]. Les cristaux photoniques en diamant ont également été utilisés pour exalter la photoluminescence des centres NV par effet Purcell [129, 130]. Un exemple de cristal photonique en diamant est présenté sur la figure 1.21b.

De nombreuses autres structures photoniques de taille micrométrique ont été réalisées en diamant pour la réalisation de sources de photons uniques à température ambiante. Un intérêt a notamment été porté aux résonateurs en anneaux en diamant

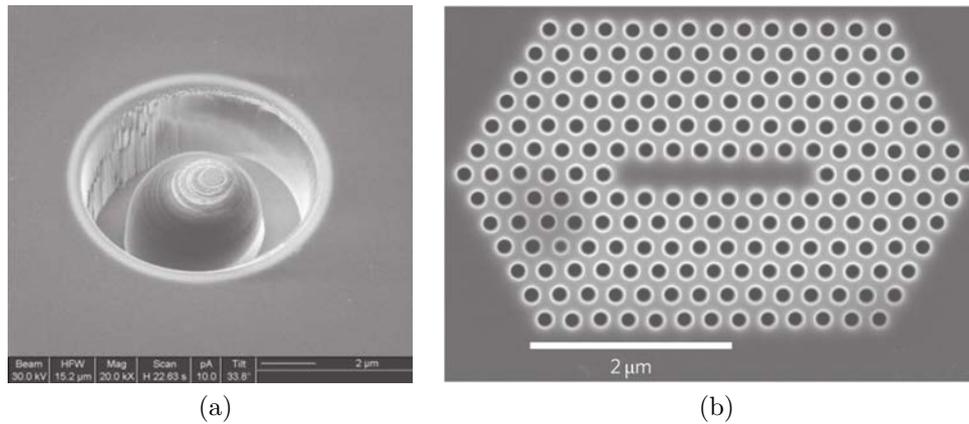


FIGURE 1.21 – (a) Lentille solide à immersion fabriquée dans du diamant monocristallin [131] - (b) Cristal photonique en diamant permettant d'exalter le signal de photoluminescence du centre NV par effet Purcell [132]

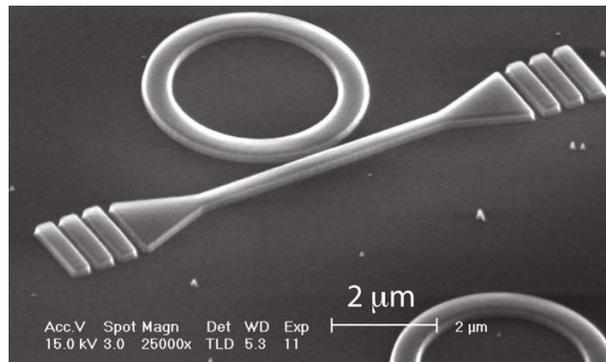


FIGURE 1.22 – Résonateur en anneau fabriqué en diamant monocristallin [133].

monocristallin, comme représenté sur la figure 1.22, ou aux nanofils [128].

Enfin, les propriétés des centres NV peuvent aussi être exploitées dans les nanodiamants pour la réalisation de magnétomètres [134] ou pour le traçage de cellules *in vivo* par fluorescence [135].

État de l'art des cristaux photoniques en diamant

Très peu d'équipes travaillent sur la réalisation de structures photoniques en diamant pour des applications de détection biologique, et à ce jour aucune, à notre connaissance, n'a réalisé de cristaux photoniques en diamant pour cette finalité là. Cependant, les recherches menées depuis quelques années sur les dessins de cavités pour l'amélioration des facteurs de qualité montrent le fort potentiel de l'utilisation du diamant pour la réalisation de cristaux photoniques [136].

En 2006, Tomljenovic *et al* ont effectué la simulation de cavités à CPh 2D en diamant afin d'en évaluer les modes propres et déterminer les facteurs de qualité associés.

D'après leurs calculs, des Q théoriques de 3×10^4 pour un volume modal de V de $1.02 (\lambda / n)^3$ peuvent être obtenus pour des cristaux photoniques réalisés dans du diamant, contre 20 fois plus dans du silicium [137]. Des valeurs similaires ont été obtenues par Kreuzer *et al* [138]. Trois ans plus tard, en changeant la géométrie utilisée, les premiers auteurs ont obtenus des Q atteignant 3×10^7 [139]. Plus tard, Riedrich-Moeller *et al* ont développé un modèle permettant d'étudier l'influence de l'absorption du diamant sur la valeur des facteurs de qualité [140].

D'un point de vue de la fabrication, la réalisation de cavités à CPh en diamant est assez récente et vise davantage des applications de photonique quantique. Des cavités à CPh en diamant monocristallin à une dimension [132, 141] et deux dimensions ont été réalisées [132, 142, 129, 143]. Les cavités sont réalisées par sonde ionique focalisée (Focused Ion Beam, ou FIB) [141, 131]. Des facteurs de qualité expérimentaux jusqu'à 10000 ont pu être mesurés avec ces cavités [144].

Bien que des équipes aient considéré relativement tôt la possibilité d'utiliser des films polycristallins pour la réalisation de cavités à CPh [145, 146], moins d'intérêt est porté à ce matériau dans la mesure où la rugosité de surface et la présence de joints de grains limitent les performances optiques des structures. De plus ce type de diamant a tendance à luminescer, ce qui limite son intérêt pour certaines applications comme la réalisation de sources de photons uniques. Des facteurs de qualité de quelques centaines sont reportés en diamant polycristallin. Toutefois, en 2011, l'équipe de l'IEF montre qu'il est possible d'atteindre des facteurs de qualité de 2800 avec des cavités à CPh 2D dans du diamant polycristallin.

1.6 Problématique et objectifs de la thèse

Intérêt du diamant pour le développement de capteurs à cristaux photoniques

Au travers de ce premier chapitre, nous avons commencé par montrer le fort potentiel des principales technologies de capteurs optiques label-free. Plus particulièrement, l'utilisation des cristaux photoniques en tant que capteurs constitue un domaine de recherche qui semble être très prometteur. Les formidables progrès réalisés ces dernières décennies en photonique ont notamment été rendus possibles par les progrès des procédés technologiques sur silicium. Cependant aujourd'hui, certaines contraintes liées à la chimie de surface du silicium, comme celles précédemment mentionnées, au développement de capteurs biologiques ouvrent la voie au développement de nouvelles technologies, notamment basées sur l'utilisation des matériaux biocompatibles. En cela

1.6. Problématique et objectifs de la thèse

le diamant présente des propriétés très prometteuses ; il constitue un candidat idéal à la fois pour la réalisation de structures photoniques et le développement de biocapteurs. Les surfaces du diamant peuvent être fonctionnalisées notamment par liaison covalente, pour fabriquer des interfaces biologiques extrêmement stables et sélectives, une propriété qui est particulièrement souhaitable pour la réalisation de biocapteurs.

Dans cette thèse, nous proposons donc d'utiliser le diamant pour la réalisation de guides d'ondes à cristaux photoniques pour le développement de biocapteurs innovants à lecture optique. L'indice de réfraction élevé du diamant permet d'envisager la canalisation d'une onde optique dans le volume d'un guide d'onde où la propagation sera modifiée en fonction de la présence de sites récepteurs sur sa surface. À partir de structures de taille micrométrique capables de guider la lumière que sont les CPh, il s'agira d'explorer la possibilité d'utiliser cette approche, fortement interdisciplinaire, pour le développement de nouveaux types de bio-détecteurs fonctionnant en temps réel et sans marquage préalable des molécules détectées. Le diamant étant un matériau optiquement transparent, tous ces processus d'hybridation-dénaturation peuvent être étudiés depuis le support, par couplage optique. Ainsi, cette thèse vise à démontrer l'efficacité de telles nanostructures en diamant fonctionnalisées pour permettre la détection optique de molécules spécifiques, ou en d'autres termes, développer et de caractériser les différentes briques technologiques nécessaires à la conception d'un biocapteur à cristaux photoniques en diamant.

Ainsi, un ensemble de modélisations et simulations numériques permettra de préciser les paramètres géométriques pour que ces structures soient le plus sensibles à leur environnement de surface. Un travail de développement des procédés de microfabrication en salle blanche permettra ensuite de réaliser les CPh précédemment modélisés. La réponse optique des CPh sera étudiée afin d'évaluer les performances des structures réalisées. En parallèle, un travail concernera le choix et la mise en place de voies de greffage sur la surface des CPh en diamant pour l'accroche de fonctions sondes permettant de cibler des objets biologiques. Des essais de détection seront finalement menés en vue de la réalisation d'un capteur biochimique.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'appuient sur l'expertise du LCD pour la réalisation de films en diamant et leur fonctionnalisation biochimique, ainsi que sur l'expérience de l'IEF en matière de simulation et de fabrication de nanostructures optiques.

Jusqu'à ce jour, la littérature ne recense pas l'utilisation de cristaux photoniques en diamant pour des applications de détection, et montre en cela tout l'intérêt de ces travaux. Une des motivations du point de vue de la physique est que les applications à

la biologie requièrent le développement de nouvelles géométries de guides et cavités qui doivent tenir compte de l'indice optique du diamant qui est plus faible que celui des semi-conducteurs usuels comme le silicium. Par ailleurs, l'utilisation du diamant polycristallin est nouvelle et la maîtrise des procédés de fabrication de structures de taille nanométrique peut s'avérer être un atout pour son application à d'autres domaines.

De ce fait, la réalisation de telles structures ne s'inscrit pas seulement dans le domaine de la détection. Elle ouvre la voie à la nanophotonique sur diamant polycristallin ou monocristallin en rendant possible la fabrication de puces optiques intégrant des éléments passifs et actifs comme des guides, des coupleurs, des résonateurs, des sources de lumières et des détecteurs. Le développement et la maîtrise de la technologie diamant pour la réalisation de nano-cavités permettrait, entre autre, de réaliser des sources de photons uniques via l'exploitation des centres NV [128, 147] ou des résonateurs opto-mécaniques originaux [148] par exemple.

Chapitre 2

Architecture des cristaux photoniques en diamant orientés détection

2.1 Introduction

Dans la première partie de ce manuscrit, le principe général du fonctionnement d'un capteur à cristaux photoniques a été présenté. La possibilité d'obtenir des cavités résonantes dans des cristaux photoniques permettant la détection d'espèces biochimiques a été évoquée, sans s'attacher à donner tous les éléments régissant le fonctionnement de telles structures. Étant donné le caractère innovant de la réalisation de cristaux photoniques en diamant destinés à des applications de détection, leur conception nécessite une bonne compréhension des mécanismes à l'origine du comportement de la lumière et l'influence des paramètres de la géométrie du CPh.

Bien que plusieurs géométries de structures photoniques existent dans littérature pour la fabrication de transducteurs, le choix de limiter l'étude aux cristaux photoniques a été fait. Ces structures permettent, entre autre, de combiner de forts facteurs de qualité et de faibles volumes modaux, contrairement aux autres structures optiques. Notamment, les recherches menées sur les dessins de cavités pour l'amélioration des facteurs de qualité et des volumes modaux montrent le fort potentiel de ces structures pour des applications de détection mais aussi pour d'autres applications comme l'optique quantique. Cependant, le sujet des cristaux photoniques en diamant est relativement nouveau, et, lors du démarrage de ces travaux de thèse, il existait peu de simulations sur les matériaux d'indice de réfraction intermédiaire à celui des polymères et des semi-conducteurs sur lesquelles nous pouvions nous appuyer. Un choix judicieux a donc consisté à sélectionner une architecture simple déjà bien étudiée. Cependant, la

géométrie du CPh doit aussi pouvoir répondre à certaines exigences pour la détection de molécules, comme permettre l'obtention de facteurs de qualité élevés afin d'avoir des limites de détection faibles, mais aussi une forte interaction lumière-matière ou plus précisément lumière-analyte pour une sensibilité élevée.

Ainsi, ce chapitre vise à présenter la démarche entreprise et les notions associées justifiant l'architecture des cavités à cristaux photoniques qui ont été utilisées. Le choix de travailler avec des cristaux photoniques bidimensionnels membranaires dessinés pour fonctionner à des longueurs d'onde dans l'infrarouge sera justifié. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux cristaux photoniques à fente, briques de base des plateformes photoniques étudiées, et les dimensions adéquates de telles structures seront déterminées.

2.2 Propriété de propagation de la lumière dans les cristaux photoniques

Les propriétés des cristaux photoniques sont principalement gouvernées par l'existence d'une bande de fréquences pour lesquelles la lumière ne peut pas se propager : la bande interdite photonique. En dehors de celle-ci, il existe des fréquences pour lesquelles la propagation des photons est autorisée. On parle d'états permis, ou de bandes permises. Les diagrammes de bandes sont riches d'informations pour la conception des cristaux photoniques. Ils permettent de connaître les propriétés de dispersion des modes de propagation permis de la lumière, et aussi d'avoir accès aux valeurs des plages de fréquences présentant une densité de modes photoniques nulle. Par conséquent, les diagrammes de bandes sont utiles pour définir la géométrie et les paramètres les plus adaptés au développement de CPh en diamant pour la détection.

Notions de structure de bandes

Le comportement de la lumière dans un cristal photonique est régi par les équations de Maxwell. Ceci étant, considérons un milieu diélectrique périodique, linéaire, isotrope, sans charges ni courants, de permittivité relative périodique $\epsilon_r(\vec{r})$, non magnétique (c'est à dire $\mu_r(\vec{r}) = 1$) et sans pertes. Les équations de Maxwell se réduisent alors aux équations suivantes :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_r(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t)) = 0 \quad (2.2)$$

2.2. Propriété de propagation de la lumière dans les cristaux photoniques

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\vec{r}) \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.4)$$

où $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{H}(\vec{r}, t)$ représentent respectivement le champ électrique et le champ magnétique, ε_0 et μ_0 la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du vide, \vec{r} la dépendance spatiale et t la dépendance temporelle. Après simplification des équations, on montre que les champs $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{H}(\vec{r}, t)$ sont solutions de :

$$\vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\varepsilon_r(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) \right) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{\varepsilon_r(\vec{r})} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t)) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (2.6)$$

où $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$.

Les champs $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{H}(\vec{r}, t)$ étant reliés entre eux, la résolution d'une seule de ces équations suffit. En recherchant des solutions sous formes de champs harmoniques $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{j\omega t}$ et $\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}) e^{j\omega t}$, la résolution du problème se réduit aux équations aux valeurs propres suivantes :

$$\vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\varepsilon_r(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (2.7)$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r})) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \varepsilon_r(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}) \quad (2.8)$$

Étant donnée la périodicité de $\varepsilon_r(\vec{r})$, le théorème de Floquet-Bloch appliqué à l'équation 2.7 nous permet d'obtenir des solutions de la forme :

$$\vec{H}_k(\vec{r}) = \vec{u}_{n,k}(\vec{r}) \cdot e^{j\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.9)$$

où \vec{k} est un vecteur de la première zone de Brillouin et où les fonctions $\vec{u}_{n,k}(\vec{r})$ ont la même périodicité que $\varepsilon_r(\vec{r})$. Elles sont solutions de l'équation :

$$(\vec{\nabla} + j\vec{k}) \times \left(\frac{1}{\varepsilon_r(\vec{r})} (\vec{\nabla} + j\vec{k}) \times \vec{u}_{n,k}(\vec{r}) \right) = \left(\frac{\omega_n(\vec{k})}{c} \right)^2 \vec{u}_{n,k}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

avec $\frac{\omega_n(\vec{k})}{c}$ comme valeurs propres. Les fonctions $\vec{u}_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ sont appelés modes de Bloch et ont les mêmes propriétés de périodicité que la maille cristalline du cristal photonique. La résolution de l'équation 2.10 permet ainsi de déterminer l'ensemble discret des $\omega_n(\vec{k})$, fonctions du vecteur \vec{k} , discriminés par un indice de bande entier n . Le diagramme de bande du cristal photonique n'est autre que la représentation des courbes de dispersion $\omega_n(\vec{k})$ des fréquences propres de chaque mode en fonction des vecteurs d'onde pour chaque n . Il est possible de restreindre l'étude des états propres à la première zone de Brillouin étant donné le fait qu'une translation d'une période a laisse invariant le cristal [31].

2.3 Conception de plateformes à cristaux photoniques en diamant polycristallin

2.3.1 Critères de sélection

Dans le but du développement d'une plateforme à cristaux photoniques en diamant dont l'application principale sera la détection d'espèces biochimiques, un certain nombre de choix concernant l'architecture adoptée doit être fait afin de s'assurer de la faisabilité de ces travaux. Il faudra s'assurer que la qualité des CPh fabriqués est suffisante et que ses propriétés permettent d'envisager leur utilisation pour la détection. La démarche entreprise pour le choix de la géométrie des CPh s'est fondée selon un certain nombre de critères de base.

1. D'un point de vue technologique, l'architecture choisie doit être adaptée aux technologies silicium existantes et compatibles avec les substrats de diamant polycristallin grandes surfaces dont nous disposons.
2. En parallèle, celle-ci doit rendre possible la création d'un défaut de façon reproductible dans le cristal photonique pour la réalisation des cavités qui assureront des volumes de détection les plus petits possibles.
3. D'un point de vue du matériau, il faut s'assurer de l'existence d'une bande interdite photonique suffisamment large : celle-ci n'existe que pour des contrastes d'indice suffisamment élevés entre le matériau du cristal photonique et le milieu environnant. Dans un premier temps nous travaillerons dans l'air ($n_{\text{air}}=1$), mais à terme le développement d'un biocapteur suppose que l'on puisse travailler dans des solvants comme l'eau ($n_{\text{eau}}=1.33$).
4. Concernant le choix de la géométrie de la cavité, il y a tout intérêt à choisir un dessin de micro-cavité qui ne soit pas trop exotique afin de pouvoir compa-

2.3. Conception de plateformes à cristaux photoniques en diamant polycristallin

rer les structures obtenues à celles déjà étudiées dans la littérature sur d'autres matériaux. Cependant, cette géométrie doit être compatible avec l'application de détection visée : idéalement, les cavités auront de forts facteurs de qualité et permettront une interaction lumière-matière optimale.

Si ces conditions sont réunies, alors il sera possible d'avoir un aperçu global des propriétés des structures photoniques réalisées dans le matériau diamant et pouvoir les comparer à d'autres types de dispositifs similaires notamment d'un point de vue performances optiques en tant que capteur d'indice, mais aussi en termes de qualité de fabrication (reproductibilité et fiabilité).

2.3.2 Choix d'une structure bidimensionnelle

Nous avons mentionné que les cristaux photoniques 3D permettent idéalement de confiner la lumière dans les trois directions de l'espace du fait de leur bande interdite complète. Cependant, les diverses techniques de fabrication des cristaux photoniques 3D souffrent encore d'une mise en œuvre laborieuse et délicate, et certaines d'entre elles ne permettent pas l'insertion déterministe de défauts. Bien que les progrès enregistrés soient remarquables, nous avons vu au chapitre précédent que les technologies de fabrication de ces structures n'ont pas encore atteint la maturité, la stabilité et les performances suffisantes pour envisager de considérer ce choix pour nos plateformes, d'autant plus lorsque le matériau considéré est le diamant. D'ailleurs à ce jour, aucun CPh 3D n'a encore été réalisé dans du diamant, bien que des techniques d'auto-organisation à partir de nanodiamants encapsulés dans une matrice polymère, comme celles que nous avons développées au LCD, laissent envisager la possibilité de réaliser des opales à partir d'empilement de ces sphères [149].

Les cristaux photoniques 1D et 2D sont, quant à eux, nettement plus simples à réaliser et ce, de façon reproductible. Cependant, les CPh unidimensionnels sont d'un intérêt plus limité que les CPh 2D du point de vue du contrôle de la lumière. En revanche, les CPh 2D peuvent présenter une bande interdite photonique pour toutes les directions de propagation situées dans le plan de périodicité et permettent donc *a priori* un meilleur contrôle spatial des photons dans ce plan. De ce fait, ces derniers offrant une plus grande souplesse en terme de confinement optique, le choix s'est orienté sur les cristaux photoniques bidimensionnels.

2.3.3 Géométrie et propriétés associées

2.3.3.1 Réseau hexagonal de trous

Dans le cas d'un CPh 2D, l'indice optique présente une périodicité bidimensionnelle en x et y et toutes les directions de propagation du champ électromagnétique doivent être considérées dans ce plan de structuration. Si les plans $z = \text{constante}$ sont plans de symétrie de la structure, on définit deux polarisations de la lumière « transverse-electric » (TE) et « transverse-magnetic » (TM) comme représentées figure 2.1. Dans ces plans là, les modes TE ont leur vecteur \vec{H} normal au plan (x,y) , et leur vecteur \vec{E} est dans le plan (x,y) . Les modes TM ont des symétries opposées. Tant que la structure reste parfaitement symétrique par rapport à ces plans, le couplage entre les modes TE et TM est alors nul.

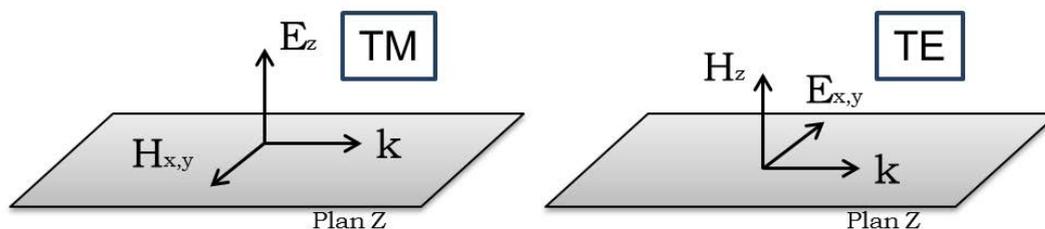


FIGURE 2.1 – Représentation des polarisations TE et TM pour les cristaux photoniques bidimensionnels constitués de trous selon l'axe z

Il existe plusieurs types de motifs élémentaires pour la réalisation d'une structure bidimensionnelle, comme les réseaux de trous ou de micropiliers. Ceux-ci peuvent être agencés selon différentes formes de mailles, les réseaux carrés et triangulaires étant les plus étudiés. Parmi les géométries simples à considérer pour la réalisation de cristaux photoniques 2D, une matrice de trous d'air à maille triangulaire dans un matériau diélectrique, comme représentée figure 2.2, est la géométrie standard qui permet d'obtenir une large bande interdite dans la polarisation TE. Par ailleurs, il est plus facile, d'un point de vue technologique, de venir graver des trous dans une membrane plutôt que de construire des micropiliers par exemple. Un réseau de trous gravés dans le diamant selon une géométrie triangulaire a été utilisé dans la suite de ce travail.

La figure 2.3 présente le résultat d'une simulation de la structure de bande pour la polarisation TE d'un cristal photonique 2D qui serait constitué de trous infinis dans une matrice en diamant arrangés selon une maille triangulaire dans l'air. Les relations de dispersion sont représentées pour les vecteurs d'ondes décrivant la première zone de Brillouin (*cf* figure 2.2*b*). Du fait qu'il s'agit d'un modèle 2D, un indice effectif de 2.04 a été utilisé. Il correspond à l'indice du mode guidé équivalent dans une membrane de

2.3. Conception de plateformes à cristaux photoniques en diamant polycristallin

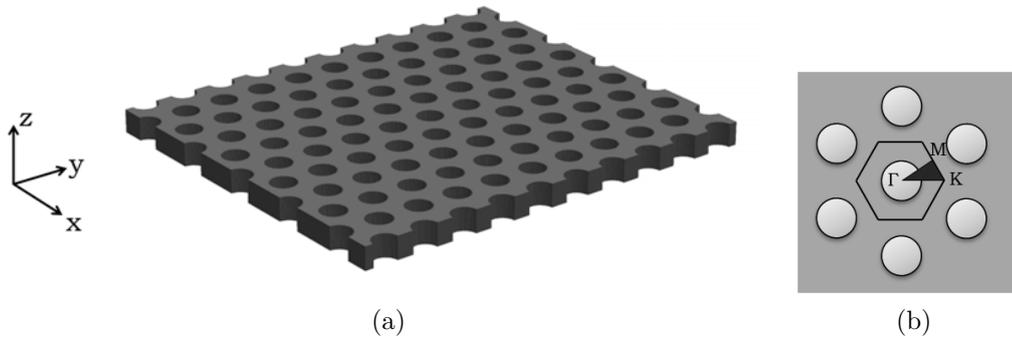


FIGURE 2.2 – Cristal photonique bidimensionnel composé de trous cylindriques d’air dans un substrat de diélectrique (a) Représentation d’un cristal photonique gravé dans une membrane de diélectrique d’épaisseur h . (b) Vue de dessus de la matrice de trous à maille triangulaire dont le paramètre de maille vaut a , et représentation de la première zone de Brillouin de la structure définie par les points Γ , M et K.

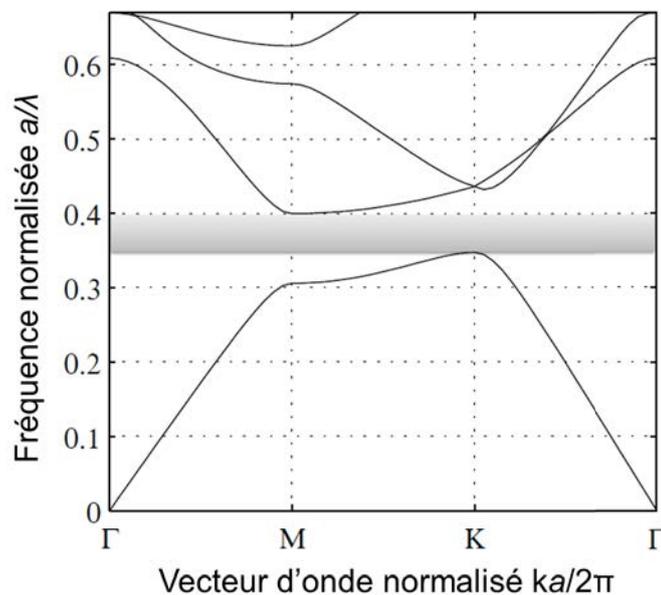


FIGURE 2.3 – Diagramme de bande d’un cristal photonique diamant bidimensionnel constitué d’un réseau de trous d’air de taille infinie dans une matrice de diamant. Le diamètre des trous vaut $0.3a$. La zone grisée représente la bande interdite du CPh. Ce calcul a été réalisé à l’aide du logiciel MPB. L’indice effectif utilisé est de 2.04.

diamant. Le diagramme a été calculé à l'aide de la méthode des ondes planes qui sera décrite dans le paragraphe 2.5.1. Il démontre l'existence d'une bande interdite uniquement sur une plage de fréquences allant typiquement d'environ $a/\lambda=0.35$ à $a/\lambda=0.42$. Les bandes en polarisation TM n'ont pas été représentées car aucune bande interdite n'apparaît pour les cristaux considérés. En effet, les bandes interdites TE s'ouvrent généralement pour des zones de forts indices connectées, tandis que l'ouverture de bandes TM est plutôt favorisée par des zones de forts indices isolées comme des piliers diélectriques dans l'air [31].

2.3.3.2 Cristaux photoniques 2D membranaires

Si le réseau de trous permet un confinement de la lumière dans un plan horizontal, la structuration de cristaux photoniques 2D dans une hétérostructure d'indice assure quant à elle un confinement vertical permettant d'obtenir des propriétés s'approchant de celles des CPh 3D. Elle consiste en une membrane de diélectrique d'indice élevé, dans notre cas il s'agit du diamant, entourée de deux autres couches d'indice plus faible, comme l'air par exemple (*cf* figure 2.4). Une configuration de guide d'onde planaire est établie du fait du fort contraste d'indice existant entre la membrane diélectrique et l'air. Cette configuration offre de nombreux avantages. D'une part, les contraintes technologiques de fabrication sont moins importantes que dans le cas de CPh 2D quasi-infinis, puisque l'épaisseur du matériau à graver devient très faible. D'autre part, le champ reste fortement localisé à l'intérieur de la membrane, ce qui assure une interaction lumière-matière importante indispensable lorsqu'on souhaite coupler le cristal à un émetteur comme un centre NV. Cependant, la partie évanescente du champ va s'étendre dans la couche supérieure de confinement et permettre une interaction localisée avec l'extérieur à l'interface, une propriété indispensable pour la réalisation de biocapteurs optiques.

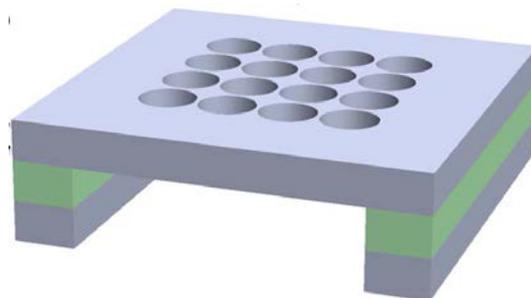


FIGURE 2.4 – Représentation schématique d'un cristal photonique membranaire, ici de maille carré, obtenu par dissolution de la couche sacrificielle à partir des trous constituant le motif [150]

L'idée de graver un cristal photonique dans une mince membrane suspendue a été

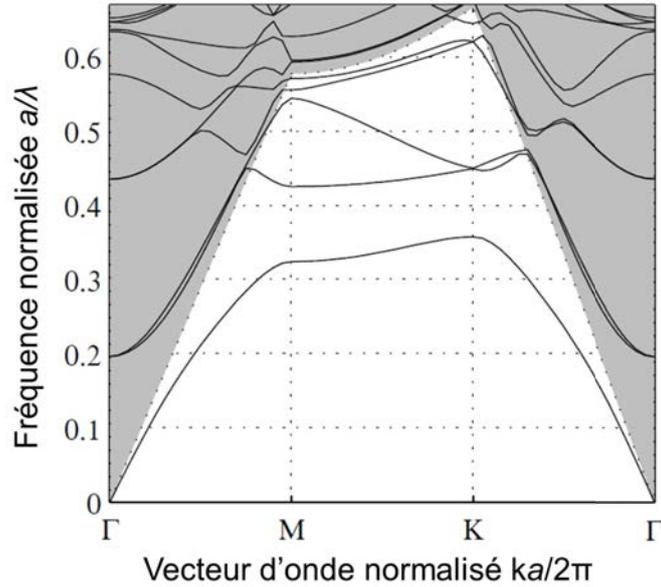


FIGURE 2.5 – Diagramme de bandes d'un cristal photonique membranaire à maille triangulaire pour des \vec{k}_{\parallel} variant le long des bords de la zone irréductible de la zone de Brillouin. Le paramètre de maille vaut $a = 400$ nm. Les trous d'air perforent entièrement la membrane selon la direction z et ont un rayon de $0.3a$. Le diamant constitue le milieu d'indice fort 2.4 tandis que l'air est le milieu d'indice faible. Le calcul a été réalisé au moyen d'une décomposition en ondes planes tridimensionnelle. Le cône de lumière est représenté en gris.

introduite vers 1994 [151, 152, 153]. Bien que le fait de la suspendre fragilise la structure finale, il s'agit de l'approche la plus utilisée actuellement pour la réalisation de composants pour l'optique intégrée. Les membranes suspendues sont de loin les plus étudiées dans la littérature car elles constituent un modèle pertinent à l'étude des propriétés optiques des structures photoniques, notamment car elles permettent de minimiser les pertes au maximum, comme cela sera expliqué au paragraphe suivant. Toutes ces considérations font des cristaux photoniques 2D membranaires une configuration idéale pour étudier leurs performances pour des applications de détection.

2.3.4 Pertes Optiques

2.3.4.1 Notion de cône de lumière

Dans la mesure où la constante diélectrique n'est plus constante dans la direction verticale, la configuration planaire modifie les propriétés de propagation du CPh : il faut donc également considérer l'extension du champ hors du plan du fait de l'épaisseur finie de la membrane. L'ajout de cette structuration verticale du cristal photonique a des conséquences sur le diagramme de dispersion (*cf* figure 2.5).

En effet, loin de la membrane de diamant, les modes non confinés se comportent comme des ondes planes et obéissent donc à la relation de dispersion :

$$\omega = \frac{c}{n_{air}} |\vec{k}| = \frac{c}{n_{air}} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

Cela signifie que étant donnée la composante du vecteur d'onde parallèle au plan de la membrane $\vec{k}_{||} = \vec{k}_x + \vec{k}_y$, on peut trouver une infinité de modes (en fait un continuum) dont les pulsations sont supérieures à $\omega_{cone} = \frac{c}{n_{air}} \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$, le vecteur \vec{k}_z pouvant prendre n'importe quelle valeur réelle. Ainsi, tous les modes dont les pulsations sont supérieures à ω_{cone} peuvent se propager hors de la membrane car la composante k_z est réelle. C'est ce qu'on appelle le cône de lumière. Ce cône représente le continuum de modes radiatifs qui ne sont pas confinés dans la membrane. Ces modes non-confinés sont délocalisés infiniment dans l'air et présentent donc des pertes lors de leur propagation dans le CPh.

Au contraire, hors de la membrane, les modes dont la pulsation est inférieure à ω_{cone} , $\omega < \omega_{cone}$, ont une composante k_z^2 inférieure à zéro ce qui implique que k_z est imaginaire. Cela signifie que ces modes sont confinés verticalement au centre de la membrane et ont un profil évanescent dans l'air : ils se propagent (théoriquement) sans pertes dans le cristal.

2.3.4.2 Pertes extrinsèques au cristal photonique

Fabrication

En pratique, des pertes extrinsèques s'ajoutent aussi aux pertes intrinsèques explicitées précédemment. Celles-ci sont principalement liées aux imperfections de fabrication, notamment dans la réalisation des trous. Les ruptures de périodicité ou de symétrie autorisent en fait aussi bien des couplages avec des modes dans le plan du cristal qu'avec des modes du cône de lumière. Les fluctuations dans la position et le diamètre des trous, ainsi que les dommages infligés au matériau ou à sa surface lors de la fabrication, comme par exemple ceux qui sont liés au bombardement ionique lors des gravures, sont d'autres sources de pertes potentielles. Des travaux, comme ceux menés par Garcia *et al* [154] ou encore Topolancik *et al* [155], visent à étudier les pertes optiques en amplifiant volontairement les défauts liés à la fabrication. Ces derniers ont notamment observé un couplage avec les modes de polarisation TM qui ne sont pas confinés par la bande interdite, principalement dû à une rupture de la symétrie selon le plan ($z = 0$).

Cas particulier du diamant polycristallin

Ces aspects de fabrication peuvent s'avérer particulièrement problématiques pour les CPh en diamant polycristallin du fait de la croissance non homogène des grains selon la direction verticale. La variation de la taille des grains qui en résulte rompt alors la symétrie dans le plan ($z=0$). Outre ces défauts, le diamant polycristallin possède des joints de grains à l'origine de diffusion et d'absorption qui peuvent augmenter les pertes de propagation et ainsi limiter la valeur des facteurs de qualité des cavités. De plus, à cause des états de surface au niveau des joints de grain, le diamant absorbe dans le visible. Cependant, il a été montré que des résonateurs en anneaux en silicium polycristallin pouvaient avoir des facteurs de qualité de plusieurs dizaines de milliers malgré la diffusion et l'absorption [156, 157]. On peut donc espérer des facteurs de qualité au moins aussi grands, si ce n'est plus, compte tenu du fait que l'indice du diamant est plus faible que celui du silicium.

2.3.5 Domaine de caractérisation et dimensions associées : de l'infrarouge au visible

Afin de différencier les pertes provenant des imperfections de fabrication des pertes liées à la diffusion et à l'absorption, des cavités fonctionnant aux longueurs d'onde dans le proche infrarouge ont d'abord été réalisées. L'absorption étant réduite à ces longueurs d'onde et la diffusion par les grains étant plus faible, il est ainsi plus facile d'évaluer les performances des cavités réalisées. Ce choix est également motivé par d'autres raisons. Tout d'abord, les dimensions des motifs étant proportionnelles à la longueur d'onde, on y trouve un intérêt du point de vue de la fabrication : il est dans un premier temps plus facile technologiquement de réaliser des trous de plus grand diamètre. Par ailleurs, l'IEF dispose d'un banc de caractérisation dédié à l'infrarouge, et est équipé d'une source accordable large dans ce domaine de longueurs d'onde, ce qui permet un large domaine d'analyse pour ces premières structures.

De ce fait, durant ces travaux de thèse toute l'étude a été réalisée sur des cristaux photoniques bidimensionnels membranaires en diamant polycristallin dont les dimensions ont été choisies pour opérer dans le proche infrarouge, c'est à dire autour de 1.6 μm .

Bien que le choix d'étude porte sur les cristaux photoniques dédiés à l'IR, un intérêt a tout de même été porté en parallèle à la réalisation de cristaux photoniques en diamant dédiés au visible. Il est vrai que la fabrication de motifs de faibles dimensions reste un réel défi technologique puisque le rayon des trous n'est que de quelques dizaines de nanomètres. De plus, il n'existe pas dans le visible des sources continues, finement

accordables et présentant la simplicité de la plage d'accord des sources à $1.55 \mu\text{m}$, ce qui limite les possibilités de caractérisation. Ces aspects requièrent donc une extrême précision technologique. De plus, à cause des états de surface au niveau des joints de grain, le diamant NCD risque d'absorber et de luminescer dans le visible.

Malgré tous ces défis technologiques, la réalisation de capteurs optiques à détection dans le visible s'avèrerait très intéressante, car d'usage plus courant dans le domaine de la biologie. Pas seulement pour la détection, on retrouve les CPh dans beaucoup d'applications autour des longueurs d'onde du visible, notamment autour des centres colorés du diamant comme les centres NV ou SiV. Un autre exemple concerne la réalisation d'un couplage entre un milieu émetteur de type OLED et une cavité à cristal photonique de diamant (l'émission des OLEDs étant principalement dans le visible) [158]. Enfin, en optique non-linéaire, les cristaux photoniques dans le visible trouvent une utilité pour des applications de conversion de fréquence.

2.4 Choix d'une architecture orientée détection

Comme expliqué au chapitre 1, pour pouvoir faire un détecteur à lecture optique sensible, l'interaction lumière-matière joue un rôle important quant à l'obtention d'une grande sensibilité, et par conséquent d'une limite de détection basse. Il faut donc que le confinement du mode optique soit optimal dans le milieu analytique. L'obtention de facteurs de qualité élevés permet également une lecture plus fine des décalages en longueur d'onde. Nous devons donc nous assurer que l'architecture choisie permet d'avoir à la fois un fort confinement du champ électromagnétique et un fort facteur de qualité.

2.4.1 Stratégie de confinement du champ

Des défauts peuvent être introduits dans les cristaux photoniques pour localiser ou guider la lumière. Cela a pour effet de créer des niveaux d'énergie discrets supplémentaires dans la structure de bandes. Bien que les photons dont l'énergie est comprise dans la bande interdite ne puissent se propager à travers le cristal, ils peuvent cependant être confinés dans ces régions de défauts. Les défauts linéiques sont créés en modifiant la taille de certains motifs du dessin ou en retirant des éléments sur une ou plusieurs rangées. La fonction primaire de ces défauts est la réalisation de guides d'onde dans le but de diriger et piéger la lumière. Les cavités optiques formées en introduisant des défauts ponctuels dans ces guides permettent d'obtenir de très forts facteurs de qualité tout en gardant un faible volume modal.

2.4.1.1 Guide d'onde

Le défaut linéaire le plus rencontré pour la réalisation de guides d'onde est le guide *W1*. Il consiste en la suppression d'une rangée de trous dans la direction ΓK du réseau de trous du cristal photonique 2D, comme représenté figure 2.6. Ainsi, pour les fréquences dans la bande interdite du cristal, la lumière ne peut pas se propager dans le plan (x,y) et elle est confinée par le contraste d'indice dans la direction z .

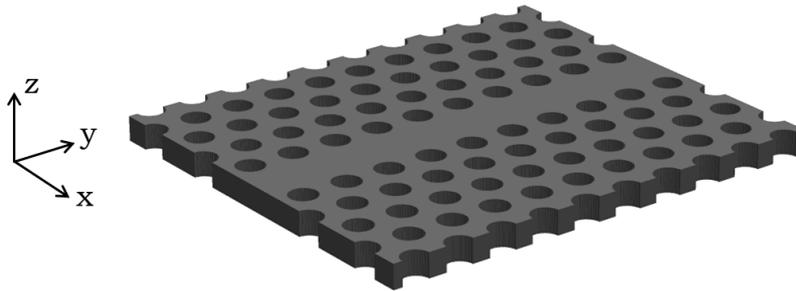


FIGURE 2.6 – Guide d'onde à cristaux photoniques à une rangée de trous manquante, plus couramment appelé guide *W1*.

2.4.1.2 Guide d'onde à fente : optimisation du confinement optique

En 2004, Almeida et Barrios sont les premiers à proposer l'introduction d'une fente au sein d'un guide d'onde [159], comme schématisé sur la figure 2.7. Dès lors, ce dessin a montré beaucoup d'intérêt de par ses propriétés optiques inhabituelles, notamment du fait que le champ est cette fois localisé dans la tranchée, c'est à dire dans le milieu environnant le guide d'onde, de plus faible indice de réfraction. En vue d'une application à la détection biochimique, cette morphologie est de surcroit particulièrement intéressante puisque le milieu environnant est le milieu analytique contenant les espèces cibles.

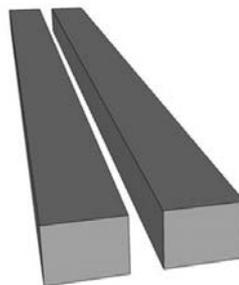


FIGURE 2.7 – Guide à tranchée [160]

A l'interface entre deux matériaux diélectriques non absorbants de permittivité

respectives ε_1 et ε_2 , les conditions aux limites des équations de Maxwell imposent une continuité de la composante normale du champ $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$. Soit :

$$\vec{D}_1 \cdot \vec{n} = \vec{D}_2 \cdot \vec{n} \implies \varepsilon_1 \vec{E}_1 \cdot \vec{n} = \varepsilon_2 \vec{E}_2 \cdot \vec{n} \quad (2.11)$$

où \vec{n} est un vecteur unité normal à l'interface. Dans le cas d'une polarisation TE, la composante majeure du champ \vec{E} est perpendiculaire aux parois du guide. L'équation 2.11 nous permet alors d'obtenir la relation suivante :

$$\frac{E_{2n}}{E_{1n}} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{n_1^2}{n_2^2} \quad (2.12)$$

Cette expression traduit la forte discontinuité existant à l'interface entre le milieu de faible indice et de fort indice, discontinuité qui sera d'autant plus importante que le contraste d'indice entre les deux diélectriques sera élevé. Lorsque les dimensions de la fente restent petites devant la décroissance du champ à l'interface, l'intensité du champ électrique reste élevée dans la fente. Le champ magnétique étant quant à lui continu à l'interface, l'intensité optique est bien plus importante dans le milieu d'indice faible.

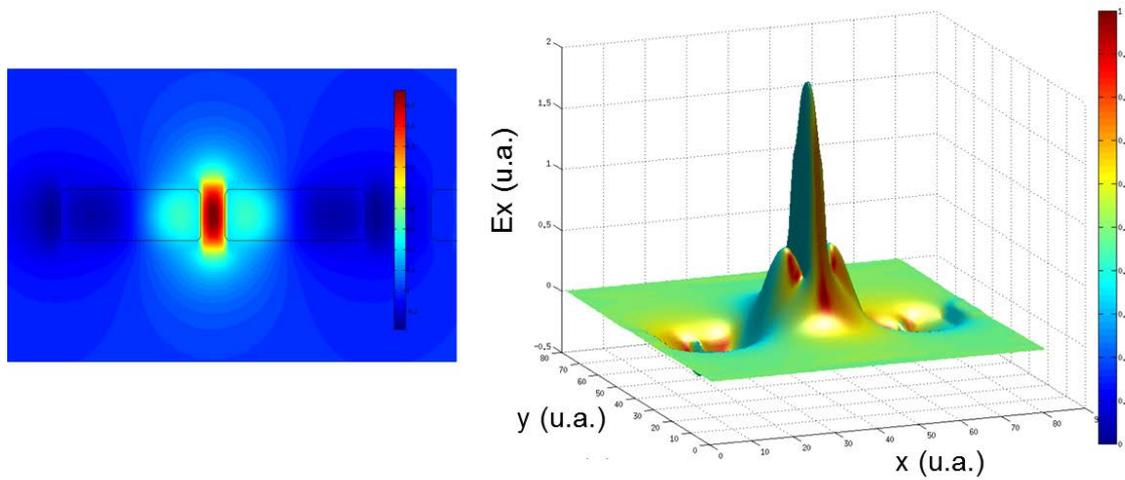
Dans le cas d'une fente d'air insérée dans un guide en diamant, l'intensité du champ est alors exaltée d'un facteur 6 environ. La figure 2.8 illustre le phénomène de confinement du champ au sein d'une fente de 100 nm dans un guide d'onde à cristaux photoniques en diamant. La densité énergétique du champ transverse au guide du mode TE est maximale dans la fente, c'est à dire dans le milieu de faible indice, ici l'air. Nous utiliserons de tels guides pour réaliser des cavités ultra-sensibles à leur environnement extérieur, et donc par définition, des capteurs.

2.4.2 Cavités à cristaux photoniques à fente

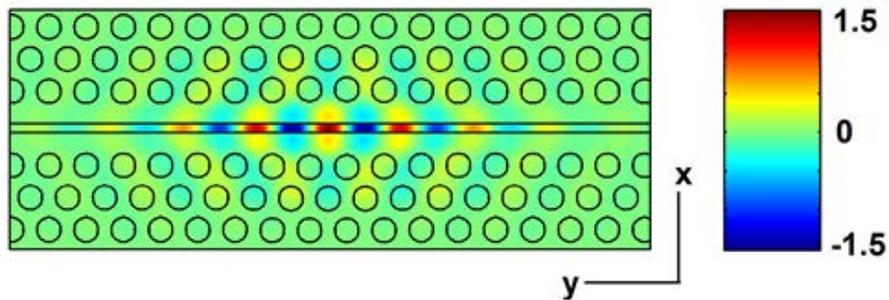
De nombreuses applications tirent profit des propriétés des guides à fente. Associés aux cristaux photoniques, on les retrouve notamment pour la réalisation de modulateurs électro-optiques [161] avec infiltration dans la fente par un polymère électro-optique [162, 163]. Dans le cadre de cette thèse, ce sont leurs applications à la réalisation de capteurs biochimiques qui est envisagée.

2.4.2.1 Cavités à cristaux photoniques à fente orientées détection

Les cavités à cristaux photoniques constituent d'excellentes structures pour confiner la lumière puisque le champ est localisé dans la membrane du diélectrique, cependant l'interaction avec le milieu analytique extérieur est plus faible puisqu'elle se limite au champ évanescent. Toutefois, nous venons de voir que les guides à fentes permettent



(a)



(b)

FIGURE 2.8 – Simulation FDTD du profil au centre de la fente du mode propre résonant à $\lambda = 1550$ nm d'une guide fendu à cristaux photoniques en diamant. (a) A gauche, densité énergétique en coupe selon l'axe x dans une cellule élémentaire. A droite, représentation 3D de l'intensité de la composante E_x du champ électrique, en unité arbitraire. (b) Distribution de la composante E_x du champ électrique dans le plan (x,y) , en unité arbitraire.

de confiner la lumière dans le milieu de faible indice, ce qui dans le cas d'application à la détection d'espèces biochimiques peut se révéler être un avantage. En effet, les espèces à détecter se trouvant dans le milieu analytique, elles interagissent alors directement avec le champ et pas seulement avec la partie évanescente. Par conséquent, une architecture de guide à CPh à fente peut s'avérer être un choix judicieux en vue de la réalisation de biocapteurs optiques (*cf* figure 2.9).

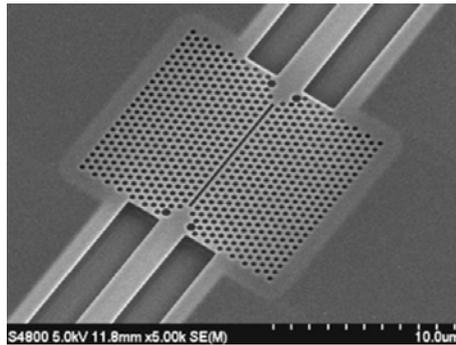


FIGURE 2.9 – Image MEB d'une cavité à cristal photonique à fente fabriquée dans du SOI [25]

Les premiers travaux sur ces structures photoniques ont notamment été présentés en 2008 par Di Falco *et al* [164]. Cette configuration permet de combiner les propriétés des cristaux photoniques à celles des guides d'onde à fentes. Elle permet à la fois un confinement spatial de la lumière dans la tranchée tout en gardant un confinement temporel grâce à la cavité et donc d'accroître significativement l'interaction entre la lumière et les molécules cibles, un atout quant à l'obtention de meilleures sensibilités. Notons que des géométries de CPh présentant un trou plus grand que les autres permettent également de confiner aussi la lumière dans le milieu de faible indice. Cependant les facteurs Q obtenus sont beaucoup plus faibles que pour les guides à fente et les dessins sont moins fréquents.

La figure 2.10 illustre l'interaction de la lumière dans la fente avec les molécules du milieu analytique dans des cavités orientées détection. L'avantage des cavités à CPh à fente est qu'elles sont caractérisées par des volumes modaux pouvant être jusqu'à deux ordres de grandeur plus faibles que les cavités classiques pour des facteurs de qualité relativement élevés. Le confinement est alors optimisé par l'obtention de cavités ayant de forts Q/V . Ce critère est un élément essentiel ayant servi à l'optimisation des paramètres des cavités à fente. Le travail théorique pionnier de Yamamoto *et al* sur ces cavités a par exemple permis de montrer que des facteurs de qualité dépassant le million pouvaient être obtenus pour des volumes significativement plus faibles [165]. Gao *et al* ont montré que des cavités à cristaux photoniques fendues en silicium pouvaient avoir

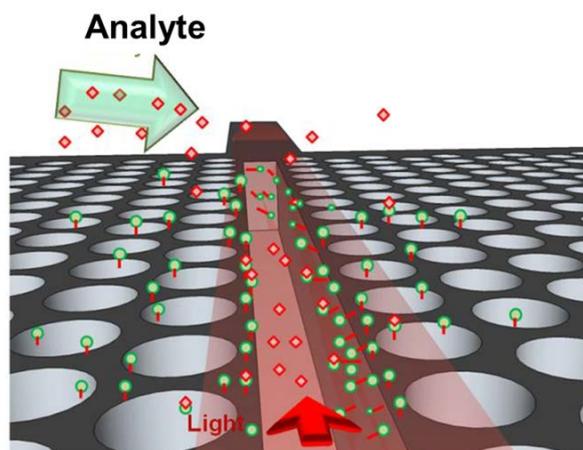


FIGURE 2.10 – Illustration de l'interaction lumière-matière entre le champ et les molécules cibles dans un cristal photonique bidimensionnel à fente [160]

des volumes 100 fois plus faibles que leurs homologues sans fente [166]. Ces résultats nous laissent espérer qu'une optimisation est possible dans le cas de cavités en diamant, comme cela sera démontré.

Dans la littérature, on ne recense que quelques cavités à fente à cristaux photoniques fonctionnalisés pour des applications de détection. Cette géométrie montre son efficacité quant à la réalisation de capteurs ultrasensibles, dont les principales données caractéristiques de quelques architectures employées à ces fins sont regroupées dans le tableau 2.1. Par exemple, un nanolaser à CPh fendu recouvert d'une fine couche de glutaraldéhyde a été utilisé pour détecter de la BSA avec une grande sensibilité (410 nm/RIU) en observant des variations dans le spectre du laser [167]. Cette réaction est non-spécifique, c'est à dire qu'elle ne dépend pas du réactif, bien que la BSA ait une grande affinité pour le glutaraldéhyde. Dans ce cas-ci l'affinité a été déterminée comme étant quatre fois supérieure à la normale. Un autre système a permis la détection de sphères de latex de 100 nm de diamètre dans une microcavité fendue à cristaux photoniques [168]. Enfin, Scullion *et al* ont quant à eux développé une cellule microfluidique adaptée à des cavités fendues à CPh pour la détection de la protéine d'avidine avec une limite de détection à 1 $\mu\text{g/mL}$ [25].

2.4.2.2 Création d'une cavité résonante : quelques exemples de dessins

Le fait d'introduire un défaut ou de rompre la périodicité d'une structure permet de créer une microcavité à l'intérieur du cristal photonique. La présence d'un défaut ponctuel peut conduire à l'existence de niveaux discrets d'énergie dans la bande interdite photonique, autrement dit d'autoriser l'existence d'une onde de fréquence ω_0 et permettre à des modes localisés d'exister. Ce sont les modes de défauts résonants.

Chapitre 2. Architecture des cristaux photoniques en diamant orientés détection

Type de structure	Cible analytique	Surface de détection (μm^2)	Sensibilité (nm/RIU)	Limite de détection	Référence
Microcavité à cristal photonique à fente	Billes de latex	< 2	-	-	[168]
Cristal photonique à fente	Avidine	< 2.2	500	1 $\mu\text{g}/\text{mL}$	[25]
Cristal photonique à lumière lente à fente	Xylène dans l'eau	-	-	86 $\mu\text{g}/\text{mL}$	[169]
Nanolaser à cristal photonique à fente	BSA	< 1	410	255 fM	[167]

TABLE 2.1 – État de l’art de quelques cavités à cristaux photoniques à fente utilisées pour des applications de détection biochimiques.

Dans le cas de cristaux photoniques bidimensionnels réalisés dans un réseau triangulaire de trous d’air, l’ingénierie des dessins de cavités a beaucoup progressé. Il existe pour cela trois grandes catégories de défauts de base utilisés pour la réalisation de cavités. Il peut s’agir d’une modification locale d’indice ou un changement de taille d’un motif du cristal (défauts de substitution), du déplacement d’un de ces motifs (défaut interstitiels) ou encore du retrait d’un motif, ce qui crée une lacune dans le cristal (défaut lacunaire). Ces différentes sortes de défauts ont permis d’imaginer plusieurs dessins de cavité. A titre d’exemple, les trois principaux types de cavités réalisées dans du silicium et ayant permis d’obtenir les plus grands facteurs de qualité sont présentés ci-après.

Les cavités dites L_n et H_n

Les cavités H_n correspondent à l’omission d’un hexagone de n trous de coté, tandis que les cavités L_n sont linéiques et consistent en l’omission de n trous alignés sur la même rangée dans la direction ΓK comme représenté figure 2.11.

Les cavités connues sous le nom $L3$ ou $L7$ par exemple ont des modes dont les facteurs de qualité ne dépasseront pas les quelques milliers [172]. Toutefois il est possible d’obtenir de forts facteurs de qualité avec ce type de cavités, surtout depuis que les

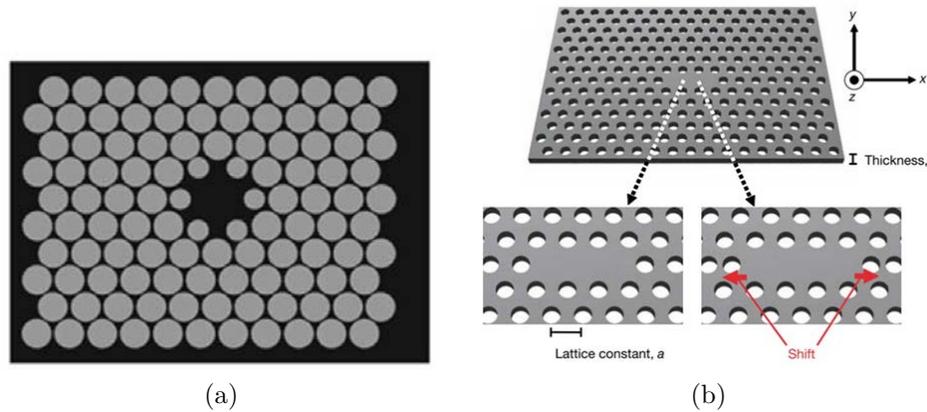


FIGURE 2.11 – Exemples de cavités de types H_1 (a) [170] et L_3 (b) [171]

travaux d'Akahané *et al* ont démontrés l'importance d'un confinement progressif de la lumière grâce à l'optimisation de la position des trous aux extrémités de la cavité [171]. Grâce à cela ils ont pu obtenir des facteurs de qualité atteignant 45000. Ces derniers ont ensuite optimisé leur dessin en décalant davantage de trous et en réduisant certains diamètres, ce qui leur a permis d'obtenir des facteurs de qualité d'environ 10^5 [173]. De même, en optimisant leur dessin de cavité, Tanabe *et al* ont atteint des facteurs de qualité de plus de $3 \cdot 10^5$ avec des cavités de type H_1 [174].

Les cavités à hétéro-structures

En 2005, l'équipe de Noda introduit le concept de cavités à double hétéro-structure [175]. Elles sont basées sur une modulation progressive de la période du cristal photonique (*cf* figure 2.12), formant alors un puits de potentiel pour le mode optique. Cette géométrie permet une transition douce et donc très peu de modes radiatifs sont introduits, tout en ayant un faible volume modal. Théoriquement, une version optimisée de ces cavités permettraient d'atteindre des facteurs de qualité de $2 \cdot 10^7$. Des valeurs record de 9 millions ont ainsi été obtenues très récemment par le groupe de Noda pour ce type de cavités dans du silicium [176].

Les cavités à modulation de largeur de défaut linéique

Les cavités à modulation locale de largeur de défaut linéique sont réalisées par modulation d'un guide W1. Cela consiste à déplacer perpendiculairement une série de plusieurs trous au centre du guide, tels que représentés sur la figure 2.13. Le guide d'onde dont les trous n'ont pas été déplacés, c'est à dire de part et d'autre de la cavité, constitue la barrière du cristal photonique. Sa longueur est établie par le nombre de périodes (ou nombre de trous) entre la cavité et le début du guide d'onde. Dans ce

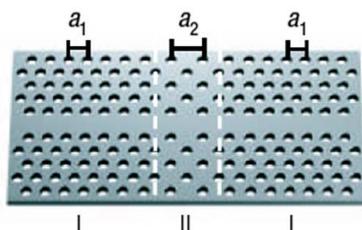


FIGURE 2.12 – Représentation d’une cavité à double hétéro-structure [175]. Celle-ci est réalisée à partir de structures de deux structures photoniques de base I et II. Le CPh I consiste en une matrice hexagonale de trous ayant une périodicité a_1 . Le CPh II consiste en un réseau rectangulaire à faces centrées dont le paramètre vaut a_2 , avec $a_2 > a_1$.

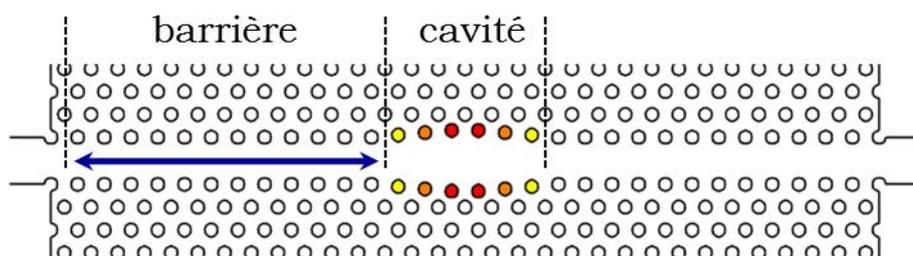


FIGURE 2.13 – Schéma d’un exemple de cavité à modulation de largeur de défaut linéique. Le déplacement des trous a été exagérément augmenté pour une meilleure compréhension.

cas-ci, la transition est progressive, et permet ainsi de confiner le champ électromagnétique de façon moins abrupte. Comme dans le cas des cavités à double hétéro-structure, on forme une sorte de puits de potentiel pour le mode optique. Cette géométrie a été proposée initialement par Kuramochi *et al* [177] et les cavités ainsi réalisées ont atteint des facteurs de qualité de 6.10^5 . Toutefois, cette géométrie permet théoriquement d’atteindre des valeurs de plus de 7.10^7 . Actuellement, ce même groupe, ainsi que le notre à l’IEF, réalise avec ce dessin des cavités ayant des facteurs de qualité de l’ordre de 2.10^6 dans le silicium [178, 179, 180].

2.4.2.3 Cavité de type « kuramochi »

Ainsi, après considération des différentes architectures proposées et de leurs performances, nous avons pu établir notre propre dessin de cavité adaptée à la réalisation de cristaux photoniques en diamant. D’après l’état de l’art non exhaustif que nous venons de réaliser, il est difficile d’affirmer quelle géométrie présente les meilleurs atouts pour la réalisation de cavités à CPh en diamant en vue d’applications de détection. Étant donné qu’il est préférable d’avoir les meilleurs facteurs de qualité possible, les

2.4. Choix d'une architecture orientée détection

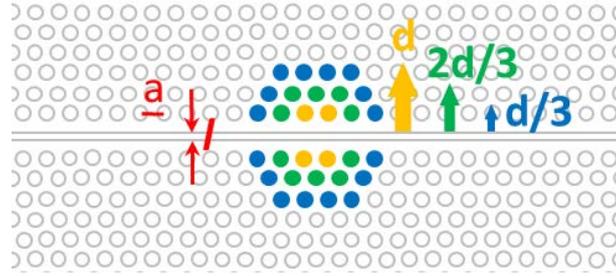


FIGURE 2.14 – Représentation schématique d'une cavité à cristaux photoniques à tranchee, réalisée par une modulation de la largeur du guide d'onde. a représente la période des trous du cristal photonique et l la largeur de la tranchee. En choisissant un décalage central de 12 nm par exemple, les trous colorés en jaune, vert et bleu sont déplacés respectivement de 12 nm, 8 nm et 4 nm, dans les directions transverses.

cavités L_n et H_n ne semblent pas être le meilleur choix, et l'introduction d'une fente semble difficile avec cette géométrie. En ce qui concerne les dessins d'hétérostructures en comparaison avec les cavités à modulation de défaut linéique, la différence de facteurs de qualité n'est cependant pas significative puisque les deux types de cavités permettent finalement d'obtenir des valeurs du même ordre de grandeur. L'équipe de l'IEF ayant acquis une certaine expérience dans la simulation et la réalisation de structure de Kuramochi pour la réalisation de cavités à cristaux photoniques sur silicium, le choix s'est naturellement porté sur ce dessin afin de l'adapter au diamant pour des applications de détection. Dans la mesure où, à ce jour, il existe peu de références, tant théoriques qu'expérimentales [137, 136, 138, 139, 141], sur les cristaux photoniques planaires réalisés dans du diamant, il était ainsi possible de s'appuyer sur le savoir-faire existant sur la simulation et la fabrication des CPh similaires en silicium [181, 182, 183]. Cela a permis ainsi d'avoir un meilleur recul vis à vis des performances obtenues.

Dès lors, le dessin de cavité final qui a été choisi est similaire à ceux qui ont déjà été proposés dans le silicium (*cf* figure 2.14), comme par exemple dans les références [165, 177]. La position de trous sur trois rangées a été modifiée : ceux de la première rangée en jaune sont les plus décalés, d'une distance d , puis ceux des deux rangées suivantes, en vert et bleu, d'une distance $\frac{2d}{3}$ et $\frac{d}{3}$ respectivement. A titre d'information, les dimensions correspondantes sont de l'ordre de 10 nm à 1.55 μm , et donc de moins de 5 nm dans le visible.

La géométrie de la structure finale consiste donc en une cavité à modulation locale de largeur de défaut linéique, mais avec une fente au centre, ce qui la rend ainsi différente des précédentes architectures proposées jusque là [184, 185, 50].

2.4.3 Plateforme photonique

L'architecture générale étudiée dans cette thèse est représentée sur la figure 2.15. La longueur totale de la structure est de 500 μm ou de 1 mm. Elle consiste en une zone, au centre, comportant le cristal photonique avec la cavité à fente et le guide d'onde. De part et d'autre de la zone à cristal photonique, deux guides d'accès permettent de venir injecter et collecter la lumière. Comme les cristaux photoniques ont des propriétés plus intéressantes lorsqu'ils sont suspendus, nous avons aussi suspendu les guides d'accès pour limiter le nombre d'étapes technologiques. Ainsi, ces guides sont maintenus par des nano-poutrelles afin d'obtenir une structure membranaire suspendue dont la forme est optimisée pour limiter les pertes par diffusion. A son extrémité on trouve un taper inversé, dont l'utilité est de coupler la lumière de l'espace libre avec le guide d'onde mono-mode. Notons également que la fabrication d'une telle plateforme photonique ne nécessite qu'une seule étape de lithographie, et de surcroît, de gravure, ce qui simplifie et raccourcit le processus de réalisation des cristaux photoniques en diamant. Par ailleurs, celle-ci est compatible avec les substrats diamant sur silicium, ce dernier pouvant être gravé afin de permettre le confinement optique.

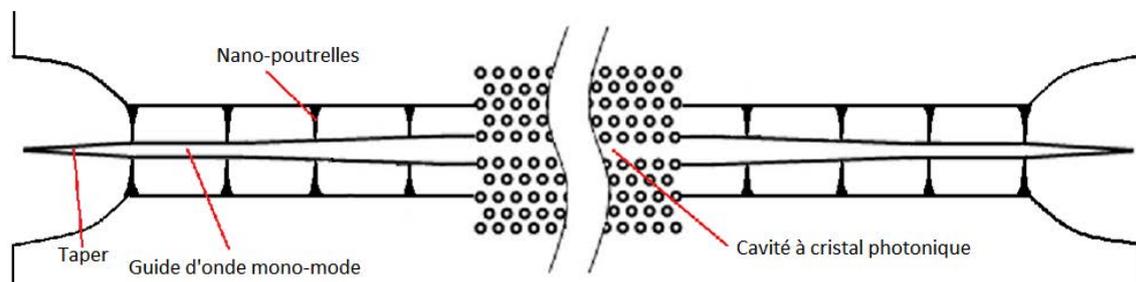


FIGURE 2.15 – Schéma du guide à cristal photonique en approche planaire

2.5 Dimensionnement des cristaux photoniques

Nous avons vu que le dessin choisi offre la possibilité de réaliser des cavités à facteur de qualité élevé tout en ayant un volume modal extrêmement faible grâce au choix de la fente au centre de la cavité. Il s'agit donc maintenant de déterminer les paramètres opto-géométriques de la cavité fonctionnant à des longueurs d'onde de l'infrarouge. A l'aide d'outils de simulation, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à une cavité à cristal photonique classique et à fente afin d'étudier l'influence de l'introduction de cette dernière au centre du guide et adapter les dimensions de la structure. Ces résultats nous ont permis d'en déduire les valeurs caractéristiques des cavités simulées, comme le facteur de qualité, le volume modal, la sensibilité du CPh et la limite de détection.

2.5.1 Outils de simulation numérique

Nous avons utilisés des outils de simulation numérique pour la résolution des équations de propagation afin de déterminer le diagramme de bande, cibler ainsi le domaine de longueur d'onde dans lequel opèrera nos cavités à cristaux photoniques et connaître les facteurs de qualité théoriques que l'on peut atteindre pour les géométries que nous avons choisies. Parmi les techniques souvent rencontrées la méthode des ondes planes et la méthode des différences finies dans le domaine temporel (ou FDTD, pour Finite Difference in Time Domaine) sont les plus couramment utilisées [186]. Chacun de ces outils de calcul est complémentaire l'un de l'autre et nous permet de dégager les informations nécessaires à la compréhension du fonctionnement des cristaux photoniques.

2.5.1.1 Méthode des ondes planes

La méthode des ondes planes est issue des techniques de calculs de la physique du solide. Elle est la plus couramment utilisée pour calculer les structures de bande d'énergie et la distribution spatiale du champ associé des cristaux photoniques supposés périodiques de dimensions infinies.

En pratique, la structure est définie par une cellule élémentaire et par un réseau périodique selon lequel cette cellule est reproduite afin de représenter l'espace dans sa totalité. Pour tenir compte d'un défaut ponctuel ou linéaire dans le cas des cavités ou guides d'onde, la cellule est plus grande et on parle alors de « supercellule ». La périodicité du cristal étant parfaite, cette méthode permet ainsi de déterminer les courbes de dispersion $\omega_n(\vec{k})$

Ainsi, en utilisant le logiciel libre MPB (MIT Photonic-Bands) développé au Massachusetts Institute of Technology par l'équipe de Joannopoulos [31], nous avons pu évaluer qualitativement :

- l'existence d'une bande interdite photonique pour le diamant dans l'air (mais aussi dans l'eau, ce point sera abordé dans le chapitre 5)
- les courbes de dispersion d'un guide W1
- les profils des modes propres

2.5.1.2 Méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel

L'inconvénient de MPB est qu'il se limite à la simulation des structures de dimensions infinies. Plus concrètement, la réalisation de composants dont les dimensions sont finies nécessite dès lors l'utilisation d'autres outils de simulation tri-dimensionnelle (3D). Ainsi, la simulation par FDTD a été utilisée.

La méthode FDTD est une approche numérique permettant la résolution des équations différentielles dans le domaine du temps et est actuellement l'une des méthodes les plus utilisées en électromagnétisme. L'application de cette méthode aux équations de Maxwell dans l'espace libre a été introduite pour la première fois par Yee en 1966 [187]. Elle consiste à discrétiser d'une manière particulière la propagation des champs électromagnétiques E et H dans l'espace et dans le temps. En pratique, un domaine spatial en tout point duquel les champs E et H seront calculés est d'abord défini, puis la structure à cristal photonique est créée en définissant le matériau diélectrique associé à chaque point du domaine. Les conditions initiales fixent la valeur du champ électromagnétique à l'instant $t = 0$ et la discrétisation supplémentaire sur le temps permet alors de suivre l'évolution temporelle des champs. Il est alors possible d'obtenir la réponse fréquentielle du cristal photonique en appliquant la transformée de Fourier aux signaux temporels obtenus. En choisissant une source dont le spectre est large en fréquence, toutes les fréquences des modes résonants peuvent être déterminées en une seule simulation, ce qui peut s'avérer fort utile pour identifier les modes d'intérêt.

Les conditions aux limites imposées par les dimensions finies du réseau constituent également un point très important dans cette méthode. Les conditions aux limites absorbantes (ou conditions PML pour Perfectly Matched Layers) peuvent être définies sur les bords du cristal photonique afin de limiter les perturbations liées aux réflexions [188]. Il est aussi possible d'utiliser des conditions de périodicité de propagation ou de symétrie selon certaines directions du cristal photonique, permettant ainsi de réduire significativement le temps de simulation. Une seule simulation dure quelques heures, mais dans la mesure où la plupart du temps l'influence d'un paramètre est évaluée, l'obtention d'une série de points peut parfois atteindre plusieurs jours.

Ainsi il est possible de déterminer, entre autres, grâce au calcul FDTD :

- les *fréquences des modes propres* pour une structure dont les dimensions sont finies dans les trois directions de l'espace
- la durée de vie des photons pour ces modes (ce qui correspond au *facteur de qualité*)
- La *cartographie du champ électromagnétique* d'un mode du cristal photoniques. Les *volumes modaux* des cavités peuvent ensuite être déduits de la cartographie par intégration.

Il existe plusieurs logiciels dédiés à la simulation FDTD. Dans le cadre de cette thèse, nous avons déterminé les profils du champ électrique à partir de simulations réalisées avec le logiciel libre MEEP (MIT Electromagnetic Equation Propagation). Ce logiciel a été développé par la même équipe du MIT que le logiciel MPB que nous avons utilisé pour la méthode des ondes planes [31]. Les valeurs simulées du champ ont été

2.5. Dimensionnement des cristaux photoniques

analysées par un programme développé sous Matlab par X. Checoury [189, 190] basé sur la méthode de Prony, nous permettant de calculer les facteurs de qualité et les fréquences de résonance des modes cibles avec précision, même avec des simulations FDTD relativement courtes. Cette méthode d'analyse spectrale permet d'obtenir un spectre à partir d'un signal temporel sachant que le spectre du signal considéré est constitué d'une somme de Lorentziennes. Pour une même longueur de signal temporel, cette méthode est alors plus précise qu'une transformée de Fourier.

2.5.2 Détermination des paramètres

La littérature ne présente *a priori* pas de résultats de simulation sur les cavités à fente en diamant. Seules des simulations sur de longs guides d'ondes fendus ont été rapportées pour des applications à l'optique quantique [191]. Comme mentionné précédemment, nous avons ainsi tiré profit de l'expérience acquise sur la simulation de cavités similaires (sans fente) réalisées en silicium afin de déterminer les paramètres adéquats pour la structuration de nos cavités à CPh en diamant.

Les cristaux photoniques membranaires bidimensionnels sont définis par un certain nombre de paramètres sur lesquels il est possible de jouer afin d'adapter la géométrie des CPh silicium. Ces paramètres sont l'épaisseur de la membrane h , la largeur de la tranchée l , la largeur du guide W , le rayon des trous r et le déplacement des trous créant la cavité d . Le but était de les ajuster afin d'obtenir les meilleurs facteurs de qualité possible tout en s'assurant que la position de la résonance de la cavité corresponde bien à la longueur d'onde souhaitée, c'est à dire appartenant à la gamme d'accord du laser, soit 1500 - 1685 nm. L'épaisseur des membranes de diamant a d'abord été estimée afin qu'elles restent monomode vers des longueurs d'onde de 1.6 μm (longueur d'onde moyenne de caractérisation). L'épaisseur standard utilisée pour les cristaux photoniques en silicium vaut $h \sim \frac{\lambda}{2n}$, où n est l'indice de réfraction du diamant, soit $h = 360$ nm environ à cette longueur d'onde. Nous avons vu au paragraphe 2.3.3.1 que la bande interdite a été estimée à des fréquences inférieures à 0.40, ce qui correspond à une période estimée à une valeur de 630 nm. A partir de cela, il est possible de jouer sur les décalages normalisés $\frac{d}{a\sqrt{3}}$ et les rayons normalisés $\frac{r}{a}$ pour optimiser le facteur de qualité du mode résonnant et sa position spectrale. Le décalage normalisé correspond au décalage d des trous centraux représentés en jaune sur la figure 2.14.

2.5.2.1 Influence de la largeur de fente

L'introduction d'une fente au milieu du guide à CPh est un paramètre important modifiant les propriétés de dispersion de la lumière dans le guide et donc le diagramme de bande. Ainsi, avant de s'intéresser à la détermination des séries de paramètres les plus adaptées à la réalisation de cavités fendues, l'influence de l'introduction d'une fente au sein d'un guide de type W1 sur le diagramme de bande du guide à CPh a d'abord été étudiée. Le fait de retirer une ligne de trous a pour effet d'introduire des états localisés dans la bande interdite. Dans le cas de cristaux photoniques 2D membranaires, les composantes non nulles du champ en polarisation TE, celles qui nous intéressent, sont des modes pairs selon l'axe z perpendiculaire au plan du cristal photonique (inversement, les modes impairs sont purement TM) [192].

Les modes pairs qui nous intéressent sont les deux modes confinés de plus basses énergies représentés en rouge et en bleu sur la figure 2.16. Le mode pair rouge (1) est notamment fortement perturbé par l'insertion d'une fente au milieu du défaut linéique. La réduction d'indice effectif au centre du guide a pour effet de décaler la fréquence de ce mode guidé vers les plus grandes valeurs, comme on peut le voir sur la figure 2.16 qui représente les diagrammes de bandes calculés à l'aide de MPB pour les modes TE de guides W1 pour différentes largeurs de fente. Ainsi, plus la fente est large, plus l'indice effectif diminue, et plus ce mode rouge s'éloigne du centre de la bande interdite et s'approche du cône de lumière. En parallèle, le mode fondamental bleu (2) du guide fendu remonte en fréquence également, et apparaît alors dans la bande interdite.

Dans la mesure où notre objectif est de s'orienter vers de la détection en phase liquide, il est préférable que la fente soit la plus large possible pour trois raisons principales. D'une part, elle doit permettre une meilleure diffusion des espèces au sein de la fente. Notamment, l'étape de fonctionnalisation nécessite l'utilisation de liquides ayant des viscosités variées ce qui peut empêcher le greffage optimal des molécules en surface du diamant au sein de la cavité. D'autre part, on y trouve un intérêt pour la fabrication de la cavité : il est évidemment plus facile de réaliser des motifs dont les dimensions sont les plus grandes possibles. Enfin, de façon plus quantitative, la figure 2.17 extraite de la référence [50] et obtenue dans le cas du silicium montre que, pour une cavité de type hétérostructure, de meilleures sensibilités peuvent être obtenues pour des fentes plus larges pour des indices de réfraction autour de 1.3 - 1.4, *i.e.* ceux des liquides généralement.

Or nous avons pu vérifier sur les diagrammes de bandes précédents que plus la fente est large, plus les modes sont décalés vers la bande d'air. Dès lors, les cavités construites à partir de ces modes risquent d'avoir une interaction avec les modes situés

2.5. Dimensionnement des cristaux photoniques

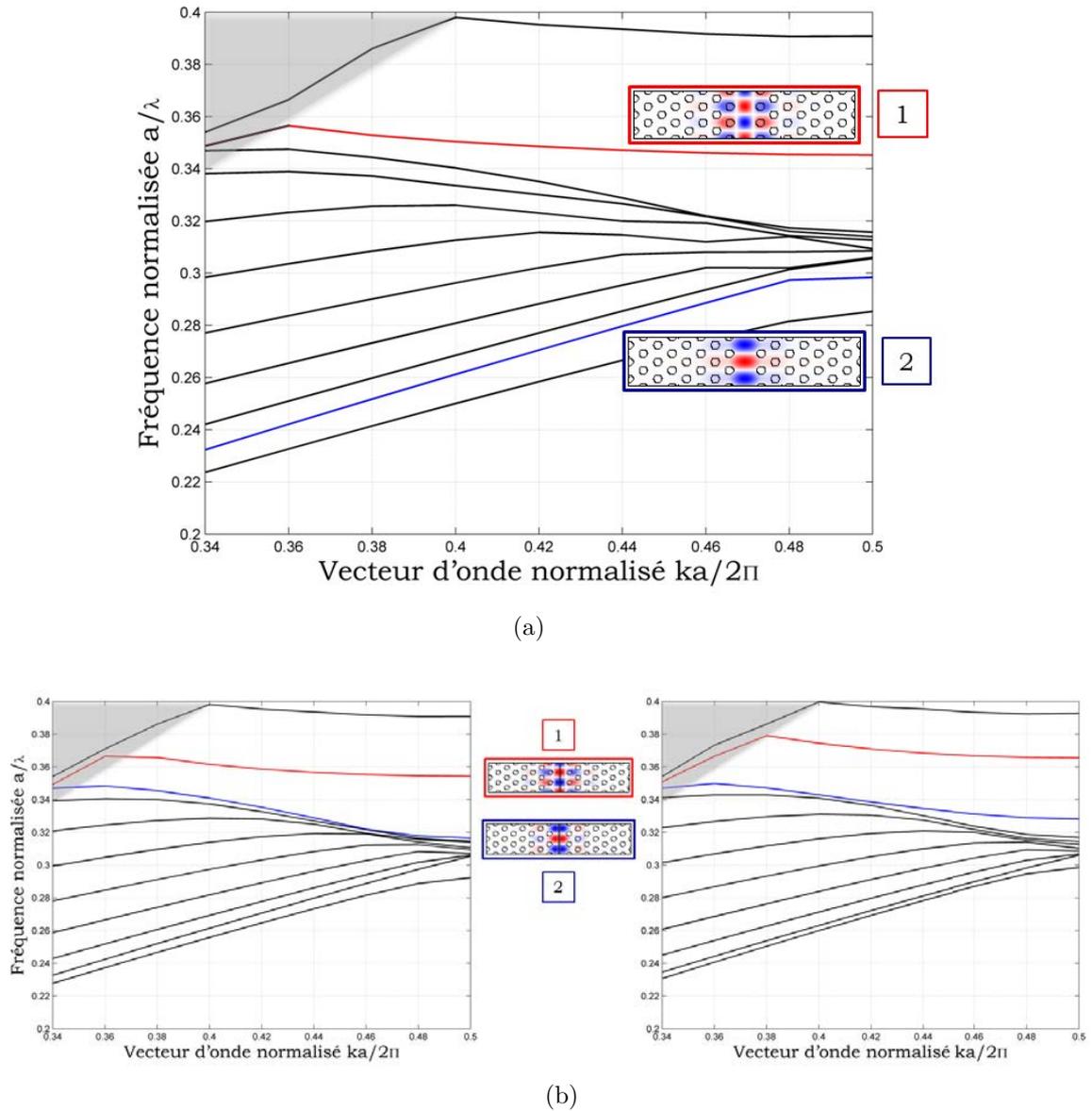


FIGURE 2.16 – Calcul de diagrammes de bandes au moyen d’ondes planes tridimensionnelles de guides W1 à cristal photonique en diamant de maille triangulaire pour une épaisseur normalisée $h/a = 0.6$ et un rayon $r/a = 0.25$. Le calcul a été réalisé au moyen d’ondes planes 3D. Le mode du guide est représenté en rouge. (a) guide W1 classique (b) guide W1 à fente ayant une largeur de $0.05a/3$ (à gauche) et une largeur de $0.1a/3$ (à droite). Les cartes de champs des modes pairs rouge (1) et bleu (2) sont présentés dans les encadrés juxtaposés. Le cône de lumière est représenté par la partie grisée.

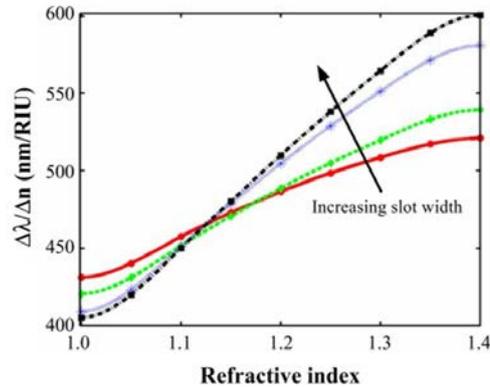


FIGURE 2.17 – Sensibilité en fonction de l’indice de réfraction du milieu environnant pour différentes largeurs de fentes : 98 nm (rouge), 147 nm (vert), 196 nm (bleu) et 245 nm (noir) [50]

au-dessus du cône de lumière. Ces modes possédant une composante radiative non nulle à l’origine de fuites dans la direction verticale, le facteur de qualité de la cavité à fente diminue. Il s’agit donc de trouver un compromis entre les deux cas de figure.

La figure 2.18 présente le résultat d’une simulation évaluant les facteurs de qualité pour différentes largeurs de fente. Elle montre qu’un facteur de qualité théorique dépassant le million peut être atteint avec ce type de cavités dans du diamant. Ces valeurs sont certes plus faibles que celles que nous pourrions obtenir avec des cavités non fendues, mais elles sont toutefois comparables à celles obtenues dans du silicium [193], voire meilleures dans certains cas [166, 25, 50].

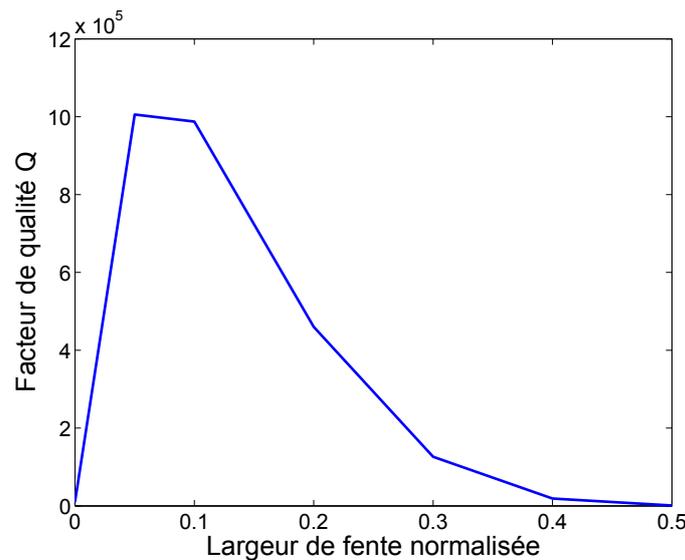


FIGURE 2.18 – Simulation du facteur de qualité en fonction de la largeur de la fente normalisée $l/\sqrt{3}a$ pour une cavité de type Kuramochi pour un guide $W1.15$, une rayon normalisé $r/a = 0.29$ et une épaisseur $h=0.58a$.

2.5. Dimensionnement des cristaux photoniques

Il est estimé qu'une largeur moyenne de fente $l = 0.1\sqrt{3}a$ nm permet d'obtenir les meilleurs facteurs de qualité. Cela correspond à une valeur théorique l comprise entre 100 et 110 nm en fonction de la période choisie. Ces dimensions sont suffisamment grandes pour pouvoir être envisagées pour la fabrication des cristaux photoniques. Quant au confinement de la lumière au centre de la cavité au centre de celle-ci, le champ doit être le plus intense possible pour assurer une meilleure interaction avec le milieu.

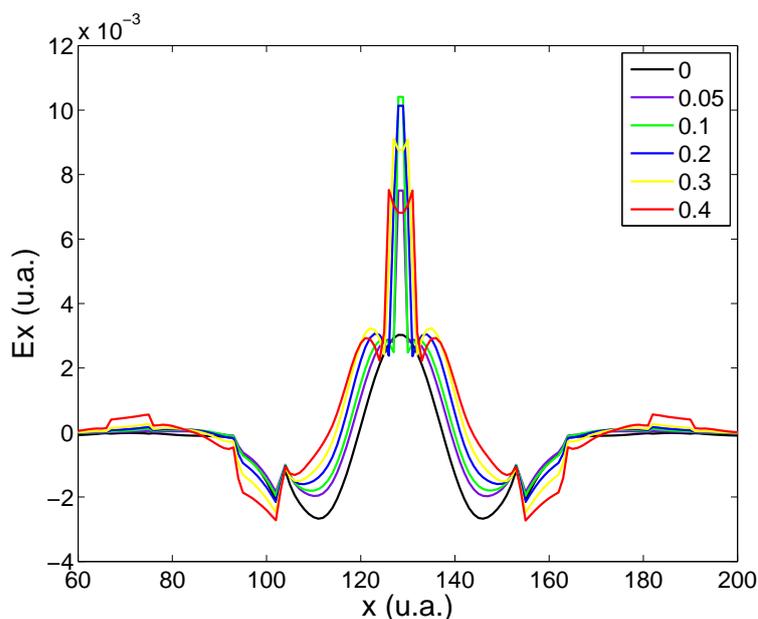


FIGURE 2.19 – Profil du champ E_x le long de l'axe x du cristal photonique pour différentes largeurs de fente

La figure 2.19 présente un exemple de différents profils du champ E_x dans la direction x du cristal photonique pour différentes largeurs de fentes. Elle illustre le fait que la distribution du champ dépend de la largeur de la fente et qu'il existe une largeur critique à partir de laquelle les propriétés de confinement optiques ne sont plus optimales, ce qui explique l'augmentation progressive du volume modal pour des fentes de plus en plus larges. Le compromis à faire consiste alors à garder le maximum d'intensité du champ mais tout en gardant un facteur de qualité élevé pour un faible volume modal.

Dans le cas des cavités à cristaux photoniques en diamant qui ont été réalisées, il a été estimé qu'une largeur moyenne de fente $l = 0.1\sqrt{3}a$ nm permet de confiner suffisamment la lumière au centre de la cavité tout en restant facile à fabriquer et en gardant des facteurs de qualité théoriques proches du million. Des fentes plus fines ont également été fabriquées pour comparaison, notamment du point de vue des perfor-

mances, cependant des résultats similaires en termes de facteur de qualité et de volume modal ont été obtenus expérimentalement.

2.5.2.2 Influence de la largeur de guide et du rayon des trous

Pour une meilleure optimisation, il est également possible de fixer la largeur de la fente et d'adapter les paramètres du cristal photonique afin de garder le mode guidé au centre de la bande interdite sous le cône de lumière. Cela présente l'avantage de pouvoir garder un bon confinement latéral et des facteurs de qualité élevés, à l'instar de ce qui se fait dans le silicium [165]. Pour cela les deux paramètres principaux sur lesquels il est possible de jouer en parallèle sont le rayon des trous r et la largeur du guide d'onde $W1$.

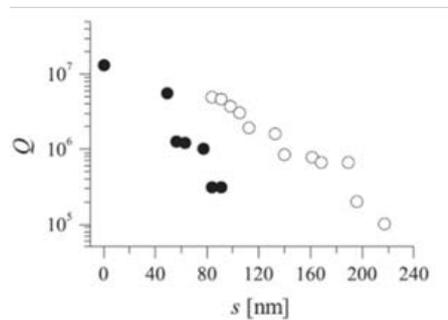


FIGURE 2.20 – Facteur de qualité en fonction de la largeur de la fente pour un guide W1 (noir) et W1.25 (blanc) en silicium [165]

D'une part, en élargissant la taille du guide, on compense la diminution de l'indice lié à l'insertion de la fente et les modes sont alors recentrés dans la bande interdite. La figure 2.20 illustre ce phénomène dans le cas de CPh silicium afin d'obtenir des facteurs de qualité équivalents pour une même largeur de fente au centre du guide. Dans du silicium, on voit par exemple que pour une fente de 80 nm il est possible de gagner un ordre grandeur sur la valeur théorique du facteur de qualité. Dans le cas du diamant, différentes largeurs de guides ont été testées, et une valeur de $1.15\sqrt{3}a$ a été sélectionnée, c'est à dire 1.15 fois la largeur d'un guide d'onde $W1$.

D'autre part, la variation du rayon des trous permet aussi d'ajuster la position du mode dans la bande interdite. Des rayons plus grands remontent le mode tandis que des rayons plus faibles le descendent, et les paramètres intrinsèques sont alors modifiés.

Pour une largeur de fente $l = 0.1\sqrt{3}a$, le facteur de qualité et le volume modal ont été estimés en fonction du déplacement d des trous du cristal photonique définissant la cavité pour différents rayons de trous normalisés. Sur la figure 2.21a, nous pouvons noter qu'une variation du facteur de qualité d'un facteur 2 peut être observée pour des

2.5. Dimensionnement des cristaux photoniques

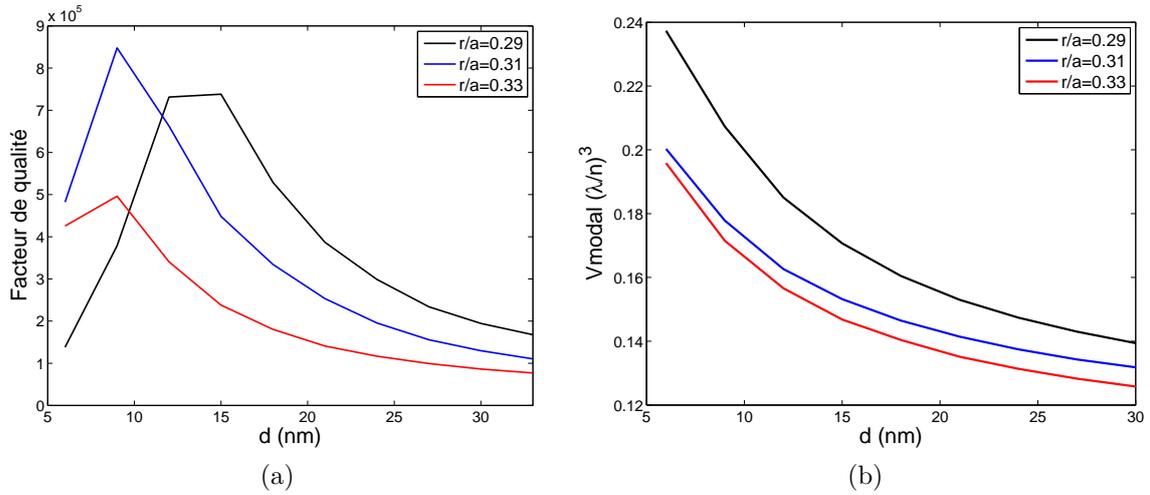


FIGURE 2.21 – Simulations des facteurs de qualité et volumes modaux en fonction du décalage des trous pour des cavités de type Kuramochi à fente pour un guide $W1.15$, une largeur de fente $l=0.1a\sqrt{3}$ nm, différents rayons normalisés r/a et une épaisseur $h=0.58a$. (a) évolution du facteur de qualité. (b) évolution des volumes modaux en unité de $(\lambda/n)^3$, où $n=1$ (air).

$\frac{r}{a}$ – très proches, démontrant ainsi que l’obtention de forts facteurs de qualité requiert une très grande précision de réalisation. Les volumes modaux, quant à eux, sont représentés en figure 2.21b. Ils sont de l’ordre de $0.15 \lambda_0^3$, une valeur deux à trois fois plus grande que dans le silicium pour des mêmes largeurs de fentes, du fait d’un contraste d’indice plus petit entre l’air et le diamant qu’entre l’air et le silicium [166, 193].

Le confinement du champ dans la fente a également été évalué pour différents rayons de trous en fonction du déplacement d . La figure 2.22 représente les profils de champ selon l’axe x de la composante y du champ électrique pour 3 rayons normalisés différents. L’intensité est fortement modulée, et dans ce cas un rayon $\frac{r}{a}$ de 0.29 permet d’obtenir le meilleur confinement dans la fente.

Tous ces résultats correspondent aux limites hautes qu’il est possible d’atteindre théoriquement dans du diamant monocristallin avec une fabrication qui serait exacte, au sens mathématique du terme. Dans le cas du diamant polycristallin, on s’attend à ce que les valeurs soient plus faibles à cause des pertes par diffusion dues aux joints de grains de diamant. L’estimation de ces pertes par diffusion n’a pas été prise en compte dans les simulations. Il s’agit d’un problème difficile dans la mesure où il faudrait pouvoir au moins quantifier ces pertes au préalable. Toutefois, cette étude dans l’optimisation des paramètres ne se veut pas complètement exhaustive dans la mesure où de nombreuses combinaisons n’ont pas été testées.

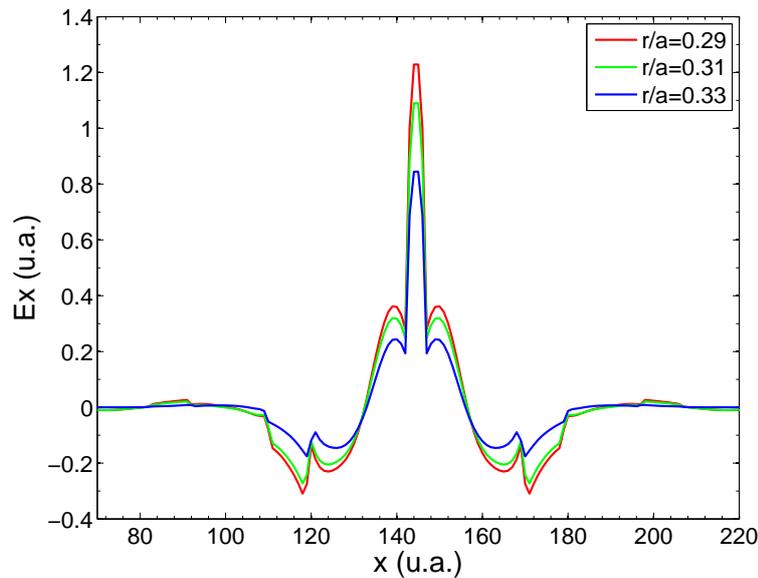


FIGURE 2.22 – Représentation de la composante E_x du champ selon l'axe x pour trois rayons de trous normalisés pour une même largeur de fente de 100 nm, en unité arbitraire.

En résumé, les valeurs de paramètres présentées dans le tableau 2.2 ont été retenues pour réaliser les cavités fendues à cristaux photoniques en diamant. Dans la pratique, chaque série de paramètres a été balayée sur plusieurs valeurs compte tenu des incertitudes existant sur l'étape de fabrication. Notons que la longueur de barrière n'a pas été prise en compte pour les simulations. Afin d'obtenir un facteur Q maximal, les barrières ont par conséquent été choisies très longues (48 périodes) pour ne pas influencer les facteurs de qualité. Cependant, il s'agit d'un paramètre qu'il faut également considérer pour la fabrication des cristaux photoniques car des barrières trop longues empêchent le couplage de la lumière. Comme il est impossible de connaître les facteurs de qualité qui seront obtenus après fabrication du fait même des incertitudes de fabrication, il n'est pas non plus possible de connaître la longueur de barrière qui permettra un couplage critique. Ainsi plusieurs longueurs de barrière ont été choisies pour la réalisation en plus des autres paramètres précédemment décrits et permettant le dimensionnement des cristaux photoniques.

2.5.3 Evaluation des paramètres caractéristiques des cavités à fente en diamant

2.5.3.1 Sensibilité et limite de détection théorique

Le champ étant confiné dans le milieu de faible indice de réfraction, cela permet d'obtenir une grande sensibilité à l'environnement dans la tranchée ainsi qu'à tout

2.5. Dimensionnement des cristaux photoniques

Paramètres	Unité	Plage de valeurs utilisées
épaisseur de la membrane	nm	340 - 360
largeur de fente l	$a\sqrt{3}$ nm	0.03 - 0.12
période a	nm	620 - 640
décalage des trous d	nm	6 - 33
rayon des trous $\frac{r}{a}$	-	0.27 - 0.31
largeur de guide W	$a\sqrt{3}$	1.15
longueur de barrière	nombre de trous	6 - 10

TABLE 2.2 – Jeu de paramètres utilisés pour la conception de cavités Kuramochi à fente.

changement d'état de surface. Comme nous avons pu le voir sur la figure 2.8, l'enveloppe du champ décroît lentement dans la barrière. En revanche, le champ est moins confiné que dans le cas du silicium, notamment parce que l'indice du diamant est plus faible et la bande interdite plus étroite.

Comme cela a été présenté au chapitre 1, une évaluation de la sensibilité de ce capteur optique peut se faire en mesurant le décalage en longueur d'onde de la résonance de la cavité en fonction du changement d'indice de réfraction induit à la surface du cristal photonique [194]. Or, comme le stipule notamment la formule 2.13 en perturbations établie par Joannopoulos *et al* [31], le décalage en longueur d'onde est directement proportionnel à la fraction de la densité du champ dans la cavité dans la zone perturbée. Dès lors, le confinement optique généré par la fente ne peut que contribuer à améliorer la sensibilité du cristal photonique.

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{\Delta n}{n} \cdot \left(\text{fraction de } \int \varepsilon |\vec{E}(\vec{r})|^2 \text{ dans la région perturbée} \right) \quad (2.13)$$

Grâce aux simulations, il a été montré qu'une variation de l'indice de réfraction de 10^{-3} dans le milieu environnant le cristal photonique entraîne un décalage de 580 pm de la longueur d'onde. Cela correspond à une sensibilité de 580 nm/RIU. La limite de détection, qui correspondrait à un décalage mesurable de 2 pm de la fréquence de résonance, a quant à elle été évaluée à 3×10^{-6} RIU, une valeur comparable à ce qui a pu être simulé dans des cavités à cristaux photoniques en silicium [50].

2.5.3.2 Volume de détection

Il a été montré que des volumes de l'ordre de $0.15 \lambda_0^3$ peuvent être obtenus pour ces cavités. Pour une période fixée à 620 nm, ce volume modal, qui sera du même ordre de grandeur que le volume de détection peut être aussi petit que 650 attolitres. Ce

volume est très petit. Pour fixer les idées, un tel volume de gaz dans des conditions normales de température et de pression (CNTP) contient 17 millions de molécules. En fait le volume de détection exact, d'après la formule 2.13, correspond au volume de la région perturbée, c'est à dire le volume occupé par le milieu environnant. Celui-ci vaut approximativement 100 attolitres si l'on prend un volume modal de référence de $0.15 \lambda_0^3$ et contient 3 millions de molécules de gaz.

2.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de poser les caractéristiques des cristaux photoniques afin de mieux appréhender la conception des plateformes photoniques sensibles en diamant. En structurant l'environnement d'un cristal photonique 2D, il est possible de contrôler la dispersion de la lumière dans celui-ci et ainsi optimiser ses performances en vue de son utilisation pour la détection d'espèces biochimiques. Il a été montré qu'une architecture de cavité à cristal photonique de type Kuramochi à fente dans du diamant permet de répondre aux critères essentiels pour la réalisation de biocapteurs optiques. Notamment, l'insertion d'une fente au centre du guide permet d'exalter l'interaction entre le champ et le milieu analytique afin d'améliorer la sensibilité de la structure photonique.

Par ailleurs, il a été montré que les modes résonants de la cavité à CPh 2D sont très sensibles aux variations des paramètres géométriques du cristal photonique tels que la largeur du guide et de la fente, ou encore la position des trous formant la cavité ainsi que leur rayon. Par simulations FDTD 3D, les paramètres des CPh à fente ont été ajustés, et de forts facteurs de qualité théoriques de l'ordre du million ainsi que des volumes modaux de $0.15\lambda_0^3$ ont été simulés pour ce dessin de cavité. La suite du manuscrit est consacrée au développement technologique mis en place pour la réalisation des structures simulées.

Chapitre 3

Développement des procédés de microfabrication de cristaux photoniques en diamant polycristallin

3.1 Introduction

L'architecture et les paramètres des cristaux photoniques ayant été définis par les simulations décrites au chapitre précédent, s'en suit la réalisation de ces structures. Outre ses propriétés optiques, notre choix s'est également porté vers les cristaux photoniques 2D planaires pour des raisons relatives à la fabrication de ces structures afin qu'elles soient compatibles avec les outils disponibles en salle blanche. Le développement et l'optimisation des procédés de fabrication des cristaux photoniques en diamant polycristallin a constitué une étape importante de ce travail de thèse.

Nous présenterons tout d'abord les critères que doivent réunir les films de diamant polycristallin pour optimiser la fabrication de CPh sur de grandes surfaces ayant les meilleures performances optiques possibles : cela passe notamment par le choix du substrat jusqu'au choix du réacteur et des conditions de croissance du diamant. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée aux procédés de lissage des films de diamant polycristallins qui ont été développés pour la réalisation des cristaux photoniques mais dont la portée s'étend bien au-delà de son application à la photonique. Nous présenterons ensuite les différentes étapes technologiques relatives à la microfabrication de ces structures et les outils de caractérisation utilisés pour déterminer les longueurs d'onde de résonance et les facteurs de qualité des cavités. Enfin la dernière partie de ce cha-

pitre est consacrée au développement d'une procédure technologique visant à obtenir des films polycristallins en couche mince mais dont les grains sont beaucoup plus gros et dont les propriétés se rapprochent ainsi davantage de celles du diamant monocristallin dans le but d'étudier l'influence des joints de grains dans l'obtention de meilleurs facteurs de qualité.

3.2 Contexte de l'étude

Nous avons vu dans le chapitre 1 que le diamant est un matériau prometteur, particulièrement dans le domaine de la photonique. Il est bien connu que ce domaine requiert une précision extrême quant à la fabrication des dispositifs dans la mesure où la géométrie des structures a une influence directe sur leurs performances. Contrairement aux matériaux standards largement utilisés en micro-opto-électronique, tels que le silicium, ou plus largement les semi-conducteurs de type III-V, les procédés technologiques de microfabrication sur diamant sont encore peu développés mais font l'objet d'une recherche intense à l'heure actuelle. Son inertie chimique et sa résistance à de nombreux processus physiques font qu'il est plus difficile à structurer.

Par ailleurs, un aspect important à considérer ici est le fait d'utiliser des films en diamant polycristallin. La différence majeure avec les films monocristallins se trouve dans la présence de joints de grains dont la structure et la composition chimique diffèrent du diamant. Cette caractéristique, associée au fait que la structure des films est anisotrope, rend la tâche plus complexe puisque la taille des grains de diamant, leur nombre et leur position varient en fonction de l'épaisseur du film.

Si dans le cas des architectures micrométriques de type micro-leviers, micro-électrodes, ou même dans le cas des résonateurs en anneaux par exemple, il est possible de s'affranchir des étapes de gravures en utilisant des méthodes dites de croissance sélective [71], il est plus difficile d'atteindre la précision nanométrique requise dans notre cas par ces méthodes. D'autre part, si l'on considère à plus long terme le développement de cristaux photoniques en diamant à une échelle industrielle, ou plus généralement de nanostructures en diamant, le degré d'exigence dans ce domaine quant à la reproductibilité des procédés utilisés est élevé, ce qui nous oblige à utiliser les outils de développement standards de la micro-électronique. De ce fait, à l'instar des techniques utilisées pour le silicium, des procédés de nanostructuration par gravure plasma spécifiques à la réalisation de cristaux photoniques en diamant polycristallin ont été développés à partir des procédés technologiques disponibles en salle blanche.

Dans ce contexte, nous avons bénéficié tout au long de cette thèse des moyens techniques de la Centrale de Technologie Universitaire (CTU) MINERVE située à l'IEF,

dont les procédés sont optimisés pour des substrats de 2 et 4 pouces. Les substrats en diamant ont, quant à eux, tous été réalisés au LCD du CEA-LIST.

3.3 Synthèse des films de diamant polycristallin

3.3.1 Choix du substrat d'origine

Au-delà de sa structure cristallographique, le choix du substrat dépend de plusieurs critères et notamment de ses propriétés physiques. Sa température de fusion doit être plus élevée que la température atteinte pendant la croissance du diamant (environ 800 °C). Il doit également avoir un coefficient d'expansion thermique comparable. A de telles températures, le substrat se dilate lors de la croissance et retrouve sa forme initiale lors du refroidissement. Le diamant ayant un faible coefficient d'expansion thermique, il se rétracte très peu en refroidissant. De ce fait, le film est soumis à des contraintes de compression, ce qui peut engendrer le décollement du film ou l'apparition de fissures.

La structure cristallographique du silicium étant quasi identique à celle du diamant et son paramètre de maille étant proche (5.43 Å pour le silicium contre 3.47 Å pour le diamant), il est le matériau le plus utilisé comme substrat. Des composés contenant du silicium peuvent être utilisés comme substrat, comme la silice SiO₂, le quartz ou le nitrure de silicium Si₃N₄. D'autres matériaux, les carbures, ont montré qu'ils pouvaient constituer de bons substrats également, comme le carbure de silicium (SiC), de titane (TiC) et de tungstène (WC).

Parmi ces matériaux, le choix du silicium s'est imposé de lui-même, d'autant plus que les substrats sont disponibles facilement sur de larges surfaces. Parmi les différentes structures cristallographiques du Si, nous avons choisi des substrats de type Si (100) afin de favoriser le clivage ou la découpe des échantillons lors de la fabrication des CPh, étape qui sera décrite au paragraphe 3.5.3.1.

3.3.2 Critères de croissance des films de diamant

Les différents éléments nécessaires à la croissance des films de diamant polycristallin ont été choisis à partir d'un certain nombre de critères de morphologie que doivent respecter les substrats diamant. D'une part, la croissance doit pouvoir être réalisée sur des surfaces aussi larges que 2 pouces. D'autre part, dans la mesure où les cristaux photoniques sont réalisés dans des membranes dont l'épaisseur doit être contrôlée à quelques nanomètres près, l'homogénéité des films doit être la meilleure possible sur de grandes surfaces. De ce fait, cette partie vise à exposer les choix qui ont été faits

pour l'obtention de tels films. Cela passe notamment par le choix de la méthode de nucléation des films jusqu'à celui du réacteur utilisé pour la croissance.

3.3.2.1 Choix de la méthode de nucléation

Une nucléation spontanée sur silicium donne une densité de nanocristaux de diamant trop faible ($<10^6 \text{ cm}^{-2}$) [195]. Ainsi, plusieurs méthodes ont été développées pour traiter la surface des substrats afin d'obtenir des densités de nanocristaux élevées : le scratching, le BEN (Bias Enhanced Nucleation) et le seeding.

Scratching

La première méthode à avoir été utilisée pour initier les croissances consiste à créer des défauts structuraux en exposant aux ultrasons les substrats à une solution contenant des grains de diamant de tailles microniques (typiquement de 1 à 50 μm). Elle permet d'augmenter la quantité des sites de nucléation par unité de surface jusqu'à des valeurs maximales de 10^{10} cm^{-2} [196]. Ces densités ne permettent pas la coalescence de films dont l'épaisseur est inférieure au micron.

BEN (Bias Enhanced Nucleation)

La germination assistée par polarisation consiste à polariser négativement un substrat conducteur par rapport au plasma. La double décharge ainsi créée accélère les espèces carbonées et hydrogénées chargées positivement vers la surface du silicium. Ce bombardement modifie de façon complexe la chimie de surface du silicium et favorise la nucléation du diamant. Cette méthode permet d'obtenir des densités très élevées de sites de nucléation, de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} [197]. En revanche, il est impossible de traiter des substrats de grande taille : personne n'a encore réussi à étendre le procédé au delà de 2 pouces.

Seeding

Cette technique a remplacé les techniques de scratching au LCD il y a quelques années. Elle consiste à recouvrir les substrats de nanoparticules de diamant dont la taille avoisine la dizaine de nanomètres en moyenne [198]. Pour cela, deux modes opératoires ont été mis au point pour améliorer cette technique et la rendre reproductible. Le premier consiste à utiliser une solution polymère d'alcool polyvinylique (PVA) dans laquelle les nanoparticules de diamant ont été préalablement dispersées. Le film polymère est ensuite étalé sur le substrat à l'aide d'une tournette, plus communément appelée technique de « spin-coating » [199]. Le deuxième consiste à d'abord déposer sur

3.3. Synthèse des films de diamant polycristallin

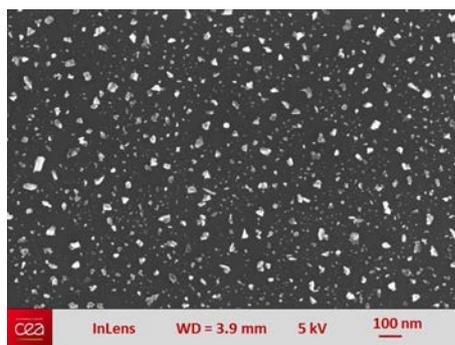


FIGURE 3.1 – Image MEB d'un nanoseeding de nanoparticules de diamant sur un substrat de silicium.

le substrat une fine couche de polymère chargé positivement, du poly(diallyl-diméthyl-ammonium-chloride) (PDDAC), puis à le recouvrir de nanoparticules de diamant chargées négativement par simple trempage. L'interaction électrostatique existant entre les particules et le substrat permet d'obtenir une dispersion homogène des nanodiamants à la surface [200]. Dans les deux cas, le polymère est ensuite brûlé par le plasma lors de la croissance et il ne subsiste à la surface du substrat que les nanoparticules de diamant comme l'ont montré des études XPS.

Parmi les différentes méthodes existantes que nous venons de présenter, le choix d'utiliser la technique de seeding a été fait pour deux raisons principales. D'une part elle est compatible avec les tailles de substrats qui sont utilisés puisqu'elle est indépendante de la surface à recouvrir, et d'autre part elle permet d'atteindre de fortes densités de nanoparticules de diamant ($> 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [200]) et ce de façon très homogène sur toute la surface du substrat. Les substrats de silicium 2 pouces ayant servi à la croissance des films de diamants ont donc été préparés selon le protocole utilisant du PDDAC. Cependant, le seeding a été réalisé par procédé de dip-coating (aussi bien le dépôt de PDDAC que celui de nanodiamants). En effet, ce procédé permet d'améliorer la reproductibilité et l'homogénéité du seeding de nanodiamants sur nos substrats, notamment grâce au fait que l'étape de séchage peut être contrôlée.

Le substrat est d'abord immergé dans une solution de PDDAC 0.2 wt % pendant 10 minutes. A l'aide du dip-coater, le substrat est ensuite introduit à une vitesse de 10 mm.min^{-1} dans une solution de nanodiamants HPHT 20 nm (Van Moppes SYNDIA GAF 0 - 0.02) puis extrait avec une vitesse de sortie de 1 mm.min^{-1} . Une caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB) est ensuite réalisée afin de vérifier que le seeding de nanoparticules est homogène et qu'il ne présente pas d'agrégats en surface. La figure 3.1 montre un cliché MEB d'un substrat en silicium recouvert de nanodiamants dispersés.

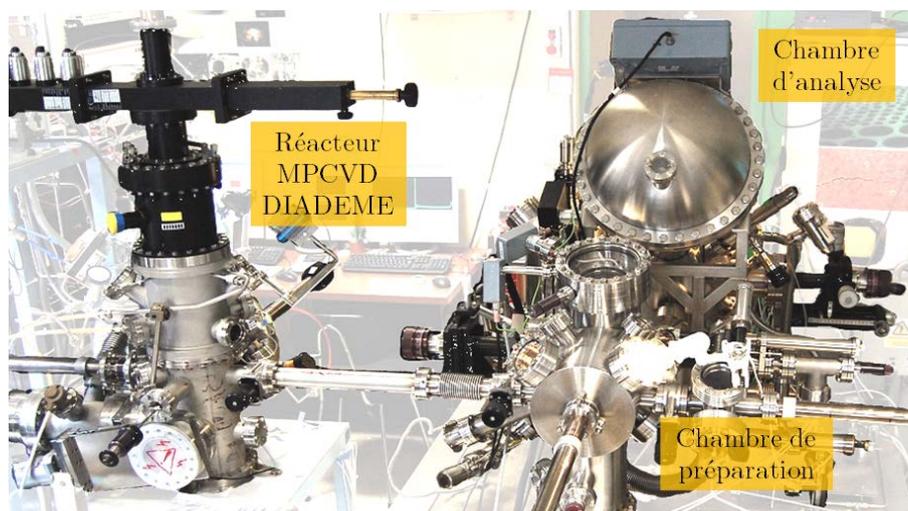


FIGURE 3.2 – Photographie de l'ensemble de recherche DIADEME [201]

3.3.2.2 Choix du réacteur de croissance

Le choix de la méthode de nucléation ne suffit pas à obtenir des films homogènes en épaisseur sur des surfaces aussi grandes que 2 pouces. Le réacteur utilisé et sa géométrie, ainsi que les conditions de croissance sont également primordiales.

Le LCD dispose de 7 réacteurs de croissance diamant MPCVD dont un notamment est optimisé pour la croissance homogène de films diamant intrinsèque polycristallins sur des substrats 2 pouces. Il s'agit du réacteur nommé DIADEME (« DIAMOND DEVELOPMENT FOR MICRO-ELECTRONICS »), et a été utilisé pour la réalisation de films minces de diamant pour la réalisation de nos cristaux photonique

DIADEME est un ensemble de recherche qui a été conçu au LCD (*cf* figure 3.2). Il est constitué de deux sous-ensembles :

- un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes (MPCVD) pour la croissance des films en diamant polycristallin.
- une chambre d'analyse et de préparation sous ultravide pour les analyses de spectroscopies électroniques XPS, Auger et AFM.

Un avantage de ce réacteur est de pouvoir synthétiser des films avec un faible taux d'azote, grâce à un système de vide optimisé. En effet, l'azote se comporte comme un dopant profond et perturbe sérieusement les mécanismes de texturation lors de la croissance. La chambre du réacteur est également reliée à un système d'analyses de surface XPS, Auger et AFM. Dans cette étude, le système d'analyse XPS, décrit ultérieurement dans le chapitre 4, sera utilisé.

3.3. Synthèse des films de diamant polycristallin

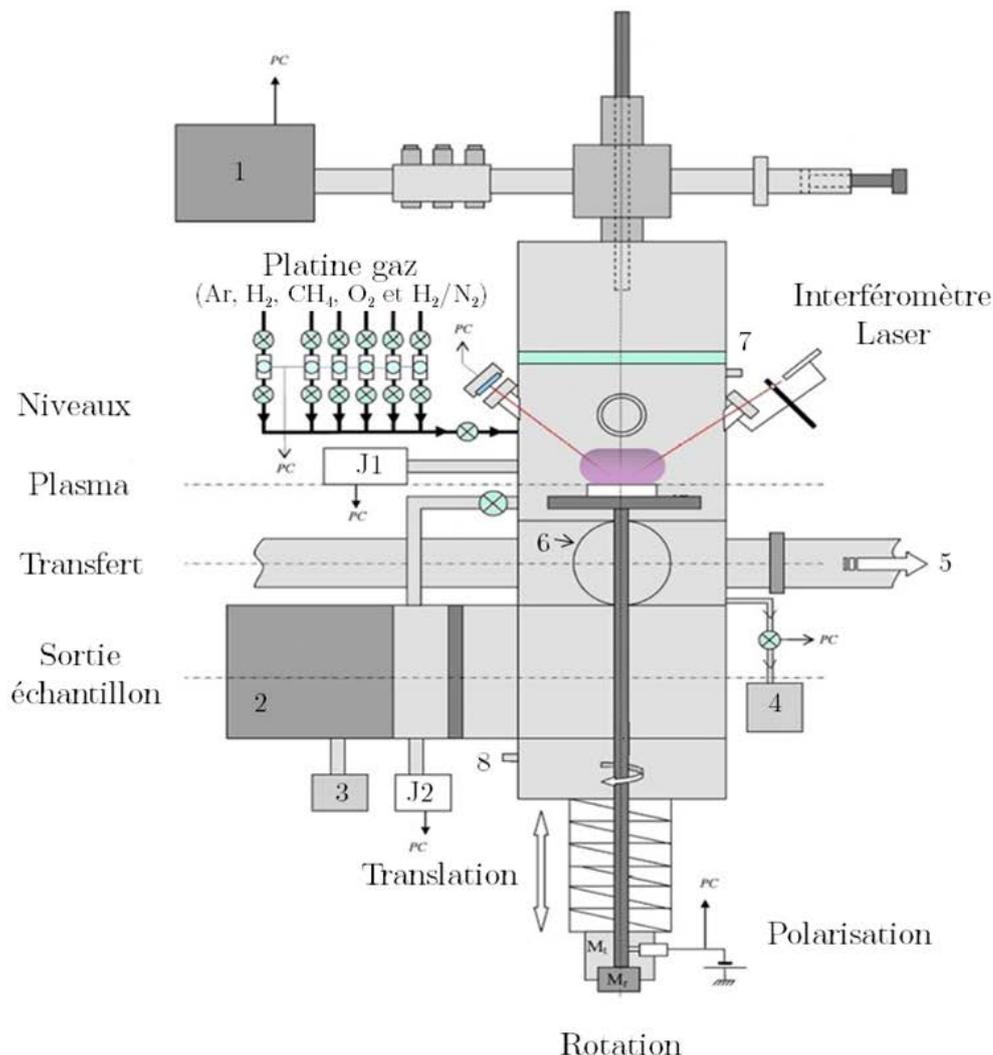
Bien que sa géométrie limite la surface de synthèse de films sur des substrats 2 pouces, l'homogénéité et la reproductibilité des croissances ont été optimisées sur silicium grâce à l'utilisation d'un porte substrat rotatif pour uniformiser le plasma sur l'échantillon de silicium pendant la croissance [202]. De ce fait, ce réacteur permet de synthétiser des films minces dont le profil en épaisseur est symétrique par rapport au centre du substrat et c'est avant tout ce pourquoi il a été choisi. Des taux d'uniformité en épaisseurs meilleurs que 5 % ont été montré par Saada *et al* [203].

3.3.2.3 Conditions de croissance

Le réacteur DIADEME est un réacteur MPCVD dont le schéma est représenté sur la figure 3.3. Les procédés MPCVD présentent des avantages majeurs pour la croissance de films de bonne qualité. Ils permettent notamment d'avoir une bonne stabilité et une bonne reproductibilité du plasma micro-onde non isotherme pour réaliser des dépôts en continu sur des temps longs. Par ailleurs, la génération d'un plasma de haute densité favorise des vitesses de croissance élevées tout en gardant une bonne qualité du diamant. Enfin, ils permettent d'étendre les croissances aux substrats de grandes tailles du fait de l'uniformité de la température en surface.

Les micro-ondes sont générées par un magnétron de type SAIREM de fréquence 2.45 Ghz et de puissance maximale 2 kW refroidi par circulation d'eau. L'onde électromagnétique est alors transmise à travers le guide d'ondes jusqu'à l'antenne de couplage située sur la partie supérieure du réacteur et orientée sur l'axe de la cavité cylindrique. Cette antenne émet les micro-ondes dans la cavité formée par les parois du réacteur, dont la géométrie est ajustée de façon à ce que le maximum d'amplitude du champ électromagnétique se trouve au niveau de la surface de l'échantillon pour que le plasma puisse se former à cet endroit. Une fenêtre en quartz de 150 mm de diamètre permet d'assurer la propagation des microondes dans la cavité tout en assurant l'isolation de l'enceinte du réacteur du milieu extérieur et ainsi éviter toute incorporation d'impuretés dans le milieu réactionnel.

Le débit des gaz injectés dans le réacteur, c'est à dire le méthane et l'hydrogène, est régulé et maintenu constant grâce à des débitmètres massiques. Le milieu réactionnel, ou plasma, est ensuite créé à partir de l'ionisation des molécules de gaz par le champ électromagnétique des micro-ondes. Si la puissance réfléchie est minimisée, un régime d'onde stationnaire s'établit : le plasma se situe donc au niveau du maximum du champ et vient s'accrocher au niveau du porte substrat sur lequel aura lieu la croissance du diamant. La pression du milieu est régulée par l'intermédiaire d'une vanne de fuite pendant tout le temps que dure la croissance.



Légende :

- 1 : Générateur micro-ondes à 2,45Ghz
- 2 : Pompage à vide secondaire (pompe turbomoléculaire)
- 3 : Pompage à vide primaire à palettes
- 4 : Pompage à vide primaire à membrane
- 5 : Transfert vers chambre de préparation UHV
- 6 : Porte d'introduction de $\varnothing 100$ mm pour substrat 2 pouces
- 7 : Entrée refroidissement par eau des doubles parois
- 8 : Sortie refroidissement par eau des doubles parois
- Mt : Moteur pour la translation
- Mr : Moteur pour la rotation
- J1 : Jauges de pression primaire de type Baratron
- J2 : Jauges de pression secondaire de type Bayard-Alpert

FIGURE 3.3 – Vue de face du réacteur MPCVD DIADEME [201]

3.3. Synthèse des films de diamant polycristallin

Paramètres		Valeur
Pression	mbar	35
Température	K	1123
Débit total des gaz	sccm	250
Proportion de CH ₄	%	0.6
Proportion de H ₂	%	99.4
Puissance	W	900
Vitesse de croissance	nm/h	220

TABLE 3.1 – Conditions de croissance des films diamant polycristallins sous DIADEME

Le tableau 3.1 résume les conditions de croissance des films de diamant polycristallin réalisés dans le réacteur DIADEME.

3.3.3 Caractérisation des films après croissance

3.3.3.1 Homogénéité

Les épaisseurs des films ont été évaluées par une technique de cartographie optique par interférométrie. Cette méthode de mesure exploite les interférences provenant des différentes réflexions aux interfaces diamant/silicium et diamant/air, et est parfaitement adaptée pour la mesure de films minces de plusieurs centaines de nanomètres. Elle permet de mesurer avec précision (de l'ordre du nm) l'épaisseur du film réalisé suivant le diamètre du substrat. L'homogénéité h d'un film peut ensuite être calculée selon la formule suivante : $h = \frac{e_{max} - e_{min}}{e_{max} + e_{min}}$, où e_{max} et e_{min} représentent respectivement l'épaisseur maximale et l'épaisseur minimale mesurées sur le substrat. Une autre indication simple permettant d'évaluer rapidement l'homogénéité du film est l'observation de sa couleur. Une couleur uniforme est caractéristique d'une bonne uniformité.

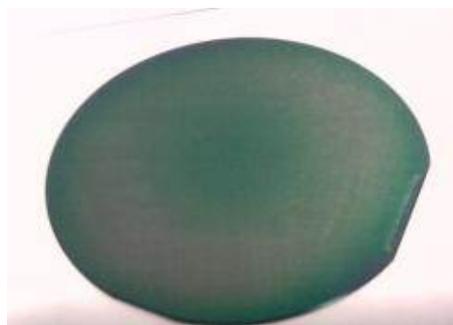


FIGURE 3.4 – Film mince de diamant CVD polycristallin sur un wafer silicium 2 pouces. La couche diamant présente une homogénéité de 2%.

Ainsi, des films de diamant polycristallin sur des substrats 2 pouces pouvant

atteindre une homogénéité de 2 % ont pu être réalisés. Un exemple de film de diamant de 400 nm d'épaisseur sur un substrat en silicium 2 pouces est représenté sur la figure 3.4.

3.3.3.2 Caractérisation morphologique par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Afin d'étudier la morphologie des grains de diamant et de mesurer leur taille, les films de diamants ont été caractérisés en sortie de croissance par microscopie électronique à balayage. C'est une technique simple et rapide qui permet d'analyser les substrats de façon non destructive.

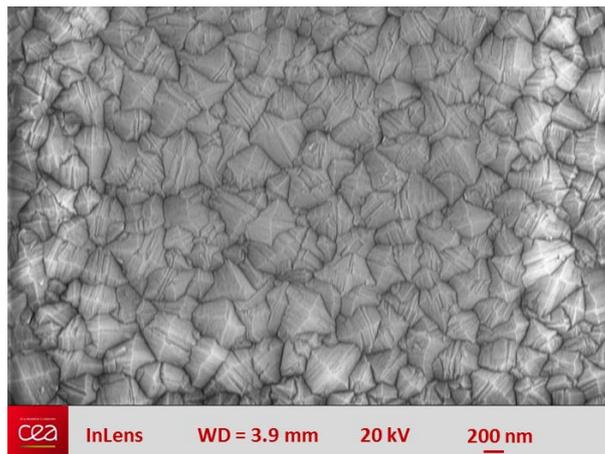


FIGURE 3.5 – Image MEB d'un film de diamant polycristallin réalisé avec le réacteur DIADEME dont l'épaisseur est de 400 nm - Vue de dessus

La figure 3.5 présente un exemple de l'aspect de la surface d'un film polycristallin d'une épaisseur de 400 nm réalisé avec DIADEME dans les conditions de croissance précédemment décrites. La taille de grain est variable et peut atteindre généralement des dimensions équivalentes à l'épaisseur du film dans le cas de couches minces. Les grains adoptent préférentiellement une morphologie pyramidale dont les faces sont orientées selon le plan cristallographique (111). L'avantage de cette morphologie est qu'elle limite le recouvrement des grains et donc la présence d'espaces d'air à l'intérieur du film diamant. L'impact sur la variation de la constante diélectrique au sein du film diamant est alors minimisé.

3.4 Développement d'un procédé de lissage des films polycristallin

3.4.1 Intérêt

Nous avons évoqué dans le chapitre 1 que le diamant était un matériau d'avenir de par ses excellentes propriétés chimiques et physiques. Cependant, la majorité des applications industrielles des films diamant CVD est limitée par la non-uniformité des dépôts et sa rugosité de surface élevée. Certains domaines tels que l'électrochimie se satisfont des grandes surfaces développées par la rugosité des films. En revanche, l'optique est un domaine pour lequel ces aspects sont problématiques.

Nous avons vu précédemment que dans le cas de cristaux photoniques à détection dans l'infrarouge, les épaisseurs de membranes sont de l'ordre de 400 nm. La rugosité de surface RMS (Roughness Mean Square) est estimée à 40 nm en moyenne, avec des amplitudes de rugosité peak to valley (PV) qui peuvent atteindre une centaine de nanomètres. Cette valeur de rugosité est trop importante pour que les techniques de lithographie électronique conventionnelles puissent être utilisées sans altération de la définition des motifs. Par ailleurs, la réalisation de cavités à forts facteurs de qualité s'avèrerait difficile en raison d'une trop grande diffusion à la surface des membranes. Dans ce contexte, afin d'obtenir des rugosités de surface comparables à celle du silicium par exemple (typiquement, largement inférieure à 1 nm RMS), la fabrication des CPh doit précéder d'une étape de planarisation des films de diamant.

Qui plus est, l'intérêt de développer un procédé technologique de lissage des films diamant va au-delà de son application aux CPh. Par exemple, nous avons évoqué le fait que le diamant avait une excellente conductivité thermique, ce qui fait de lui un matériau prometteur quant à son utilisation dans des applications radio-fréquence de puissance. Une autre application visant à tirer profit de la bonne capacité du diamant à dissiper la chaleur est de remplacer la silice couramment utilisée dans la technologie dite Silicon-On-Insulator (SOI) par une couche de diamant CVD. Cette approche a été étudiée par de nombreux groupes dont le nôtre au CEA-LIST [204, 205]. Dans ce cas-ci, et afin de développer la technologie Silicon-On-Diamond (SOD), il est nécessaire de passer par des étapes de collage qui nécessitent des surfaces très planes. Le procédé de lissage développé pourrait être utilisé à ces fins.

3.4.2 Principe du procédé de lissage

3.4.2.1 État de l'art

De nombreuses études ont été réalisées pour parvenir à réduire la rugosité de surface de films en diamant polycristallin via l'utilisation de procédés divers et variés comme le lissage par laser, par ion-beam, par décharges électriques, par lissage thermo-mécanique ou encore par gravure plasma [206, 207, 208]. Les méthodes classiques de polissage mécanique ne sont pas les plus adaptées dans le cas du diamant dans la mesure où nous avons évoqué l'extrême dureté de ce matériau. Les temps de procédure sont très souvent longs et fastidieux, mais surtout ces méthodes sont peu adaptables aux films minces (typiquement, inférieurs au micron). A cela s'ajoute le fait que la structure polycristalline du diamant ne favorise pas l'obtention de surfaces ayant une très faible rugosité : les grains peuvent se détacher au niveau des joints de grains, dont la résistance à une sollicitation mécanique est nettement plus faible. L'utilisation d'une gravure chimique associée à un polissage mécanique (Chemical Mechanical Polishing, ou CMP) à l'aide de nanodiamants a été proposée et a donné des résultats prometteurs [209] puisque des rugosités de surface de 5 nm ont pu être obtenues. Plus récemment, Thomas *et al* ont développé un procédé CMP n'utilisant pas de diamant mais une solution alcaline de silice [210]. Des rugosités de 2.8 nm sur des surfaces de 5 μm \times 5 μm ont pu être obtenues partant de films d'environ 400 nm d'épaisseur. Cependant, l'obtention d'un film lisse par ces méthodes nécessite au moins plusieurs heures.

Une méthode alternative permettant de gagner en temps de procédé a été proposée il y a plusieurs années par Vivensang *et al* [211] et consiste à réaliser un transfert de planarisation de surface à partir d'une couche de silice en utilisant des méthodes de gravure ionique réactive (RIE). Partant de films de 2 μm d'épaisseur pour une rugosité RMS de 40 nm, ces derniers ont réussi à obtenir des rugosités RMS finales de 14 nm (3 μm \times 3 μm scan AFM). Combinée à un polissage mécano-chimique traditionnel, cette idée a été reprise et développée par Rabarot *et al* [212, 213] pour obtenir des rugosités RMS de 1.5 à 3 nm (2 μm \times 2 μm scan AFM) pour des films épais de 200 nm à 5 μm .

3.4.2.2 Approche utilisée

Pour simplifier le procédé de Rabarot *et al* en évitant l'étape de polissage mécanique, et obtenir des temps plus courts de traitement des substrats, la méthode qui a été développée repose entièrement sur ce principe de transfert de planéité. Elle a été adaptée à des films ayant des épaisseurs allant de 200 nm à 5 μm . L'idée est de venir déposer une couche de silice plane sur le diamant et de transférer cette planéité de surface au diamant.

3.4. Développement d'un procédé de lissage des films polycristallin

Pour cela, un procédé en deux étapes a été développé et consiste à :

1. Choisir la silice appropriée permettant d'avoir une rugosité de surface faibles et la méthode de dépôt adéquate.
2. Développer une recette de gravure par plasma ayant une sélectivité égale à 1 pour le diamant et la silice, dit autrement, une recette de gravure qui grave le diamant et la silice à la même vitesse.

La gravure plasma utilisée pour le lissage du diamant a été réalisée dans un bâti de gravure plasma à induction couplée (ICP).

Principe de l'ICP

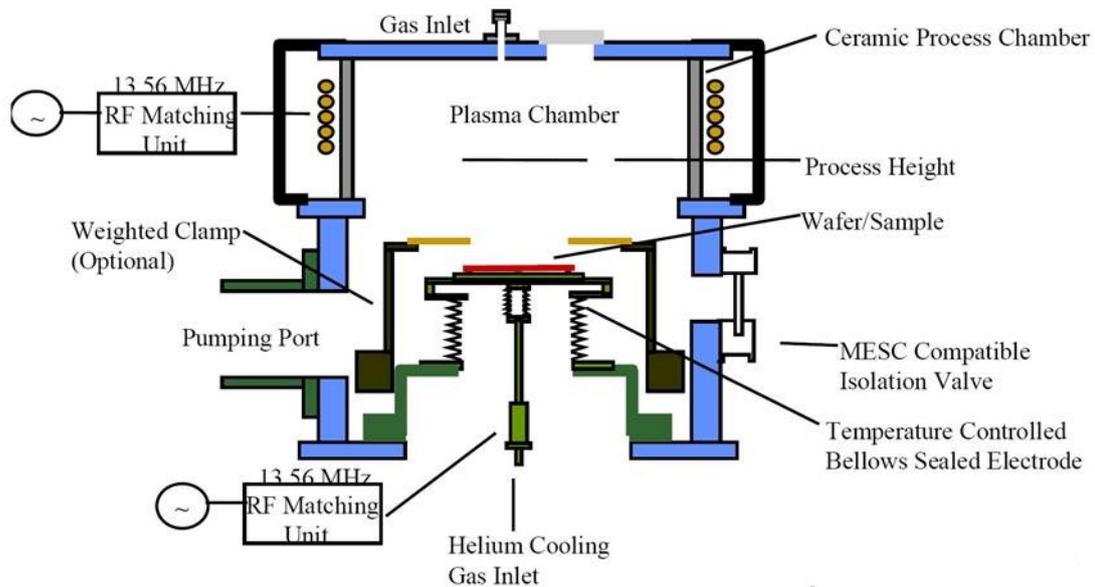


FIGURE 3.6 – Schéma d'un bâti de gravure ICP STS [214]

Cette technique de gravure est une des techniques les plus employées dans l'industrie de la microélectronique. Elle offre la possibilité d'atteindre des vitesses de gravure plus grandes par rapport aux autres techniques de gravure sèche. La gravure ionique réactive (RIE) consiste à exposer le substrat à un plasma provenant de l'ionisation d'espèces gazeuses. Ces espèces sont créées par un champ électromagnétique généré par une bobine alimentée par un générateur radio-fréquence de 13,56 MHz (Générateur COIL). Ce plasma a la particularité d'être enrichi en radicaux libres (F, O ou Cl selon les gaz disponibles) dispersés dans un gaz neutre qui vont se recombiner avec les atomes cibles du substrat. La gravure résulte donc de deux phénomènes : un processus physique lié au bombardement des espèces ioniques sur le substrat, et un processus chimique issu de la réaction entre les radicaux et le matériau. Un autre avantage majeur

est qu'il est possible de contrôler l'activité des gaz indépendamment de la polarisation donnée au substrat par le deuxième générateur (Générateur PLATEN). Ainsi, en ajustant la puissance appliquée à l'échantillon, il est possible de contrôler l'angle d'arrivée et l'accélération des espèces ionisées sur le substrat. La gravure peut donc être préférentiellement isotrope ou anisotrope selon l'application visée.

Principe du lissage

Les différentes étapes sont représentées sur la figure 3.7.

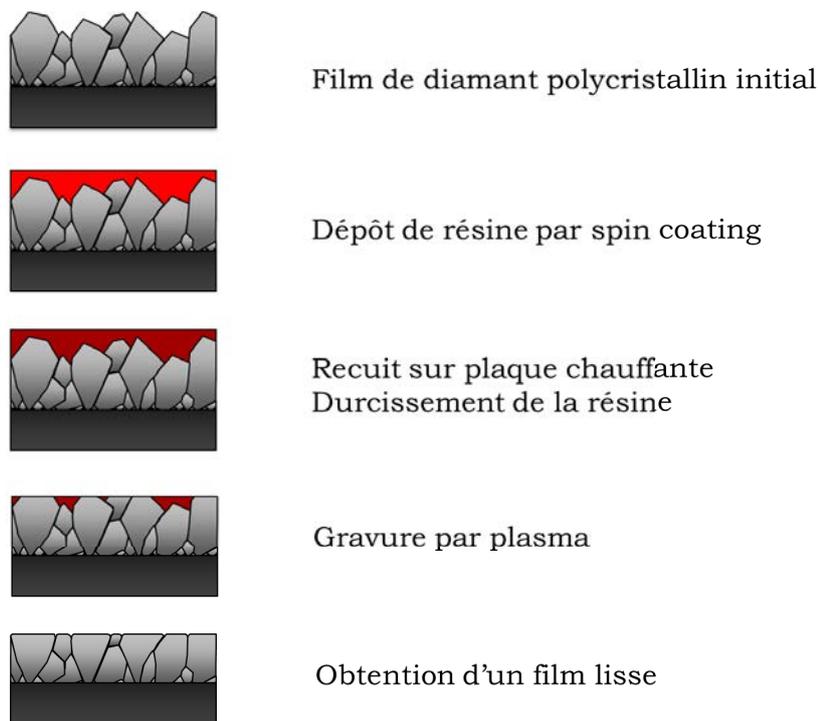


FIGURE 3.7 – Différentes étapes du procédé de planarisation d'un film de diamant polycristallin

3.4.2.3 Choix de la silice utilisée pour la planarisation

La silice obtenue par PECVD n'est pas appropriée dans notre cas si l'on ne souhaite pas passer par une étape de polissage mécanique. Générée par un plasma fait d'un mélange de silane et de protoxyde d'azote, les pics de diamant constituent des sites d'accroches préférentiels à défaut des creux que l'on cherche à recouvrir. La couche de silice obtenue épouse donc la forme du diamant sans être plus lisse, comme le montre l'image représentée sur la figure 3.8, dans le cas d'un film de 3 μm de diamant recouvert d'une couche de 150 nm de silice PECVD. C'est d'ailleurs pour cela que le procédé développé par Rabarot *et al* comprend une étape de polissage mécanique avant gravure.

3.4. Développement d'un procédé de lissage des films polycristallin

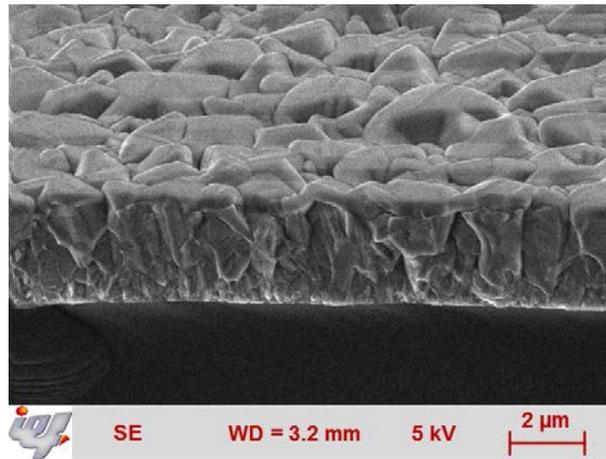


FIGURE 3.8 – Film de diamant polycristallin recouvert de 150 nm de silice PECVD

Une résine électronique a donc été utilisée, la silsesquioxane hydrogénée (HSQ), qui a la particularité d'avoir une composition et des propriétés proches de celles de la silice une fois recuite. L'avantage majeur par rapport à l'utilisation de la silice PECVD est qu'un dépôt de résine est facile et rapide puisqu'il se fait par spin-coating. En outre, si l'épaisseur de résine choisie est suffisante, le dépôt permet de recouvrir uniformément les grains de diamant, et la surface est localement lisse, puisque la rugosité passe de celle du film diamant à celle de la résine.

La HSQ présente une structure sous forme de cage comme représentée figure 3.9 ce qui se traduit par une porosité de la couche déposée.

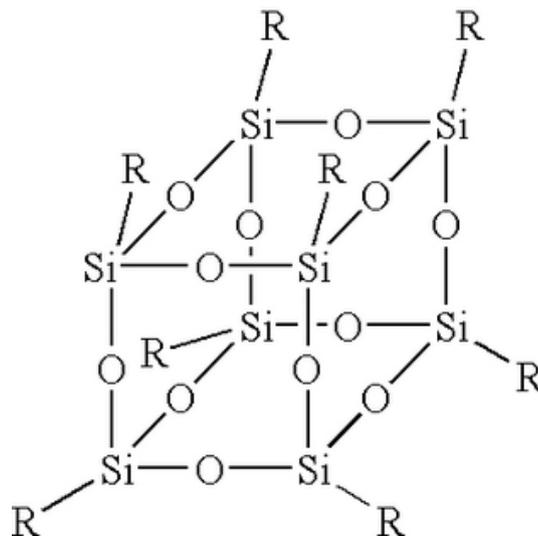
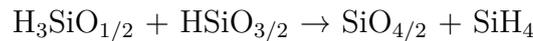
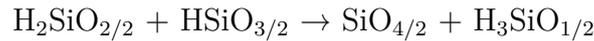


FIGURE 3.9 – Structure chimique de la résine HSQ. Le groupement R est un hydrogène dans le cas de la HSQ

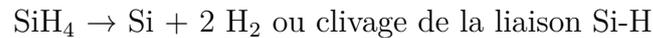
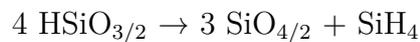
Plusieurs études de son comportement sous l'effet de recuits ont été faites [215,

216, 217, 218] et ont montré que sa conformation change selon la température de recuit atteinte. Les différentes étapes pendant le recuit sont :

- Température ambiante - 200 °C : évaporation du solvant
- 250 - 350 °C :



- 350 - 450 °C :



- Supérieure à 450 °C : début de la disparition de la structure poreuse.

Notons que la contrainte dans la couche de résine est maximale vers 340 °C. Au-delà, celle-ci change de conformation dans la mesure où la majorité des liaisons sont des liaisons Si-O-Si plutôt que H-Si-O [216] du fait de l'incorporation d'oxygène. La structure de silice n'est obtenue qu'à partir de 650 °C et plus.

Cette résine est distribuée commercialement par la société DOW CORNING à différentes concentrations selon les épaisseurs désirées. Deux résines ont principalement été utilisées :

- la XR1541-6% : elle permet de déposer des couches d'épaisseur allant de 85 à 180 nm après recuit à 150 °C.
- la FOX[®]-15 (Flowable OXide) : elle permet de déposer des couches d'épaisseur allant de 380 à 500 nm.

Le solvant utilisé dans les deux cas est le MethylIsoButylKetone (MIBK). Il est aussi possible de l'utiliser pour retirer la résine avant recuit .

3.4.3 Développement du procédé de lissage de films minces de diamant polycristallin

Au début de ces travaux de thèse, le développement de la recette de gravure dite « lente » présentée au paragraphe suivant a permis de constituer une base solide de procédé de lissage pour l'optimisation et le développement d'une technologie adaptée à tous types de films diamant polycristallin. Ainsi, partant d'un savoir-faire connu, un procédé de lissage rapide de films minces de diamant polycristallin a été développé.

3.4. Développement d'un procédé de lissage des films polycristallin

Cette partie traite donc du développement du procédé de planarisation des films minces de diamant polycristallin par gravure ICP. Typiquement, des films de 400 nm d'épaisseur, rugosité incluse, ont été utilisés pour l'optimisation des conditions de gravure. Ce procédé est applicable à des films dont l'épaisseur est de plusieurs centaines de nanomètres.

3.4.3.1 Développement de la première recette de lissage : recette lente

Les principaux paramètres de l'ICP qui permettent de contrôler la gravure et la vitesse sont :

La nature des gaz Les gaz disponibles sont : O_2 , Ar, C_4F_8 et SF_6 . Il s'agit du paramètre le plus significatif quant à l'efficacité de la gravure.

La puissance « coil » Il s'agit de la puissance du premier générateur relié à la bobine. En augmentant la puissance on favorise l'ionisation des espèces gazeuses. On joue sur la chimie, la gravure se fait alors davantage par interaction chimique avec le matériau. En parallèle, il faut aussi que le débit des gaz injectés soit suffisant pour que le nombre d'espèces ionisées augmente.

La puissance « platen » Il s'agit de la puissance du deuxième générateur relié au substrat. Elle contrôle la polarisation donnée à l'échantillon. En augmentant la puissance, on augmente l'énergie directionnelle des ions arrivant sur le substrat. On joue davantage sur la gravure physique.

La pression Une faible pression permettra une plus grande liberté de mouvement aux espèces ionisées, ce qui se traduit également par une plus grande vitesse d'accélération dans la chambre et une orientation du flux d'espèces. Inversement à cela, une pression plus grande favorise les collisions entre les espèces ce qui diminue leur énergie et donc leur vitesse.

Bien que le diamant soit inerte chimiquement, un fort bombardement ionique de certains gaz ionisés comme l'oxygène, le chlore Cl_2 , $SiCl_4$ et certains gaz fluorés tel que le SF_6 , le CF_4 ou encore le CHF_3 permet d'attaquer le diamant [85]. L'oxygène reste le gaz le plus efficace à utiliser pour attaquer le diamant par gravure ionique : les liaisons carbone sp^3 du diamant sont cassées et il est alors possible de l'oxyder en espèces volatiles, CO et CO_2 . Des études ont également montré que l'utilisation d'argon dans les gravures plasma avait un effet lissant [207]. En effet, l'argon est un gaz inerte lourd qui a l'avantage de venir bombarder le diamant et la silice. Le processus est purement

Chapitre 3. Développement des procédés de microfabrication de cristaux photoniques en diamant polycristallin

Paramètres		Valeurs
Flux de O ₂	sccm	22.5
Flux de Ar	sccm	7.5
Pression	mTorr	10
Puissance _{COIL}	W	600
Puissance _{PLATEN}	W	40
Température	°C	25

TABLE 3.2 – Paramètres de l’ICP utilisés pour la recette dite « lente »

physique, il n’y a pas de réaction chimique dans ce cas. Le diamant étant très résistant, la gravure de la silice est favorisée par rapport à celle du diamant. Une première recette de lissage avait déjà été mise au point à l’IEF au moment de débiter mes travaux de thèse à partir d’un mélange gazeux d’oxygène et d’argon. En jouant sur les paramètres précédemment cités, une sélectivité de 1 pour 1 a pu être obtenue pour la silice et le diamant polycristallin avec une vitesse de gravure de 13 nm/min. Les paramètres sont regroupés dans le tableau 3.2.

La figure 3.10 présente l’état de surface d’un film de diamant polycristallin recouvert de résine HSQ à différentes étapes du lissage.

Dans ces conditions, la rugosité de surface des échantillons a ensuite été caractérisée par Microscopie à Force Atomique (AFM) sur des zones de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. La rugosité RMS est un paramètre statistique de description de la surface qui représente les variations des hauteurs de la surface autour de la valeur moyenne. La valeur de la RMS et du PV d’un film de diamant après lissage ont été déterminées (*cf* figure 3.11). Des trous sont présents sur la surface du film diamant et sont attribués à une contamination de la résine. Ils pénalisent de peu la valeur de la RMS obtenue mais surtout celle du PV. Cependant, une valeur de 0.9 nm RMS a pu être obtenue sur des surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Cette valeur est meilleure que celles obtenues par les méthodes développées par les groupes précédemment cités, et surtout, sur de plus grandes surfaces.

Mode opératoire

La procédure complète du lissage est réalisée selon les étapes suivantes.

Nettoyage

En sortie de croissance, les substrats en diamant sur wafer en silicium 2 pouces sont préalablement nettoyés selon la procédure suivante afin que toute contamination,

3.4. Développement d'un procédé de lissage des films polycristallin

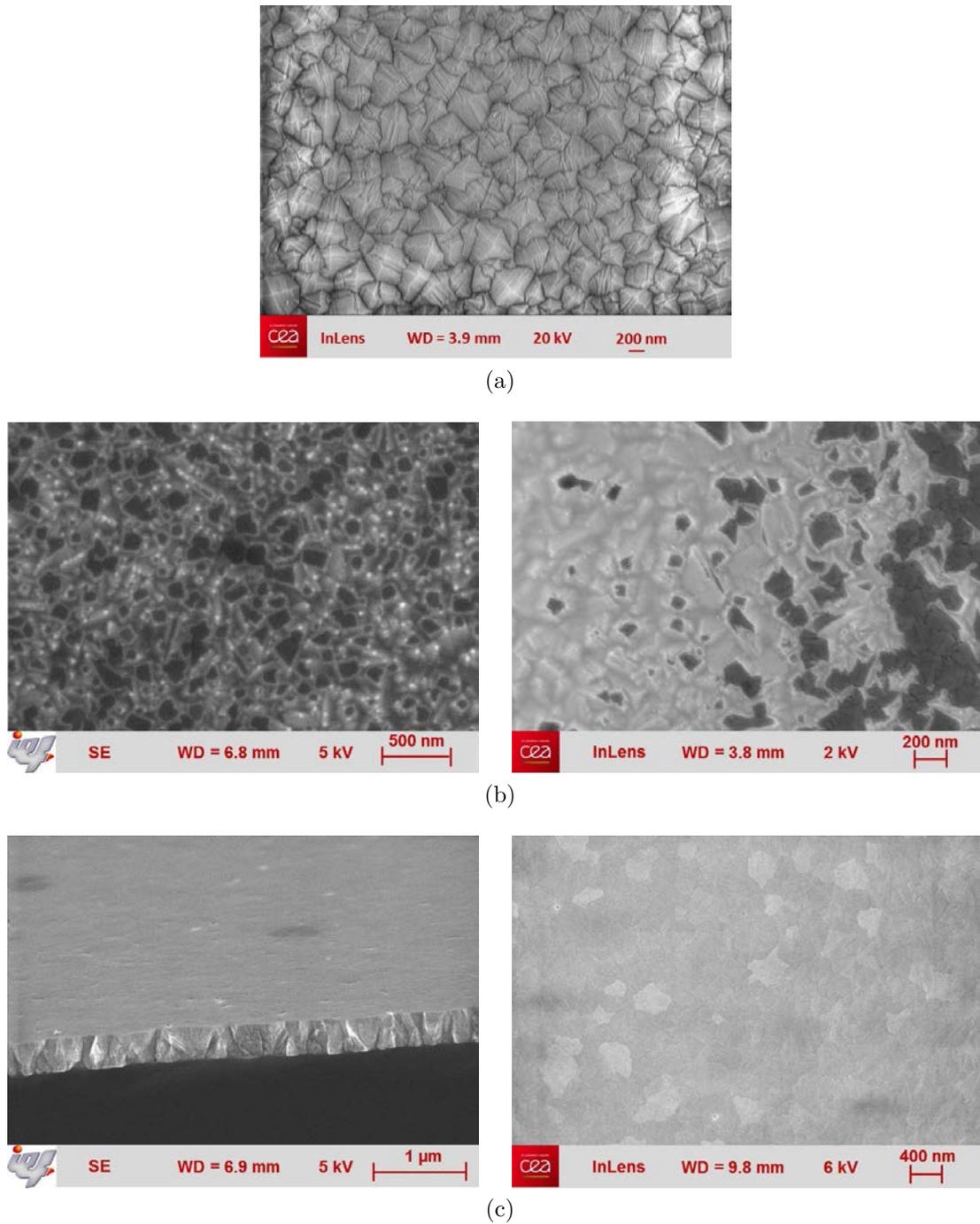


FIGURE 3.10 – Film mince de diamant polycristallin (a) en sortie de croissance (les faces (111) prédominant). (b) en cours d’aplanissement : le haut des pyramides de grains de diamant commencent à être lissés. (c) après aplanissement. Vue à 45° et de dessus.

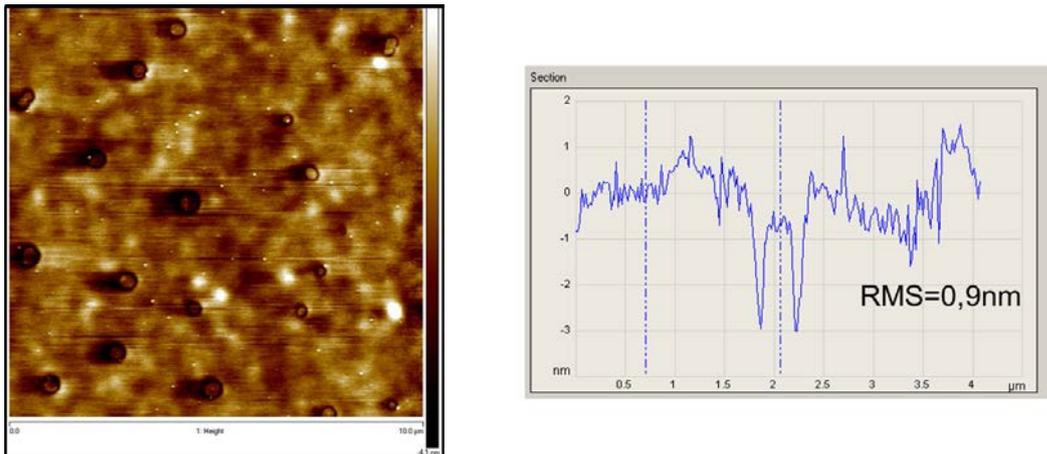


FIGURE 3.11 – Caractérisation AFM d’une surface de diamant après lissage en utilisant le procédé de gravure lent. A Gauche : topographie de la surface. A droite : profil de rugosité.

résidu organique ou particule, soit éliminé. Ce nettoyage est une étape essentielle dans la mesure où la qualité de l’enrésinement dépendra directement de la présence de poussières à la surface du diamant. Ces poussières se retrouvent bloquées par la résine et forment ainsi un micro-masquage lors de la gravure. Cela se traduit par la présence de trous à la surface des films diamant qui modifieraient les propriétés optiques des membranes à cristaux photoniques.

- 5 minutes aux ultrasons successivement dans les solvants suivants : acétone, éthanol, eau déionisée (DI) ; puis rinçage à l’eau DI
- Quelques minutes dans une solution piranha $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 3 :1. Ce nettoyage permet d’éliminer toutes les contaminations organiques. Bien que le diamant résiste à la solution piranha, nous avons pu constater que les joints de grains ont tendance à être gravés plus rapidement ce qui accentue légèrement la rugosité (ceci est d’autant plus vrai lorsque le film est lissé).
- Rinçage dans un bain d’eau DI avec bullage d’azote et séchage.

Dépôt de la résine

Une fois les wafers nettoyés, la XR1541-6 est déposée sur le diamant par spin-coating. Le spin-coater accélère pendant 6 secondes avec une accélération de 150 tours/min/s pour atteindre une vitesse de 1000 tours/min maintenue pendant une minute. Le substrat est ensuite recuit sur une plaque chauffante pendant trois minutes à 150 °C. On obtient au final une épaisseur de résine de 160 nm après recuit.

3.4. Développement d'un procédé de lissage des films polycristallin

Gravure

Le wafer en diamant recouvert de résine est ensuite collé à l'aide d'un peu d'huile FOMBLIN sur un wafer 4 pouces, format standard des wafers adaptés à l'ICP. En considérant que le film de 400 nm possède une rugosité de surface de 40 nm et les 160 nm de résine déposée, il faut donc graver au total 200 nm avec une vitesse de gravure de 13 nm/min.

Nettoyage final

Une fois le lissage effectué, il se peut que des traces de HSQ restent dans certaines zone de l'échantillon. Le substrat est alors nettoyé dans une solution de BHF (Buffred HydroFluoric acid solution) pendant une dizaine de secondes puis séché à l'azote. Le BHF est une solution de HF tamponnée par NH_4F et a l'avantage de maintenir la quantité d'ion H^+ constante, ce qui permet d'obtenir une vitesse de gravure constante pendant le temps de la gravure.

3.4.3.2 Développement de la seconde recette de lissage : recette rapide

La vitesse du procédé de lissage développé précédemment est relativement lente. Adaptée aux films minces, cette étape sera cependant très longue si l'on souhaite l'appliquer à des films plus épais (quelques microns) qui possèdent une rugosité de surface plus grande. A partir de la recette précédemment développée, il s'agissait d'atteindre un nouveau point d'équilibre où la vitesse de gravure du diamant et de la résine sont identiques. Ce travail a débuté en commençant par augmenter les puissances COIL et PLATEN, ainsi que les flux de gaz de l'argon et de l'oxygène, et enfin la pression. Toutefois aucune combinaison n'a permis d'atteindre des vitesses identiques, le diamant étant toujours gravé plus vite. Dans la littérature, différents mélanges gazeux ont été étudiés pour augmenter l'efficacité de la gravure du diamant : O_2 , O_2 :Ar, O_2 : CF_4 , O_2 : H_2 , CHF_3 , SF_6 , Cl_2 : SiCl_4 . Parmi ces mélanges, l'ajout d'un gaz fluoré au dioxygène s'est révélé être très efficace, et plus particulièrement le mélange O_2 : CF_4 [219, 220, 221]. L'ajout de 2 à 5% de CF_4 permet de multiplier l'efficacité de gravure du diamant d'un facteur d'au moins 3 [222]. Des vitesses de gravure du diamant jusqu'à 300 nm/min ont ainsi pu être obtenues avec ce type de mélange gazeux [220]. Ce constat laissait ainsi supposer qu'un degré d'optimisation supplémentaire était possible sachant que l'ajout d'un gaz fluoré permettrait également de graver plus rapidement la silice.

Par conséquent, il s'agissait dans un deuxième temps de chercher à calibrer les paramètres de la recette de lissage en ajoutant du C_4F_8 . Comme précédemment, différentes combinaisons de paramètres de gravures ont été testées, notamment les varia-

Chapitre 3. Développement des procédés de microfabrication de cristaux photoniques en diamant polycristallin

tions de la composition des gaz, des flux, des puissances des deux générateurs et de la pression. Finalement, un procédé de lissage ayant une vitesse de gravure de 78 nm/min a pu ainsi être obtenu. Les paramètres sont regroupés dans le tableau 3.3

Paramètres		Valeurs
Flux de O ₂	sccm	60
Flux de Ar	sccm	40
Flux de C ₄ F ₈	sccm	3
Pression	mTorr	2
Puissance _{COIL}	W	1800
Puissance _{PLATEN}	W	100
Température	°C	25

TABLE 3.3 – Paramètres de l'ICP utilisés pour la recette dite « rapide »

De nouveau, les rugosités de surface des substrats lissés avec cette recette ont été caractérisées par AFM et sont présentées figure 3.12. Une valeur de 2.4 nm RMS a pu être mesurée sur des surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Cette valeur est certes plus élevée que la RMS obtenue avec la recette lente, mais convient très bien pour le lissage de films épais, d'autant plus qu'ils peuvent être lissés autant de fois que nécessaire si l'on souhaite descendre davantage en rugosité.

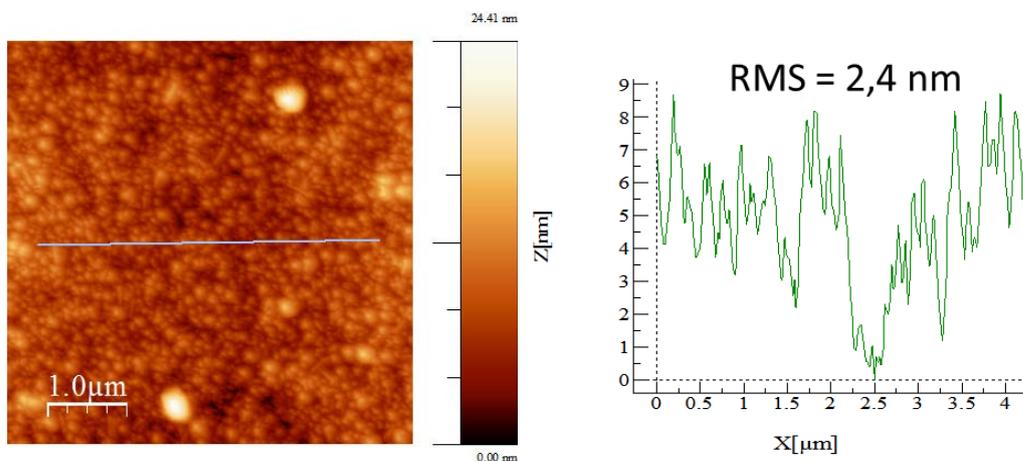


FIGURE 3.12 – Caractérisation AFM d'une surface de diamant lissée en utilisant le procédé de gravure rapide. A gauche : Topographie de la surface. A droite : profil de rugosité

3.4. Développement d'un procédé de lissage des films polycristallin

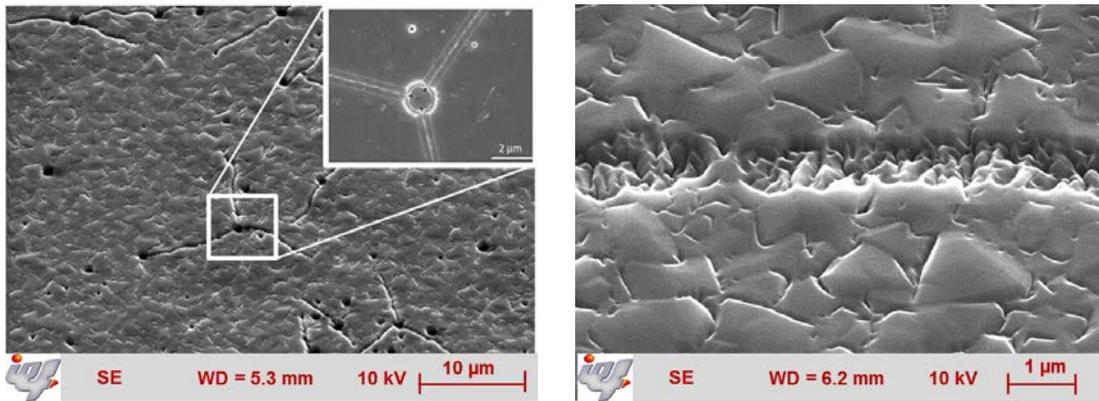


FIGURE 3.13 – Images MEB illustrant l'apparition de fissures lors de la gravure de la FOX avec un recuit à 150 °C.

3.4.4 Développement du procédé de lissage de films épais de diamant polycristallin

Les procédés de lissage présentés dans le paragraphe précédent ont été développés sur des films de quelques centaines de nanomètres (typiquement, 400 nm) puisque nous avons besoin de ces épaisseurs pour les cristaux photoniques. Cependant, et notamment pour une application à la photonique que nous détaillerons dans la partie 3.7, il s'est avéré utile d'adapter ce procédé à des films plus épais, c'est à dire des films dont l'épaisseur est de quelques microns (*cf* figure 3.14a). Dans ce cas-ci, la rugosité de surface de ces films est estimée à quelques centaines de nanomètres. De ce fait une étape d'optimisation des dépôts de FOX[®] a dû être réalisée ainsi qu'une optimisation de la gravure.

Une résine permettant de déposer des films plus épais, la FOX[®], a été utilisée afin qu'elle recouvre la totalité des grains et pour laisser un plan lisse local à la surface du film diamant (typiquement, des épaisseurs de 500 à 700 nm de FOX[®]). Cependant, le protocole développé pour les film minces n'est pas applicable dans cette configuration ci. S'agissant d'une résine épaisse, la montée en température doit s'effectuer lentement pour permettre la diffusion des gaz produits et limiter la formation de bulles pendant le recuit. En outre, pour de telles épaisseurs, la FOX[®] est très contrainte. D'autre part, la grande différence de coefficient de dilatation thermique entre celui du diamant ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) et celui de la résine (pouvant aller de 20 à $70 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) entraîne des contraintes à l'interface diamant/résine lors d'une évaporation rapide du solvant. La différence de contraintes entre les extrémités de la résine entraîne l'apparition de fissures en surface qui sont ensuite transférées à la surface du diamant lors de l'étape de gravure (*cf* figure 3.13).

Afin de remédier à ce problème, les paramètres du recuit de la FOX[®] ont été

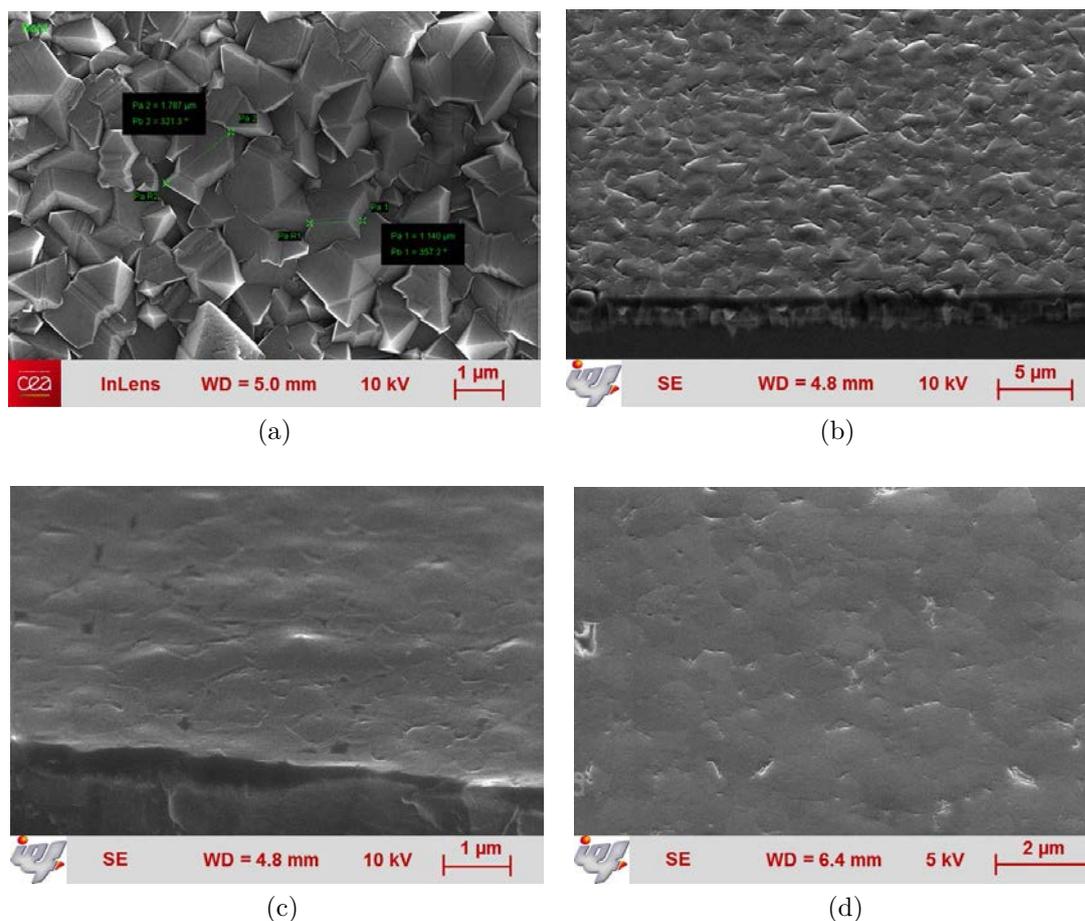


FIGURE 3.14 – État de surface du diamant au cours des lissages successifs réalisés sur des films de diamant polycristallin de 3 μm d'épaisseur. (a) Film diamant en sortie de croissance (b) Premier lissage (c) Deuxième lissage. La rugosité descend à 30 nm RMS. (d) Troisième lissage.

optimisés afin de limiter le phénomène de contraintes inhérent au procédé. Après un dépôt par spin-coating de FOX[®], le recuit s'effectue en appliquant plusieurs rampes lentes de températures pour atteindre une température de 285 °C. La première rampe de 40 à 100 °C à une vitesse de 5 °C/minute est d'abord appliquée puis suivie d'un palier à 100 °C pendant 15 min. La deuxième rampe appliquée va de 100 à 150 °C à 5 °C/minute avec un palier à 150 °C maintenu pendant 15 minutes et la dernière de 150 à 285 °C à 2 °C/minute est maintenue pendant une heure. Enfin, une redescente lente en température pendant une heure et demie permet de revenir à température ambiante. Le protocole de lissage peut ensuite être suivi par gravure ICP.

La rugosité initiale des films épais de diamant étant importante, plusieurs lissages sont nécessaires. La figure 3.14 illustre l'aspect de la surface du film diamant en sortie de croissance et au fur et à mesure des lissages successifs. Ainsi, partant de films ayant

3.4. Développement d'un procédé de lissage des films polycristallin

une rugosité estimée à environ 300 nm, il est possible après trois lissages successifs d'obtenir des surfaces équivalentes aux films minces, c'est à dire des surfaces ayant une RMS de l'ordre du nanomètre, ce qui prouve bien que cette technique est tout aussi efficace, voire meilleure, que les procédés CMP présentés précédemment.

La seule limite observée concerne l'aplanissement à l'échelle du substrat entier. Certains films épais de quelques microns présentent une inhomogénéité d'épaisseur sur 2 pouces qui peuvent atteindre 30 %. Un exemple de film qui a dû être traité avait une épaisseur de 2.7 μm au centre et de 3.5 μm sur les bords. Compte tenu des épaisseurs de résine déposées, les défauts de planéité à l'échelle d'un substrat 2 pouces ne sont pas entièrement corrigés. Cette inhomogénéité peut être un facteur limitant, d'autant plus si l'on souhaite à terme développer ce procédé sur des substrats silicium 4 pouces.

3.4.5 Application du procédé de lissage

Le procédé de lissage par gravure plasma développé durant cette thèse permet d'atteindre des rugosités de surface locales très faibles. Si la recette rapide permet de réduire les temps du procédé, la recette lente permet quant à elle un lissage plus fin. En fonction de l'application visée il peut être intéressant de combiner les deux recettes. Dans le cas de films épais, le procédé reste certes long puisque les recuits prennent plusieurs heures au moins, mais il permet surtout d'atteindre des rugosités difficiles à atteindre par les méthodes CMP classiques. Dans la mesure où aucune technique de lissage n'est parfaitement adaptée aux exigences requises de toutes les applications visées (rugosité, temps de procédé, coût, épaisseurs du film à lisser, nature du diamant, etc), cette technique constitue en tout cas une très bonne alternative pour obtenir de faibles rugosités sur des temps courts.

Parallèlement à l'application du lissage à la fabrication des CPh, nous avons mentionné l'utilité de ce procédé à d'autres domaines. Dans cette thèse, il a été montré, à travers des projets réalisés dans le cadre de collaborations extérieures brièvement décrits ci-après, qu'il était possible d'étendre l'utilisation de ce procédé de lissage aux autres formes de diamant, comme le diamant dopé au bore par exemple, ou le diamant UNCD. Il est également applicable à des couches minces préalablement structurées sur des substrats autres que le silicium, là où un polissage mécanique serait difficilement applicable. Ces résultats démontrent le fort potentiel de ce procédé technologique.

Prestation pour THALES Research and Technology : application au diamant polycristallin dopé au bore

Un des projets développés par Thalès R&T par l'équipe de Pierre Legagneux consiste à faire croître des nanotubes de carbone (NTC) par une méthode PECVD sur des matériaux catalyseurs comme le nickel et le fer. Or, les substrats en silicium classiques utilisés en microélectronique ne sont pas compatibles avec les procédés thermiques appliqués pour la croissance des NTC. En effet, des alliages catalyseur-silicium se créent à hautes températures et ne permettent plus de catalyser la formation des NTC. Par conséquent, il est nécessaire d'introduire une barrière de diffusion entre le substrat et le catalyseur, et en cela le diamant polycristallin dopé au bore s'est révélé être très efficace [223]. Afin de contrôler le nombre et la position des NTC sur le substrat, des plots de catalyseurs ($200 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$) sont réalisés à la surface du diamant pour induire la croissance d'un NTC unique en ce lieu. Ces plots sont réalisés par lithographie électronique, et de ce fait, comme pour la réalisation des CPh, les films de diamant polycristallin sont trop rugueux.

Nous nous sommes donc intéressés au lissage de films minces en diamant polycristallin pour les besoins de cette équipe. Il s'est avéré que l'ajout de bore ne modifie pas le comportement de la gravure par ICP, et que les procédés de lissage lent et rapide peuvent par conséquent s'étendre aux applications nécessitant l'utilisation de diamant dopé.

Projet OSCCAR : application à l'UNCD

Ce projet a pour objectif de concevoir des résonateurs exploitant des ondes élastiques guidées (SAW, pour Surface Acoustique Wave) sur des substrats composites à base de couches de ZnO sur carbone-diamant nanocristallin afin de mettre en place une solution générique capable de répondre aux besoins de sources très hautes fréquences (domaine des radio-fréquences RF, allant de 1 GHz jusqu'à la bande X) de grande pureté spectrale et compatibles avec les applications de radar embarquées. La maîtrise technologique de l'élaboration des matériaux exploités est ici critique car en relation directe avec l'optimisation théorique des points de fonctionnement des résonateurs développés. Les matériaux polycristallins étant rugueux et hétérogènes, le choix de l'UNCD s'est imposé pour obtenir un matériau homogène sur 4 pouces peu rugueux. Les films obtenus présentent un désordre à faible distance et des performances honorables quant à l'homogénéité de leurs propriétés acoustiques. Cependant, les rugosités RMS des films utilisés sont encore trop importantes pour que ces derniers puissent être intégrés au dispositif technologique validé.

3.4. Développement d'un procédé de lissage des films polycristallin

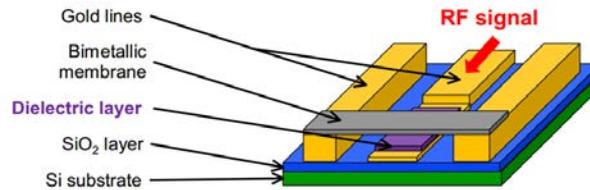


FIGURE 3.15 – Représentation schématique de l'architecture d'un RF-MEMS développé dans le cadre du projet Européen NANOCOM [224]

De ce fait, nous nous sommes intéressés au lissage de films UNCD dont les épaisseurs sont de l'ordre de 5 à 6 μm . Bien que les films soient initialement peu rugueux du fait de la taille des grains les composant ($<10\text{ nm}$), la proportion de joints de grains est beaucoup plus importante et le rapport $sp2/sp3$ est beaucoup plus élevé. Les procédés de lissage qui ont été développés auparavant ne sont donc plus adaptés, et il faudrait prendre en compte ce nouveau paramètre dans le développement d'une nouvelle recette de gravure. Par ailleurs, la forte contrainte des films épais et leur faible adhésion sur le substrat sont autant de paramètres contraignants dont il faut également tenir compte. Pour ce dernier point, la méthode de nucléation par scratching s'est avérée nécessaire. Toutefois, en utilisant des épaisseurs plus faibles de résine (la XR1541-2% a été utilisée, une version diluée de la XR1541-6%), il a été montré qu'il est possible de diviser la rugosité des films par un facteur 5 au moins en utilisant la recette adaptée aux films minces développée précédemment. Pour les besoins de ce projet, ce résultat était en tout cas largement satisfaisant.

Projet Européen NANOCOM : application à des motifs en diamant sur couche d'or

L'un des objectifs du projet Européen NANOCOM vise à concevoir des commutateurs RF-MEMS à partir de matériaux exotiques nanostructurés dans le but d'améliorer considérablement leurs performances. Une représentation schématique de tels dispositifs est présentée sur la figure 3.15.

Dans un cas idéal, le matériau retenu permet de minimiser au maximum les effets de charges ainsi que la dissipation thermique sous haute puissance. La fiabilité du système dépend directement de la capacité de la membrane du diélectrique à évacuer les charges et prévenir de son adhésion sur la couche sous-jacente. Les propriétés thermiques et électriques du diamant font de lui un bon candidat. Toutefois, les films de diamant en sortie de croissance ne sont pas optimaux. La rugosité des films de diamant joue le rôle d'une capacité équivalente à celle d'une couche d'air sur l'électrode à l'origine d'une baisse des performances.

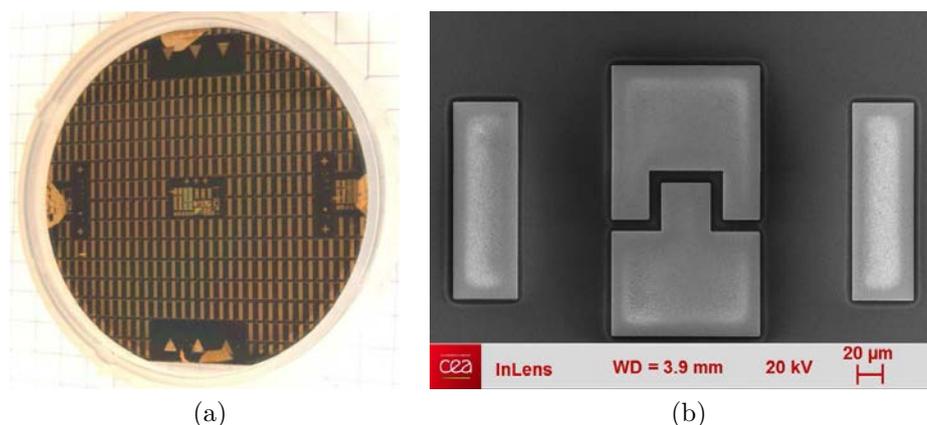


FIGURE 3.16 – (a) Photographie d'un substrat 2 pouces Si sur lequel est réalisé des RF MEMS à membranes en diamant - (b) Image MEB d'un exemple de motifs étudiés pour le lissage de structures en diamant inférieures à 400 nm d'épaisseur sur or.

Par conséquent, le procédé de lissage a été appliqué aux substrats préalablement structurés afin de diminuer la rugosité de surface des micro-électrodes. La figure 3.16 présente un exemple des motifs étudiés pour la validation du projet. La croissance du diamant s'est faite directement sur des motifs en or dont les dimensions font plusieurs dizaines de microns. Bien qu'un effet de bord dû à la structuration puisse être observé, une nette amélioration des performances a pu être mesurée. En effet, le lissage est effectif sur les bords des motifs et l'est moins au centre sans doute à cause d'une perturbation du plasma de l'ICP qui n'attaque plus de la même manière le diamant, puisque les électrodes en or en dessous doivent évacuer différemment les charges. Une optimisation du procédé, comme l'étalement de la résine et son épaisseur, conduirait très certainement à de bien meilleurs résultats. Ici, les motifs font tout au plus 400 nm d'épaisseur et 200 nm de XR1541-6 a été utilisée. Une épaisseur de 500 nm de résine, en utilisant la FOX[®] par exemple, conviendrait peut être mieux, en supposant que la viscosité plus élevée de cette résine n'empêche pas un bon étalement malgré les parois verticales des motifs.

3.5 Développement des procédés de fabrication des cristaux photoniques en diamant

La fabrication des cristaux photoniques se décompose en plusieurs étapes schématisées sur la figure 3.17. Chaque étape a fait l'objet d'un développement technologique spécifique du fait qu'il s'agissait de diamant polycristallin.

3.5. Développement des procédés de fabrication des cristaux photoniques en diamant

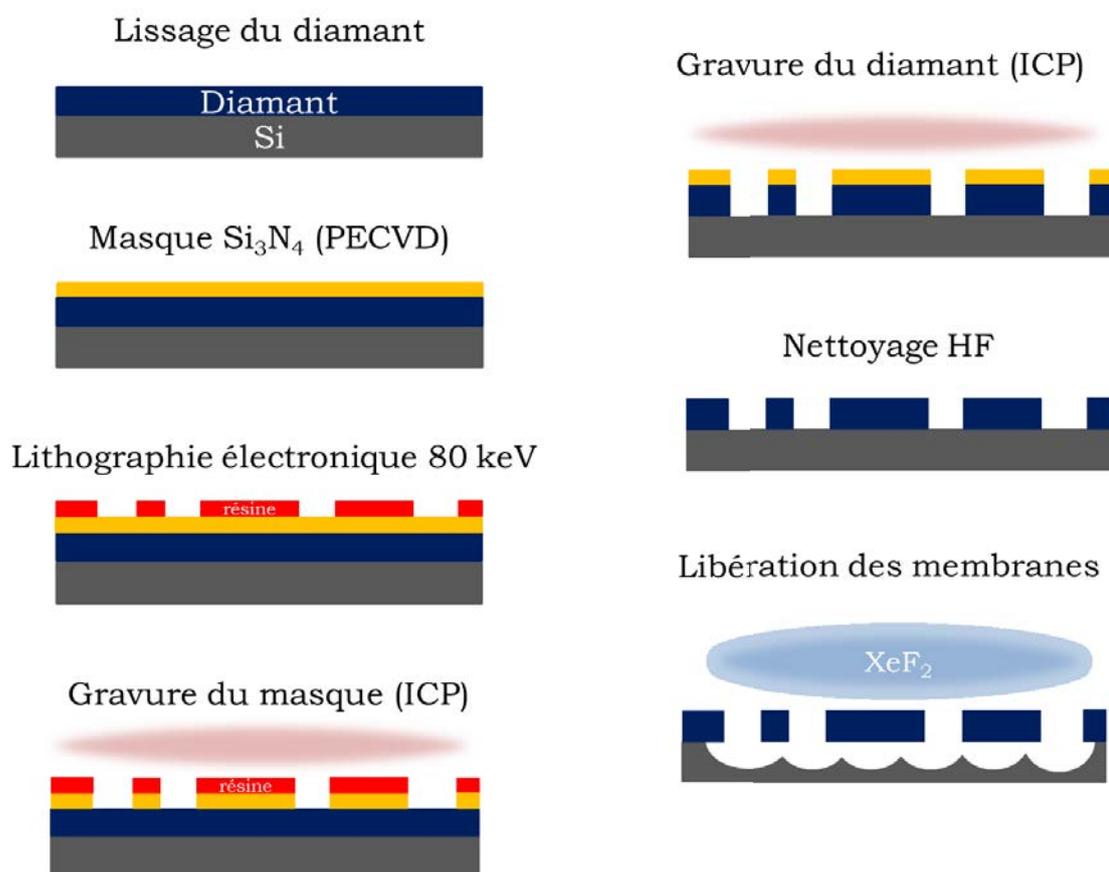


FIGURE 3.17 – Étapes du procédé de microfabrication de cristaux photoniques sur films de diamant polycristallin

Une fois que les films de diamant ont été lissés par le procédé présenté précédemment, les substrats sont prêts à être structurés. Après le dépôt d'un masque dont la nature sera discutée plus tard, une étape de lithographie électronique sert à définir le dessin du cristal photonique. Ensuite, une étape de gravure par plasma permet de créer les trous du cristal photonique dans la membrane diamant. Enfin, une étape de gravure du silicium permet de libérer le diamant du silicium afin de créer des membranes suspendues.

3.5.1 Lithographie

Nous avons vu au chapitre 2 que la cavité du cristal photonique était réalisée en décalant les trous au centre du guide de quelques nanomètres seulement. Ainsi, il est évident que lors de la fabrication, une variation de la taille ou la position des trous constituant la cavité au centre du cristal photonique modifie complètement son comportement. Ces variations seront d'autant plus impactantes que la taille des motifs à réaliser sera faible. Ainsi, pour la réalisation des cristaux photoniques dont les paramètres ont été optimisés à l'aide des simulations, une technique de précision a été choisie pour la réalisation de nos motifs. Si la lithographie optique est essentiellement destinée aux motifs de taille supérieure à un micromètre, la lithographie électronique permet quant à elle d'atteindre des résolutions largement submicroniques. La salle blanche de l'IEF dispose de deux machines de lithographie électronique dont une, la Nanobeam 4, a une résolution théorique de 1 nm et une taille de spot d'environ 5 nm pour une tension d'accélération de 80kV.

3.5.1.1 Principe

Quelle que soit la technique utilisée, le principe général demeure sensiblement le même. La lithographie, qui consiste à reproduire un motif sur un substrat par l'intermédiaire d'une résine, se décompose essentiellement en trois étapes :

- une couche de résine électronique la plus homogène possible est déposée sur l'échantillon à structurer.
- l'échantillon est ensuite exposé au faisceau électronique en suivant le dessin du masque, au format GDS dans notre cas. Sous l'action des électrons, les propriétés physico-chimiques de la résine, comme sa solubilité par exemple, sont modifiées.
- l'échantillon est révélé dans un solvant spécifique que l'on appelle développeur. Le motif est enregistré dans l'épaisseur de la couche de résine.

3.5. Développement des procédés de fabrication des cristaux photoniques en diamant

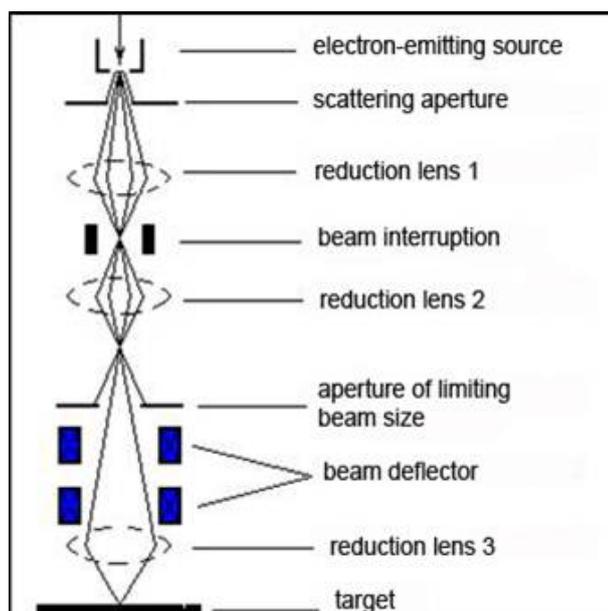


FIGURE 3.18 – Schéma d'un appareil de lithographie électronique [225]

A la suite de la lithographie, le motif défini dans la résine est transféré dans le substrat pour former la structure souhaitée. L'appareil de lithographie fonctionne de la façon suivante. A l'image d'un MEB, un faisceau d'électrons est émis puis accéléré par une source de tension. Il est ensuite mis en forme à l'aide d'un système optique constitué de lentilles et de diaphragmes puis balayé suivant les axes x et y par 2 paires de bobines de déflexion pour reproduire le motif sur l'échantillon. Un exemple d'appareil de lithographie électronique est représenté sur la figure 3.18.

3.5.1.2 Conception du masque GDS

En lithographie électronique, un logiciel sert d'interface avec l'utilisateur et sert à préparer les motifs et l'exposition, ainsi qu'à exécuter l'exposition. Dans le cas de la Nanobeam 4, le faisceau d'électron reproduit le motif généré à partir d'un masque au format GDS. Les masques ont été créés à partir du logiciel L-Edit, un logiciel de dessin de circuits intégrés permettant de générer des masques à ce format. Ce logiciel dispose d'un compilateur en langage C++ qui permet de créer des sous-programmes au sein du masque permettant l'automatisation de la réalisation du dessin de la cavité à cristaux photoniques, des guides d'accès maintenus par les nanopoutrelles ou des tapers. Ce type de dessin en approche membranaire ayant déjà été réalisé lors de thèses précédentes [181, 182, 183], les masques ont été repris et les paramètres correspondant ont été ajustés.

3.5.1.3 Enrésinement

Le choix de la résine est important car elle doit permettre d'avoir la meilleure résolution possible du motif à transférer tout en gardant une bonne résistance à la gravure. Parmi les résines disponibles (*e.g.* UV3, ZEP, PMMA, HSQ) une résine positive a été choisie car elle permet de réaliser plus facilement des trous qu'une résine négative. De ce fait la HSQ ne convenait pas. La ZEP520A constituait le meilleur choix car elle est réputée pour avoir une résistance à la gravure par plasma plus grande que les autres résines.

La ZEP est tout d'abord diluée dans de l'anisole (méthoxybenzène) en proportion 1 :1 afin de pouvoir déposer une épaisseur de résine plus fine. Une attention particulière est portée au mélange de ces deux composés afin de limiter au maximum la présence de bulles d'air. On procède ensuite à l'énrésinement de la surface de l'échantillon par spin-coating. Un promoteur d'adhérence est d'abord déposé, puis la ZEP avec les paramètres suivants : une accélération d'environ 800 tours/min/s pendant 6s et une vitesse de rotation de 5000 tours/min maintenue pendant une minute. Nous obtenons une épaisseur finale de 150 nm. Un recuit de 2 min 30 s à 180 °C sur une plaque chauffante permet d'évaporer le solvant contenu dans la résine et de la durcir. Il est préférable de laisser un temps de pause de quelques minutes entre l'énrésinement et le recuit afin de dissiper les contraintes résiduelles au sein de l'échantillon et d'assurer la bonne tenue du film déposé.

3.5.1.4 Insolation

Contrairement à la lithographie optique, les temps d'insolation en lithographie électronique sont grands. Ceci est dû au fait que le faisceau d'électrons va insoler point par point les zones définies par le masque pour créer la structure. La surface exposée par le faisceau d'électrons sans déplacement mécanique de la platine supportant l'échantillon est appelée champ d'écriture. Sur la nanobeam 4, les champs ont une taille maximale de 500 μm , et sont divisés en sous-champs d'une taille maximale de 20 μm . Un décalage, appelé raccord de champ, de 20 nm au maximum, peut survenir entre deux champs d'écriture du fait du déplacement de la platine. Les raccords de sous-champs sont eux en général négligeables. Les guides à cristaux photoniques que nous souhaitons réaliser faisant une longueur totale de 500 μm et 1 mm, il faut donc prévoir la position des champs d'écriture pour éviter les erreurs d'alignement des motifs liés aux raccords de champs (*cf* figure 3.19).

Par ailleurs, la dose d'insolation, exprimée en Coulomb par mètre carré, est un critère important en lithographie car elle est directement liée à la taille finale des cercles

3.5. Développement des procédés de fabrication des cristaux photoniques en diamant

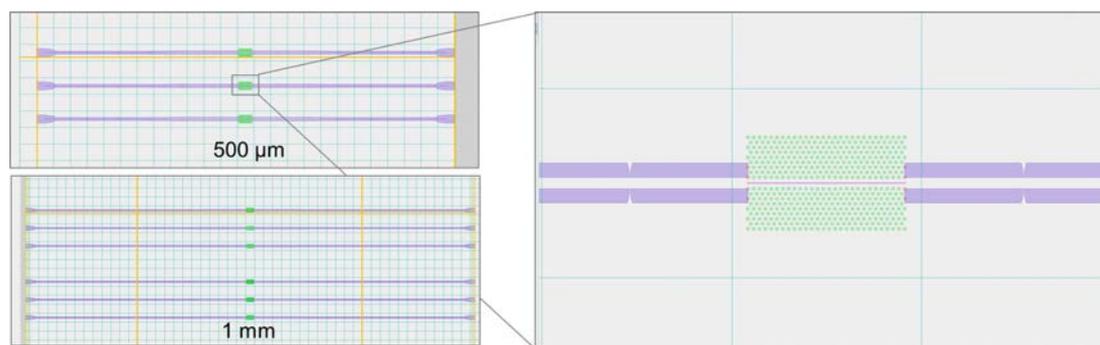


FIGURE 3.19 – Dessin d'un cristal photonique sur le masque GDS divisé en plusieurs champs (en jaune) et sous champs d'écriture (en bleu). En haut à gauche : la structure fait 500 μm et peut être lue dans un seul champ de la même taille. En bas à gauche : la structure fait 1 mm de long. Plutôt que d'utiliser deux champs de 500 μm , on évite les erreurs de raccord de champ au centre de la cavité en centrant la structure sur une zone couverte par trois champs d'écriture dont le champ central vaut 500 μm . A droite : sous champ de 20 μm centré sur la cavité.

obtenus et à la précision des motifs obtenus. Sur le masque, on remarque que certains motifs se recouvrent, comme par exemple le guide d'onde et les trous de la première colonne du cristal photonique. Cela signifie qu'ils sont exposés deux fois au faisceau d'électrons. Ce phénomène peut se compenser en choisissant une dose plus faible. De la même façon, pour les très larges motifs comme les tranchées servant à la découpe, la dose peut être diminuée par rapport aux plus petits motifs comme des trous de cristal photoniques. La dose étant fixée, l'écriture sera d'autant plus rapide que le courant est élevé. Cependant, l'électronique de commande du système de lithographie ayant une vitesse finie, les courants élevés (10 nA) sont mieux adaptés aux motifs larges comme les guides alors que les faibles courants (0.8 nA) permettent d'avoir une meilleure résolution et sont donc adaptés aux petits motifs comme les nôtres. Compte tenu de tous ces paramètres, le temps d'écriture nécessaire à la réalisation de quelques milliers de guides à cristaux photoniques associés à leur guide d'accès sur un substrat de la taille d'un quart de 2 pouces atteint plusieurs heures.

3.5.1.5 Développement

La dernière étape de la lithographie est le développement. L'appellation résine positive signifie que ce sont les zones insolées qui sont éliminées lors du développement. La ZEP est développée avec un développeur spécifique, le ZED-N50, pendant 1min30. Spécialement conçu pour ce type de résine, le développeur va solubiliser la partie insolée pour ne laisser que la résine non exposée aux électrons. Le substrat est ensuite immergé pendant 20 s dans de l'isopropanol pour stopper la réaction puis séché sous flux d'azote.

Le temps de développement doit être maîtrisé, à la seconde près, afin d'éviter un « sur-développement » ou un « sous-développement » des motifs dont la taille ou la verticalité des flancs serait alors modifiée. La qualité du développement est alors vérifiée par microscopie optique.

3.5.2 Développement des procédés de gravure plasma

Il est essentiel que les trous des cristaux photoniques soient le plus vertical possible car un angle important des trous rompt la symétrie de la membrane selon le plan horizontal. Or, nous avons vu au chapitre précédent que lorsque le plan $z = 0$ n'est plus plan de symétrie, les modes ne sont plus purement TE ou TM. Dans la mesure où les CPh 2D n'ont pas de bande interdite en polarisation TM, des modes des deux polarisations coexistent ce qui crée des canaux de fuites supplémentaires. Le confinement optique du mode est alors fortement perturbé dans le plan de la couche de diamant. Une attention particulière a ainsi été apportée au développement de la technologie de gravure du diamant. Pour cela, les recherches liées à l'optimisation du masque et de sa gravure afin ont été menées en parallèle d'avoir une bonne sélectivité vis-à-vis du diamant et celle de la gravure du diamant pour la réalisation des trous.

3.5.2.1 Masque en nitrure de silicium

Silice *vs* Nitrure de silicium

Nous avons vu précédemment que la gravure sèche par plasma d'oxygène est la technique qui semble la plus adaptée à la gravure du diamant. Compte tenu du fait que les résines électroniques sont des polymères, elles ne résistent pas à ce type de plasma. Leur utilisation seule ne permet donc pas de transférer les motifs dans la couche de diamant. Il faut donc choisir un matériau intermédiaire. En tenant compte de la résistance et l'adhésion nécessaire du masque destiné à la réalisation des gravures, il était possible de choisir un masque en silice, en nitrure de silicium ou encore un masque métallique. Cette dernière option n'a pas été envisagée car plus difficile à mettre en œuvre, notamment parce que la gravure du masque et du diamant ne pouvait pas se faire successivement dans le bâti ICP. Une autre possibilité aurait consisté à réaliser un lift-off pour éviter d'avoir à graver le métal, cependant la question de contamination du bâti de gravure se pose toujours.

Les premiers cristaux photoniques ont été réalisés par l'équipe avec un masque de 110 nm de silice déposée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, pour Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) [226]. Cette silice est en effet plus dense que la silice obtenue à partir de la XR ou la FOX[®] et donc plus

3.5. Développement des procédés de fabrication des cristaux photoniques en diamant

résistante à la gravure. Une sélectivité silice/diamant supérieure à 1 pour 10 a pu être obtenue avec ce masque. Cependant, il a été observé que la résine utilisée pour la gravure du masque en silice résiste peu au procédé de gravure par RIE. De ce fait, sous l'effet de la gravure, celle-ci se redépose et forme un micro-masquage résultant de l'apparition de stries sur les bords des trous [227]. L'utilisation d'une autre résine plus résistante a été envisagée (UV3) mais elle présente une moins bonne résolution que la ZEP. *A priori* plus résistant que la silice, le nitrure de silicium Si_3N_4 (ou autre dérivé Si_xN_y), offre quant à lui l'opportunité de pouvoir déposer des couches plus fines sur le diamant. Sous réserve de garder une bonne sélectivité lors de la gravure entre la résine électronique et le dérivé de nitrure de silicium, une plus grande résolution est envisageable. Par ailleurs, il est prouvé que l'utilisation de Si_xN_y réduit la contribution par les électrons rétrodiffusés sur la résine lors de l'étape de lithographie électronique [228]. Ce matériau a donc été utilisé comme masque pour la réalisation des cristaux photoniques en diamant.

Gravure du masque en nitrure

Le dérivé de nitrure de silicium est déposé sur le diamant lissé par PECVD à partir d'un mélange gazeux de silane SiH_4 et d'ammoniac NH_3 . En comparant les vitesses de gravure d'une couche d'un tel matériau et celle de la silice lors d'une gravure plasma dédiée au diamant, on remarque que le Si_xN_y est plus résistant que la silice d'un facteur 1.5 environ.

Par ailleurs, afin d'augmenter la sélectivité entre le dérivé de nitrure et le diamant lors de la gravure, la densité des films de Si_xN_y a cherché à être augmentée pour durcir le matériau. La première solution envisagée a été de tester différents recuits des couches de Si_xN_y . Dans la mesure où il n'est pas possible d'atteindre des températures de 700 °C sans commencer à graphitiser légèrement le diamant, les recuits n'ont pas rendu le matériau beaucoup plus résistant : des vitesses de gravure similaires ont été obtenues. La deuxième solution envisagée a été de jouer sur les paramètres de la PECVD pour modifier les conditions de dépôt des films de Si_xN_y . Des études ont montré [229, 230] que l'un des paramètres PECVD les plus significatifs pour augmenter la densité de films de nitrure de silicium est la composition chimique des gaz injectés. L'augmentation de la quantité de silane injecté a permis d'obtenir un film de Si_xN_y enrichi en silicium. Les paramètres du dépôt PECVD de SiN sont présentés dans le tableau 3.4.

En fonction des étapes de gravure ultérieures, l'épaisseur de la couche de nitrure de silicium a été ajustée afin d'obtenir une gravure des trous qui soit la plus verticale possible tout en ayant une bonne sélectivité par rapport à la ZEP. Typiquement, un masque de nitrure de silicium d'environ 65 à 70 nm a été utilisé pour graver une

Chapitre 3. Développement des procédés de microfabrication de cristaux photoniques en diamant polycristallin

Paramètres		Valeurs
Flux de gaz SiH ₄ /NH ₃	sccm	3000/20
Puissance	W	60
Pression	mTorr	550
Température	°C	300

TABLE 3.4 – Paramètres de dépôt PECVD du masque en nitrure de silicium

épaisseur de 360 nm de diamant (*cf* figure 3.20). Une sélectivité supérieure à 1 pour 16 a été obtenue avec ce masque.

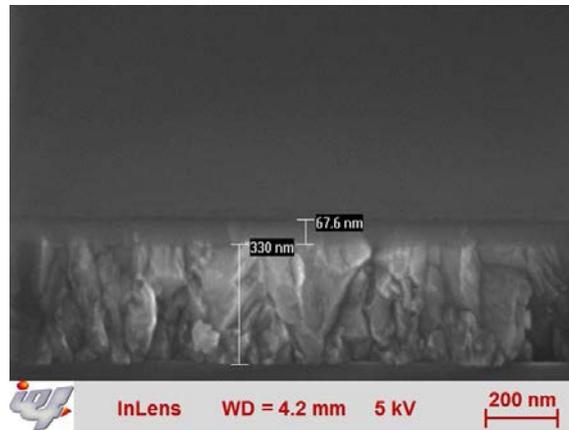


FIGURE 3.20 – masque de 65 nm de nitrure de silicium enrichi sur 330 nm de diamant

Dans la mesure où le masque utilisé est enrichi en silicium, une recette de gravure ICP optimisée à partir de la recette développée par Zheng Han pour la gravure du silicium [181] a été utilisée pour obtenir des trous verticaux. Les paramètres de la gravure sont regroupés dans le tableau 3.5.

Paramètres		Valeurs
Température	°C	10
Flux de gaz SF ₆ /C ₄ F ₈	sccm	200 / 200
Puissance _{COIL}	W	2200
Puissance _{PLATEN}	W	60
Durée de la gravure	s	14

TABLE 3.5 – Paramètres de gravure ICP pour le masque en nitrure de silicium

La figure 3.21 présente des images prises au microscope électronique à balayage avant et après gravure du masque. On remarque que la résine résiste bien à la gravure

3.5. Développement des procédés de fabrication des cristaux photoniques en diamant

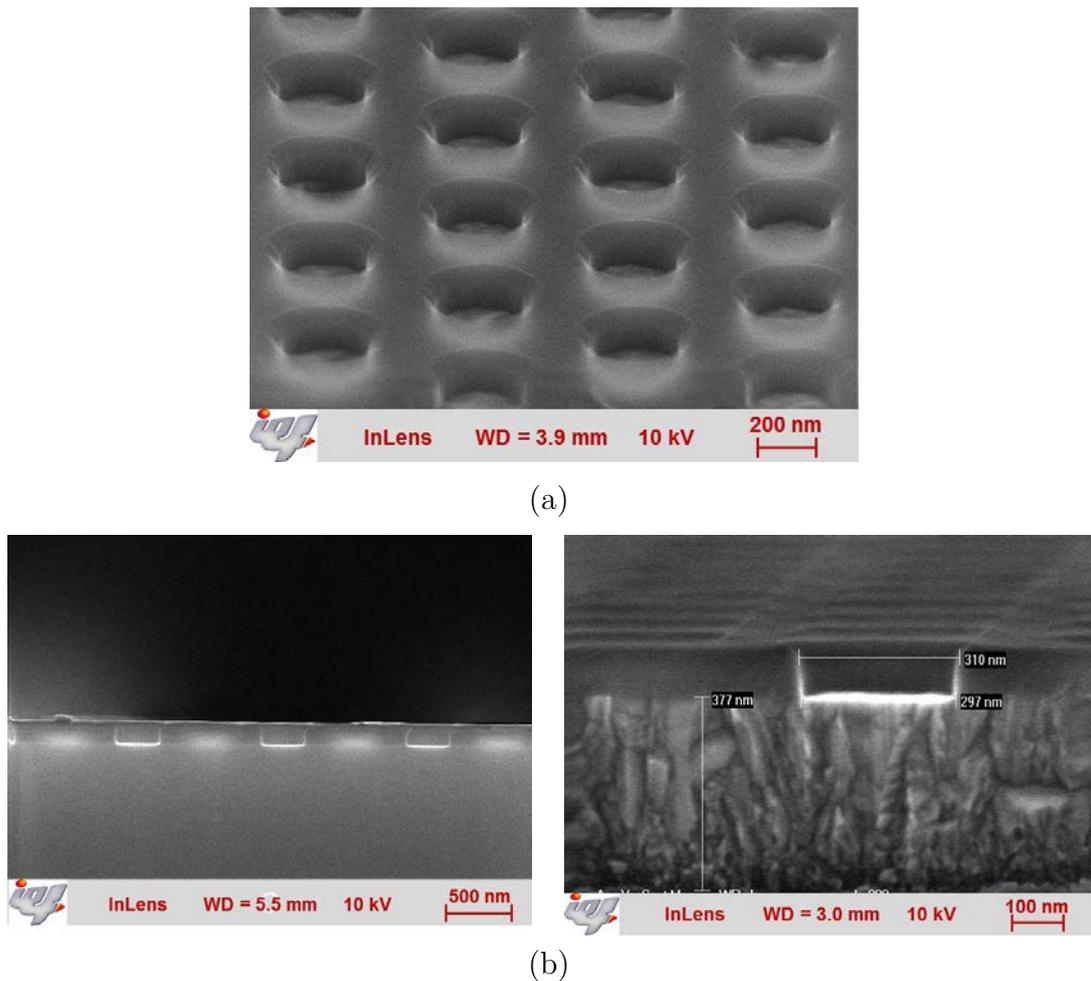


FIGURE 3.21 – (a) Image MEB du masque de nitrure de silicium recouvert de ZEP sur une couche de diamant polycristallin. Vue à 45 degrés. (b) Vue en coupe des trous réalisés. La gravure est verticale et ne présente pas de stries à la surface des trous.

du nitrure de silicium et que la verticalité des trous obtenus est largement satisfaisante.

3.5.2.2 Gravure de la couche de diamant

La gravure du diamant sous le nitrure de silicium joue un rôle critique dans le processus de fabrication des cristaux photoniques. Le rayon des trous doit rester constant sur toute la profondeur des trous et nécessite donc que la gravure soit la plus anisotrope possible.

Comme nous l'avons mentionné, la gravure ICP est une technique adaptée à ce type de gravure. Des études liées à la gravure du diamant selon une direction préférentielle [222, 146] ont montré que la puissance appliquée aux générateurs est le paramètre ayant le plus d'influence. Partant de la recette de gravure utilisée pour les masques en silice utilisés avant le début de ces travaux de thèse, il s'agissait de trouver les pa-

Chapitre 3. Développement des procédés de microfabrication de cristaux photoniques en diamant polycristallin

ramètres optimaux pour le masque en Si_xN_y . L'influence des paramètres de l'ICP a principalement été évaluée plutôt que la composition des gaz car il s'agissait davantage d'améliorer l'anisotropie que la vitesse de gravure. En outre, l'utilisation d'oxygène pur est justifié dans la mesure où l'ajout d'argon ou de gaz fluorés auraient inutilement diminué la sélectivité de la gravure étant donnée l'absence de micro-masquage. Différentes valeurs des puissances des deux générateurs ont été étudiées pour des valeurs de pression, température et composition en gaz (O_2 pur) constantes. Finalement, malgré ces études, la meilleure verticalité de trous a été mesurée avec la recette initiale, ce qui laisse supposer que l'amélioration de la gravure provient davantage de l'utilisation du masque en nitrure de silicium que de la recette de gravure.

Paramètres		Valeurs
Flux de O_2	sccm	99
Puissance $_{\text{COIL}}$	W	1800
Puissance $_{\text{PLATEN}}$	W	100
Température	$^{\circ}\text{C}$	25

TABLE 3.6 – Paramètres de gravure ICP pour le diamant

Le procédé utilisé pour la gravure du diamant sur silicium présente une vitesse de 120 nm/min. Ses paramètres sont présentés dans le tableau 3.6.

Des exemples de gravures ICP sont montrées sur la figure 3.22 sur une vue en coupe obtenue par microscopie électronique à balayage. Ce procédé de gravure, associé à un masque en nitrure de silicium, a permis d'obtenir des trous dont l'angle par rapport à la verticale est inférieur à 3° pour les trous de grand diamètre (jusqu'à 400 nm) et d'un peu plus d' 1° pour les trous de faible diamètre (inférieurs à 150 nm). En général, dans la littérature, des angles plus grands sont mesurés sur des structures équivalentes faites dans du diamant monocristallin et polycristallin [132, 146]. Dans le cas du silicium, il a été montré que des angles de cette valeur permettaient d'obtenir des facteurs de qualité théoriques pouvant atteindre les 3 millions [231]. Par ailleurs, le faible écart d'angle pour les petits trous est un résultat prometteur pour la réalisation de cristaux photoniques fonctionnant dans le visible, sachant que le rapport d'aspect, *i.e.* hauteur sur largeur du trou sera moins important que celui obtenu sur la figure 3.22.

Une fois la gravure réalisée, le masque en nitrure de silicium peut être retiré. La résine a, quant à elle, déjà été retirée par le plasma oxygène utilisé pendant la gravure du diamant. Pour cela, le substrat est immergé dans une solution d'acide fluorhydrique

3.5. Développement des procédés de fabrication des cristaux photoniques en diamant

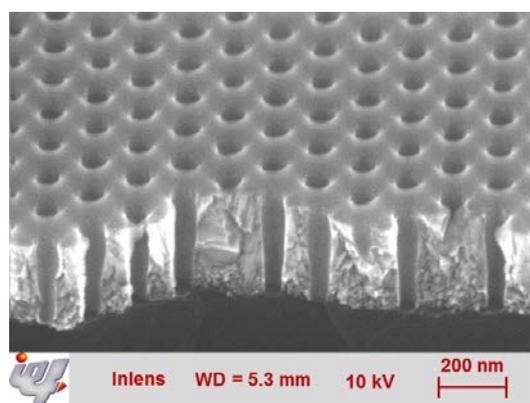
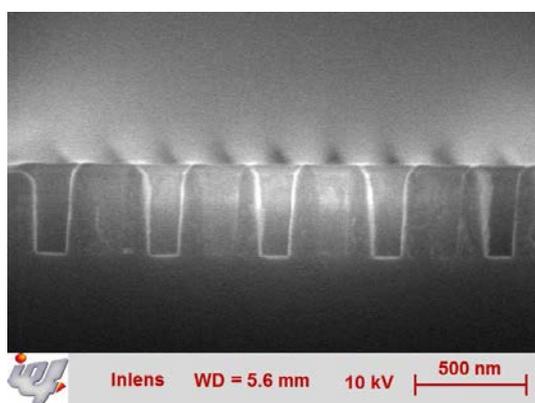
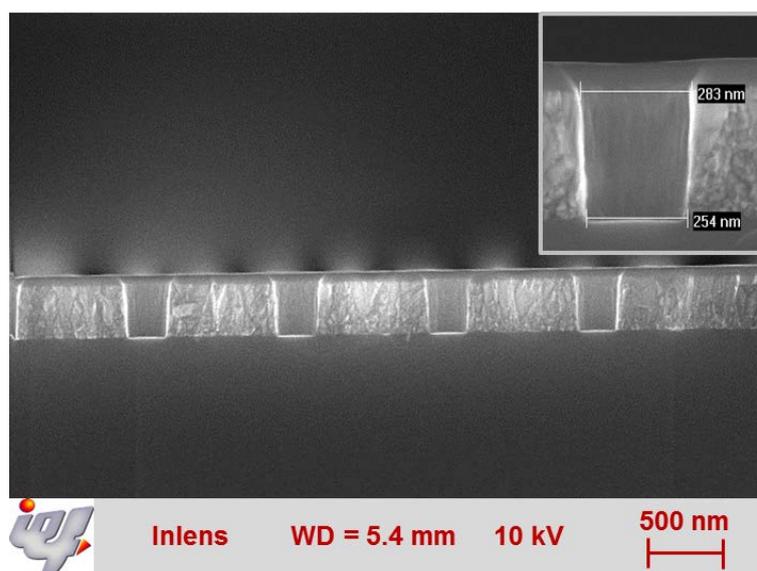


FIGURE 3.22 – Images observées en coupe par MEB de la gravure de diamant à l'ICP (a) Gravure de trous pour application dans l'infrarouge (diamètre 300 nm). La gravure est parfaitement anisotrope, des angles inférieurs à 3° ont pu être mesurés. (b) et (c) Test de gravure de trous pour application dans le visible (diamètres de 50 à 150 nm)

dilué avec de l'eau DI en proportion 1 :2 pendant une trentaine de secondes. L'échantillon est ensuite rincé plusieurs fois à l'eau DI puis séché à l'azote.

3.5.3 Obtention des cavités et guides suspendus

Finalement, des milliers de CPh sont obtenus sur de grandes surfaces, comme le montre la figure 3.23. Les dernières étapes de fabrication avant l'obtention de CPh membranaires suspendus consistent à découper les échantillons puis à libérer les membranes du silicium.

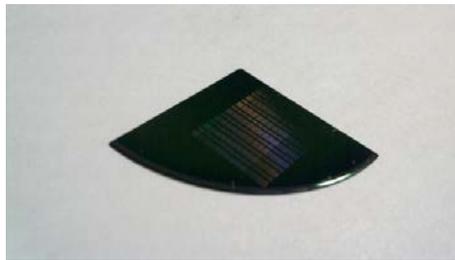


FIGURE 3.23 – Quart d'un substrat 2 pouces sur lequel a été fabriqué des milliers de CPh

3.5.3.1 Découpe des échantillons

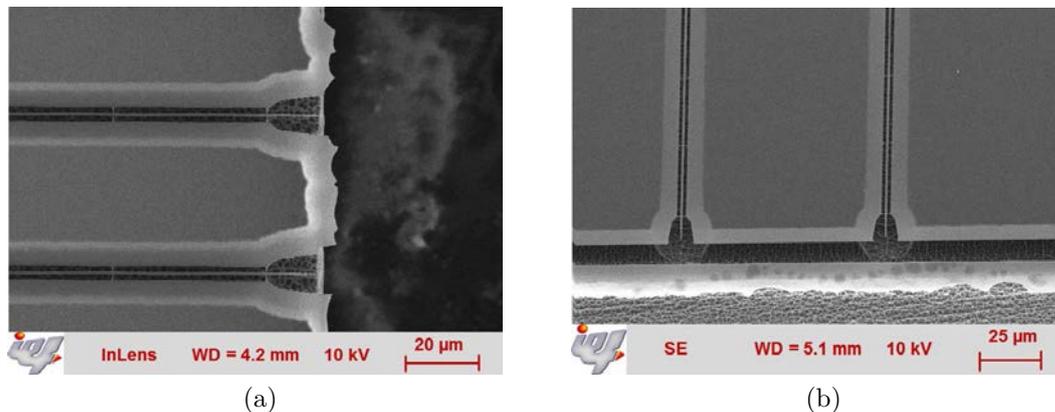


FIGURE 3.24 – Image de découpe à l'entrée des guides. (a) une découpe générant des éclats se traduisant par la destruction de nombreux tapers inversés. (b) une découpe nette est obtenue en deux temps et avec une tranchée définie par lithographie électronique (reproductible)

Une étape critique concerne la découpe des échantillons après gravure des motifs. Afin de pouvoir injecter et collecter correctement la lumière de part et d'autre par les tapers, la découpe doit être précise à 3 - 5 μm près. La scie diamantée DISCO DAD 641 disponible à la CTU de l'IEF a permis d'obtenir des échantillons de longueur environ

3.5. Développement des procédés de fabrication des cristaux photoniques en diamant

2.5 cm et de largeur 500 μm et 1 mm (longueurs des guides). Elle offre une précision d'alignement de l'ordre du micron. Pour cela, une lame permettant une profondeur de découpe d'au moins 300 μm (épaisseur des substrats en silicium utilisés) doit être choisie, et dont la taille de grain ne soit pas non plus trop importante. Beaucoup de difficultés ont été rencontrées pour séparer les échantillons sans les endommager car il s'agit de découper du diamant avec du diamant. Des éclats très importants, bien plus grands que la précision de la machine, apparaissent au niveau du trait de découpe et viennent arracher les tapers (*cf* figure 3.24). Beaucoup trop de guides étaient inutilisables si bien que le procédé de découpe a dû être changé. L'optimisation des paramètres de la découpe a conduit à procéder de la façon suivante. Tout d'abord une tranchée de 40 μm de large a été incluse dans le masque de lithographie afin que le silicium soit dégagé lors de la gravure des trous dans le diamant par plasma oxygène et que la lame ne soit pas en contact direct avec le diamant. La découpe a ensuite été effectuée en deux temps :

1. la première étape consiste à utiliser une lame de type B1A862 pour effectuer un premier trait de découpe peu profond. Large de 200 μm , cette lame permet de limiter les vibrations. Il est alors possible d'avoir une vitesse de découpe lente ce qui réduit l'apparition d'éclats.
2. La deuxième étape consiste à venir découper en profondeur tout le wafer au centre du premier trait de découpe avec une lame plus fine (20 à 40 μm) HECC de la série ZH-NBC.

Les paramètres utilisés pour la découpe sont regroupés dans le tableau 3.7.

Paramètres	Premier trait de découpe	Deuxième trait de découpe
Vitesse de rotation de la lame	26000	26000
Vitesse de découpe	0.2 mm/seconde	1.7 mm/seconde
Profondeur de découpe	50 μm	250 μm

TABLE 3.7 – Paramètres de découpe des échantillons en diamant

3.5.3.2 Libération des membranes

L'étape finale de la fabrication des cristaux photoniques consiste à graver le silicium en dessous du diamant afin de libérer la membrane et obtenir des cavités et guides suspendus. La possibilité d'une gravure humide a été écartée afin d'éviter les contraintes sur le matériau liées à la tension superficielle du liquide sur les guides maintenus par les nanopoutrelles très fines. Une gravure sèche au difluorure de xénon XeF_2 a donc été choisie. Cette gravure est rapide (vitesse de l'ordre de plusieurs microns par

minutes), isotrope et très sélective vis-à-vis du silicium. Également, elle ne détériore pas le diamant. Cependant, la fine couche d'oxyde naturel à la surface du silicium inhibe la gravure au XeF_2 car celui-ci est inactif sur la silice. Il est donc impératif de retirer cet oxyde natif par une solution de HF diluée ou de BHF pendant quelques secondes juste avant la gravure au XeF_2 . On peut apercevoir sur la figure 3.24 le résultat d'une gravure au XeF_2 . Plusieurs microns de silicium ont été sous-gravés et ces zones sous-gravées apparaissent en gris clair sur l'image MEB de gauche laissant sous la couche de diamant une surface de silicium très rugueuse.

3.5.3.3 Cristaux photoniques 2D membranaires en diamant polycristallin

La dernière étape consiste à vérifier si les structures réalisées sont prêtes à être caractérisées. La figure 3.25 présente les cristaux photoniques 2D membranaires réalisés dans des films en diamant polycristallin. L'image 3.25a représente deux cavités à CPh, celle du bas ayant une tranchée au centre tandis que l'autre non, avec leurs guides d'accès de part et d'autre, maintenus par les nanopoutrelles. La figure 3.25b présente un zoom sur le guide d'accès avec deux nanopoutrelles. Notons qu'ici le lissage n'est pas optimisé. En effet, il est parfois difficile d'estimer correctement le ratio épaisseur/rugosité du film de diamant.

Le zoom sur la cavité représenté par l'image 3.25c nous permet de voir que les trous ont bien tous été gravés. Enfin, l'image 3.25d est une vue proche du cristal photonique prise à 45° . Cela nous permet d'apprécier la qualité de la gravure des trous et celle de la tranchée, ainsi que de déterminer leurs dimensions.

D'un point de vue technologique, ces résultats sont très satisfaisants et permettent de valider les procédés développés pour la réalisation de cristaux photoniques en diamant polycristallin. L'étape suivante consiste alors à caractériser optiquement les structures ainsi fabriquées.

3.6 Caractérisation optique des cristaux photoniques réalisés

La majorité des structures actives à cristaux photoniques peut être caractérisée par des techniques de photoluminescence ou d'électroluminescence. En revanche, pour les structures passives tels que les filtres, les cavités, les guides d'onde, d'autres techniques existent. L'une des plus utilisées en optique intégrée consiste à coupler une source externe sur le bord de l'échantillon afin de sonder les modes guidés de la structure. La collecte de la lumière peut alors se faire soit par la surface à l'aide d'une caméra, soit

3.6. Caractérisation optique des cristaux photoniques réalisés

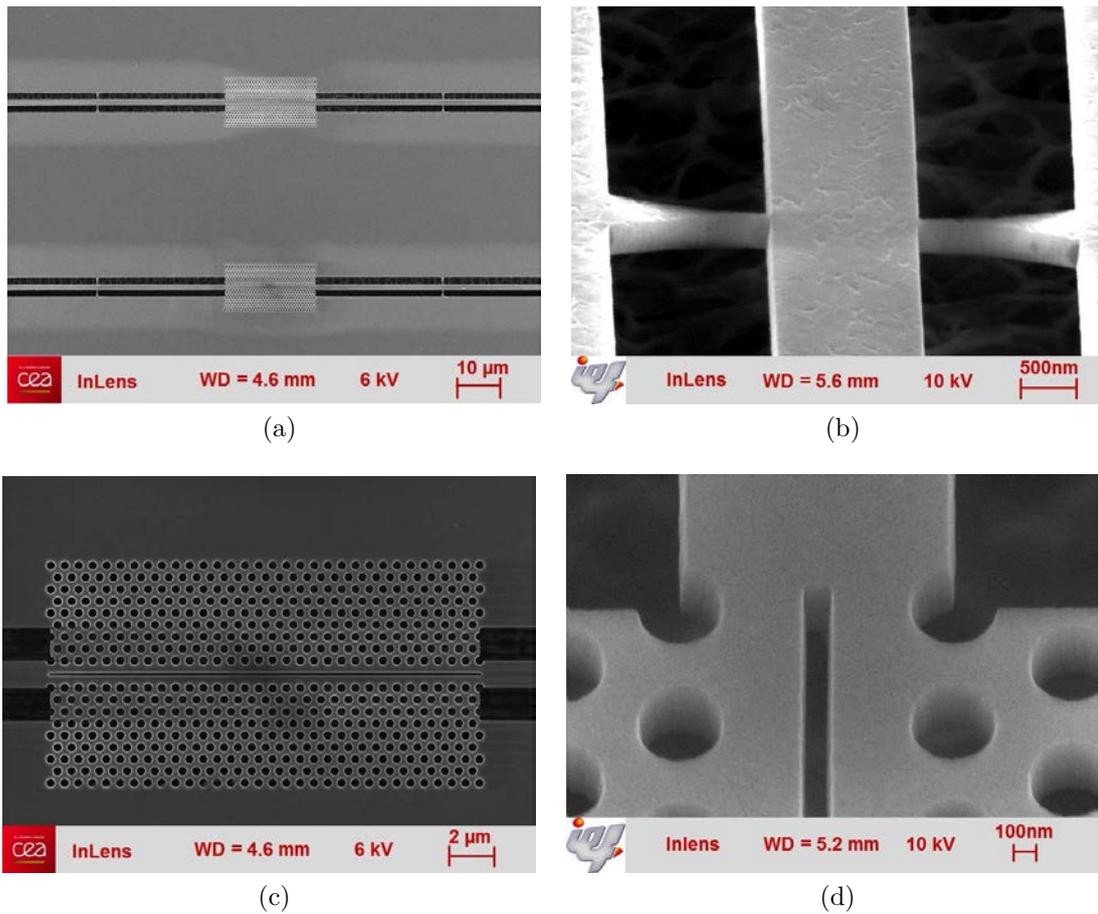


FIGURE 3.25 – Images MEB des cristaux photoniques en diamant polycristallin fonctionnant dans l’infrarouge. (a) Deux cavités à cristaux photoniques avec leurs guides d’accès maintenus par des nanopoutrelles. (b) Vue à 45° des nanopoutrelles maintenant le guide suspendu. (c) Vue de dessus d’une cavité à tranchée. (d) Vue proche à 45° d’un cristal photonique avec une tranchée de 135 nm au centre et son guide d’accès.

Chapitre 3. Développement des procédés de microfabrication de cristaux photoniques en diamant polycristallin

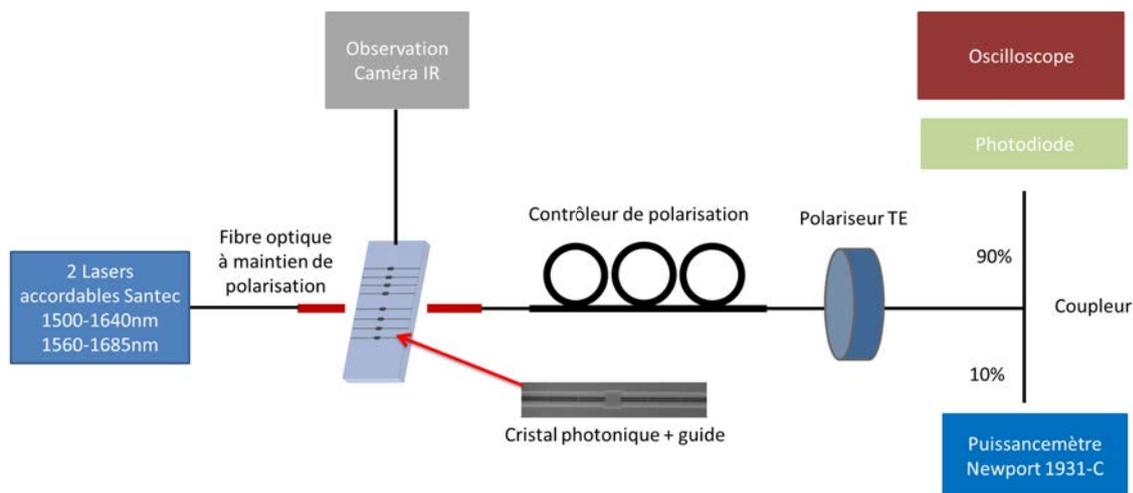


FIGURE 3.26 – Représentation schématique du banc de caractérisation en transmission des cristaux photoniques

par l'autre bord de l'échantillon.

Afin d'étudier les propriétés de résonance des cristaux photoniques en diamant, une caractérisation en transmission a été choisie car, *a priori*, le diamant ne luminesce pas à 1.55 μm .

3.6.1 Description du banc optique

Afin de mesurer la transmission et déterminer les facteurs de qualité des cristaux photoniques en diamant réalisés selon les procédés de microfabrication décrits dans la partie précédente, le banc de caractérisation développé par l'équipe a été utilisé. Ce banc permet de caractériser les CPh dans l'air à température ambiante contrôlée. Nous verrons au chapitre 4 qu'un autre banc de caractérisation a été développé afin de caractériser les CPh en mode détection.

Une représentation schématique du banc est présentée figure 3.26. Il est composé d'une source laser infrarouge accordable, de fibres optiques, d'une caméra infrarouge au-dessus de l'échantillon, de polariseurs, d'une photodiode, d'un puissance-mètre et d'un oscilloscope numérique.

Des lasers accordables de résolution 1 pm permettant de balayer des gammes de longueurs d'onde de 1500 à 1685 nm ont été utilisés comme source de lumière. Le signal lumineux est couplé au guide d'entrée au niveau du taper par une fibre optique lentillée à maintien de polarisation et collecté en sortie à l'aide d'une fibre optique standard dont le spot lumineux a un diamètre de 2.75 μm . La précision requise pour l'alignement des fibres optiques avec le taper est obtenue grâce à deux platines de déplacement à pas submicrométrique selon les trois directions de l'espace. Une caméra infrarouge permet

3.6. Caractérisation optique des cristaux photoniques réalisés

d'observer l'échantillon par le dessus pour effectuer un réglage plus fin lors du couplage de la lumière avec le guide d'accès. La lumière collectée en sortie est alors envoyée vers un polariseur afin que seule la composante TE du champ soit transmise. Pour ce faire, on utilise un dispositif appelé communément oreilles de Mickey (boucles de Lefebvre) qui permet de contrôler l'état de polarisation en sortie de fibre avant d'attaquer le polariseur. Il introduit de manière maîtrisée une biréfringence supplémentaire et une rotation du plan de polarisation qui annulent les effets des perturbations aléatoires. Le polariseur permet de récupérer le signal lumineux orienté dans la direction désirée. Le signal polarisé est ensuite détecté par une photodiode puis envoyé vers un oscilloscope qui enregistre le spectre en transmission. Connaissant la vitesse de balayage du laser, il est possible de remonter à la valeur de la longueur d'onde. Une plus grande précision est obtenue grâce au laser qui peut générer des impulsions électriques à des intervalles de longueurs d'onde préalablement spécifiés avec une précision de l'ordre de 0.1 pm. La longueur d'onde de la résonance ainsi que le facteur de qualité peuvent être mesurés à partir du spectre en transmission ainsi obtenu. Enfin, une petite partie du signal est envoyée vers un puissance-mètre afin de pouvoir s'assurer que le couplage est réalisé correctement et ainsi évaluer le coefficient de transmission de la cavité.

3.6.2 Evaluation des performances optiques

Les valeurs des facteurs de qualité et de transmission sont directement liés à la notion de couplage entre le guide et la cavité. Un couplage trop faible ne permet pas de caractériser convenablement le cristal photonique tandis qu'un couplage trop élevé diminue le facteur de qualité de la cavité. Le guide d'onde du cristal photonique agissant comme une barrière pour le mode de la cavité (*cf* figure 2.13 du chapitre 2), sa longueur influence directement le couplage de la cavité avec le guide d'accès ainsi que la valeur du facteur de qualité. Les cavités à cristaux photoniques ayant une longue barrière permettent d'atteindre des plus grands facteurs de qualité tandis que les cavités à cristaux photoniques ayant des courtes barrières ont une meilleure transmission de la lumière. Dans le cas d'applications de détection, il s'agit dès lors de trouver un compromis entre une bonne transmission et un facteur de qualité suffisamment élevé pour être sensible à l'environnement.

Afin de maximiser la résolution des spectres pour la mesure des facteurs de qualité, les mesures ont été limitées à la gamme de longueur d'onde autour de la résonance. La figure 3.27 représente un exemple de spectre en transmission d'une guide à cristal photonique ayant une période $a = 630$ nm et une largeur de tranchée $l = 75$ nm. La figure 3.28a représente une observation de la lumière diffractée par la surface d'un cristal photonique, effectuée par la caméra infrarouge, à différentes longueurs d'onde.

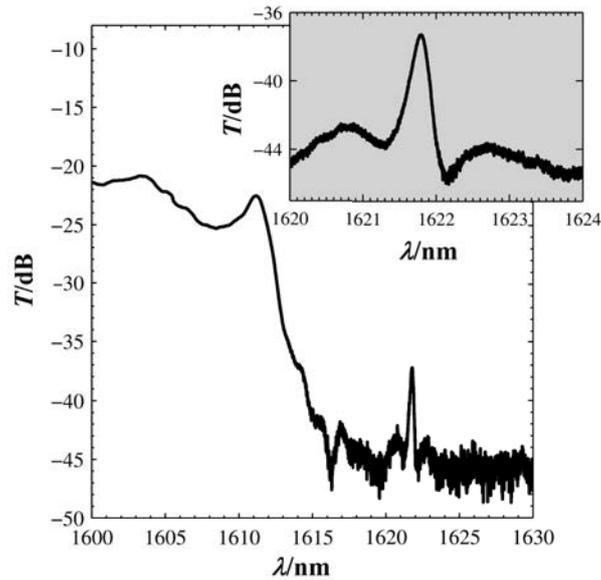


FIGURE 3.27 – Spectre en transmission d'une cavité à cristaux photoniques à fente en diamant ayant un facteur de qualité de 6500. L'insert est un zoom sur la résonance

Le cristal photonique agit comme un guide d'onde pour des longueurs d'onde inférieures à 1615 nm avec une transmission fibre à fibre mesurée de -23 dB (*cf* figure 3.28a). La bande interdite TE du cristal photonique en diamant est visible pour des longueurs d'onde supérieures à 1622 nm (*cf* figure 3.28b) et la transmission reste en dessous de -45 dB. La résonance de la cavité correspond au pic de transmission à la longueur d'onde 1621.8 nm apparaissant au centre de la cavité sur la figure 3.28c. En mesurant des guides d'ondes de différentes longueurs, les pertes de couplage estimées sont de 6 dB par taper, une valeur très proche de celles mesurées dans le silicium [180, 181]. Les pertes de propagations sont quant à elles comprises entre 50 et 70 cm^{-1} , ce qui est bien plus élevé que dans les structures à géométrie équivalente en silicium. Les pertes mesurées sont donc majoritairement dues à la rugosité du guide d'onde, à l'absorption et la diffusion du matériau ou encore à la diffusion localisée principalement au niveau des nanopoutrelles maintenant le guide.

Bien que l'on ait attaché de l'importance à la valeur de la transmission, la valeur du facteur de qualité reste de loin le critère essentiel caractéristique de nos structures révélateur du degré de précision atteint par la nanofabrication ainsi que des propriétés intrinsèques du diamant polycristallin. Des facteurs de qualité pouvant atteindre 6500 ont été mesurés avec ces structures, une valeur parmi les meilleures publiées dans la littérature toutes structures photoniques en diamant confondues au moment où nous l'avons obtenue [232, 233]. Cette valeur est même comparable aux facteurs de qualités mesurés dans des cristaux photoniques réalisés dans du diamant monocristallin [132,

3.6. Caractérisation optique des cristaux photoniques réalisés

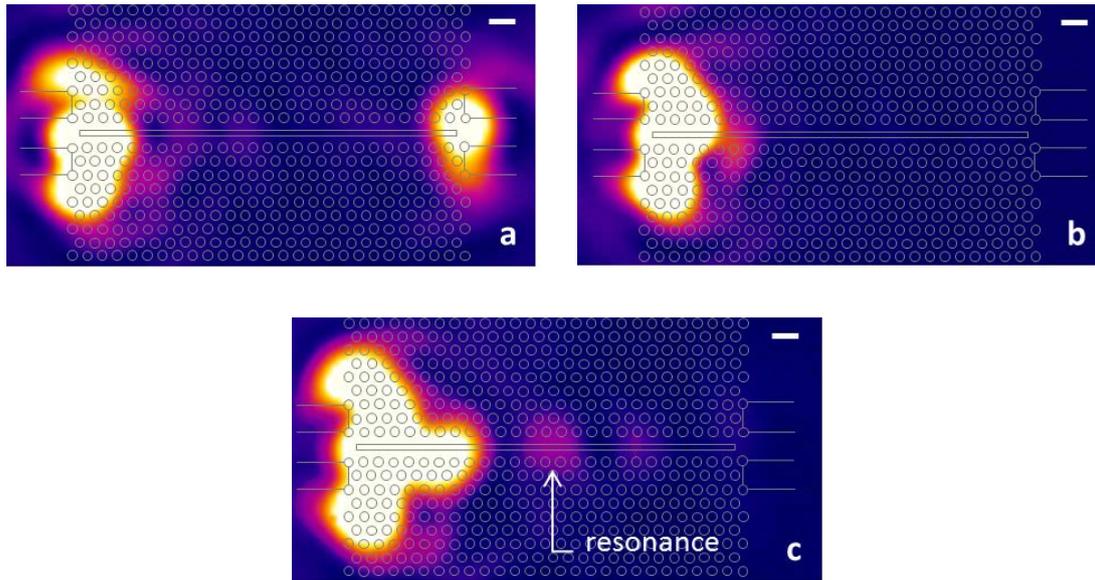


FIGURE 3.28 – Images optiques en fausses couleurs d’une cavité à différentes longueurs d’onde. Pour plus de clarté une représentation schématique du cristal photonique est superposée à l’image. (a) Transmission du guide pour des longueurs d’onde inférieures à 1615 nm (b) Coupure dans la bande interdite du cristal photonique au-delà de 1622 nm (c) Mode résonant de la cavité à 1621.8 nm. L’échelle est de 1 μm .

[129]. Nous pouvons noter une différence de plusieurs ordres de grandeurs entre les facteurs de qualité théoriques calculés à partir des simulations réalisées et les facteurs de qualités expérimentaux. Cette différence, également observée dans les structures faites en silicium, est généralement attribuée aux imperfections et défauts de fabrication, ou encore à la rugosité de surface. Dans le cas du diamant polycristallin, la diffusion aux joints de grains est une source de pertes supplémentaires.

Les facteurs de qualité de ces cavités atteignent des valeurs de 2 [166] à 10 fois [25] plus faibles que celles obtenues avec des architectures équivalentes en silicium. Toutefois, si nous comparons ces résultats aux structures réalisées par l’équipe juste avant le début de ces travaux de thèse [226], dont les facteurs de qualité atteignaient 2800, l’ajout d’une tranchée au centre n’a pas affecté la valeur du facteur de qualité des cristaux photoniques. Au contraire, l’optimisation de la fabrication des structures a permis d’obtenir des cristaux photoniques dont les performances sont meilleures.

Que penser de ces résultats ? Ceux-ci laissent supposer que l’obtention de forts facteurs de qualité est davantage limitée par la structure polycristalline du matériau que par les imperfections géométriques de fabrication des éléments de la cavité. En effet, la majeure partie du temps, les plus grands obstacles à la réalisation de structures optiques performantes dans un matériau polycristallin restent leurs propriétés d’absorption et de diffusion au niveau des joints de grains. Plus spécifiquement, l’ab-

sorption du diamant est l'une des raisons à l'origine de l'obtention de facteurs Q faibles [138, 146]. Cependant, en fonction de l'application visée, le niveau d'exigence quant aux performances optiques liées au matériau ne sera pas identique. Dès le moment où l'on commence à chercher un développement en nombre des dispositifs produits, les grandes surfaces disponibles du polycristallin sont un atout majeur. D'ailleurs, ces valeurs de facteurs de qualité sont parfaitement compatibles avec des applications de biodétection optique en phase gaz. En effet, on peut espérer pouvoir mesurer des décalages en longueur d'onde du pic de résonance aussi faibles que 10 picomètres, ce qui correspond à des variations d'indice de réfraction équivalentes de $2 \cdot 10^{-5}$ comme nous le verrons. L'obtention de meilleurs facteurs de qualité permettrait peut être une plus grande souplesse au niveau de l'architecture. Pour des recherches plus amont, comme la compréhension de phénomènes physiques, le diamant polycristallin est assez limitant. Les propriétés inhérentes à ce matériau telles que la luminescence, la présence de joints de grains qui sont sources de pertes ou l'orientation cristalline non privilégiée font qu'il est difficile d'envisager son utilisation pour l'étude de l'optique non linéaire ou des centres NV, contrairement au monocristallin.

Toutefois, dans le cas des CPh, les outils technologiques qui ont été présentés ont permis d'obtenir des performances optiques équivalentes au monocristallin. Visuellement parlant, les caractérisations par MEB montrent que les structures réalisées sont réussies, avec très peu de défauts. Dès lors, il est fort probable que l'utilisation de ces procédés sur du diamant monocristallin pourrait être un moyen d'atteindre des performances bien meilleures que toutes celles obtenues jusque là.

3.7 Développement d'un procédé de transfert de films de diamant sur silice

Afin de comprendre les limitations liées au matériau, il serait possible dans un premier temps d'évaluer par simulation l'influence des joints de grains sur les performances optiques des CP, mais il n'est pas toujours trivial de calculer l'impact de la diffusion d'un matériau sur les performances photoniques d'une structure [234]. Cela reste un exercice difficile et long et qui ferait appel à plusieurs modèles qui ne garantiraient pas une grande précision, d'autant plus que les grains n'ont pas tous la même taille. De ce fait, une approche plus expérimentale visant à obtenir directement des couches minces dont la qualité cristalline se rapprocherait de celle du diamant monocristallin a été préférée.

3.7.1 Motivations

Les performances du cristal photonique sont essentielles avant d'envisager la détection d'espèces chimiques. L'état de l'art sur l'application des cristaux photoniques à la biodétection suggère, d'après les études réalisées sur les principales architectures proposées, que la limite de détection est plus affectée par la valeur du facteur de qualité que ne l'est la sensibilité [235]. Dans l'air, les valeurs des facteurs Q qui ont été obtenues ne sont pas limitantes pour envisager l'utilisation des cristaux photoniques réalisés pour des applications de détection moléculaire. Lors du passage en phase liquide, en revanche, l'absorption de l'eau à $1.55 \mu\text{m}$ entraîne une diminution des facteurs de qualité. On peut se demander si les valeurs seront alors suffisamment élevés pour la détection. Ainsi, afin de rester à des valeurs plus proches de 10^4 plutôt que 10^3 , nous avons intérêt à chercher à obtenir de meilleurs facteurs de qualité pour les structures considérées.

Pour cela, un travail de développement technologique a ainsi été mis en place visant à modifier la microstructure des films, et ainsi vérifier l'influence des joints de grains (phase *sp2* au détriment des phases *sp3*) dans la composition des films sur les performances optiques des CPh. L'objectif est de réaliser des couches minces de diamant polycristallin ayant une structure cristalline plus isotrope et dont les grains sont plus grands afin de diminuer le pourcentage joints de grains pour l'obtention de meilleurs facteurs de qualité. Par ailleurs, l'obtention de films ayant moins de joints de grains serait également bénéfique pour toutes les applications aux longueurs d'ondes du visible (moins de luminescence), qu'il s'agisse de la biodétection ou l'étude des centres NV par exemple.

3.7.2 Comment améliorer la qualité cristalline des films minces en diamant polycristallin ?

Afin d'améliorer la qualité cristalline des films diamant, il faut tout d'abord avoir une bonne connaissance de la nanostructure initiale. Une caractérisation des films NCD fabriqués dans le réacteur DIADÈME a été proposée par M. Lions [202]. Nous avons vu au premier chapitre que les films polycristallins obtenus par croissance CVD adoptent une morphologie colonnaire, dont la taille des grains varie en fonction de l'épaisseur du film. En considérant que les joints de grains peuvent être assimilés à un défaut correspondant à une région de transition entre deux grains à laquelle est associée une épaisseur, M. Lions a pu donner une estimation de la taille de grains en fonction de l'épaisseur des films et de la densité de joints de grains en fonction de la taille des

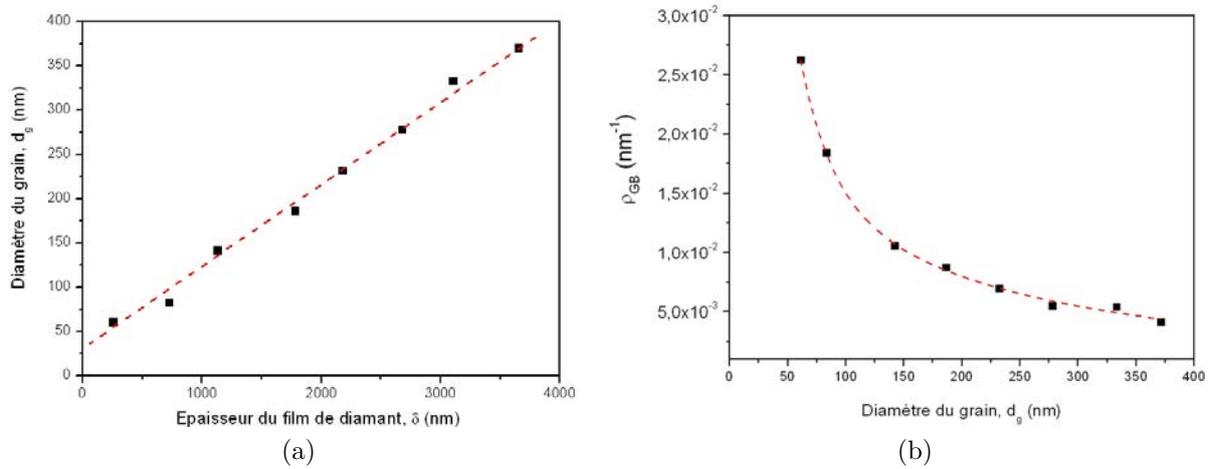


FIGURE 3.29 – (a) Évolution de la taille des grains dans un film de diamant polycristallin en fonction de l'épaisseur (b) Évolution de la densité de joints de grains en fonction de la taille des grains dans un film de diamant polycristallin [202]

grains. Ces résultats sont présentés sur la figure 3.29a et b, respectivement.

La densité de joints de grains varie de façon inversement proportionnelle avec la taille des grains. En ayant émis l'hypothèse que les joints de grains ont une épaisseur de 1 nm (valeur estimée), le ratio volumique des joints de grains correspondant a pu être déterminé dans un film polycristallin. Celui-ci atteint 4.2 % pour un film de 100 nm d'épaisseur, et 1.0 % pour un film de 4 μ m d'épaisseur [202]. Or, pour la fabrication des CPh, des couches minces de quelques centaines de nanomètres sont nécessaires, les grains sont donc très petits et le volume de joints de grains y est important. Idéalement il faudrait donc pouvoir obtenir des couches minces dont la densité de joints de grains serait beaucoup plus faible, c'est à dire dont la qualité cristalline se rapprocherait de celle des films épais.

Ainsi, à partir de ces observations, la réalisation de films minces à partir de la partie supérieure des films épais a été envisagée, celle où la taille des grains est maximale et le taux de joints de grains est minimal. Par exemple, pour un film de 3 - 4 μ m, il est possible d'atteindre des tailles de grains en surface autour du micron. En supposant que l'on récupère seulement les 400 nm supérieurs de ces films, les couches minces ainsi réalisées seraient alors composées de grains dont la largeur dépasserait leur hauteur. Autrement dit, les films s'apparenteraient à des monocristaux jointifs, procurant alors une structure beaucoup plus isotrope à la couche de diamant.

3.7.3 Principe du transfert de films

Pour ne garder que la partie supérieure des films épais, un procédé permettant de transférer les films sur un autre substrat pour ensuite amincir la couche de diamant jusqu'à l'épaisseur finale souhaitée a été développé. Les différentes étapes de ce procédé sont présentées figure 3.30.

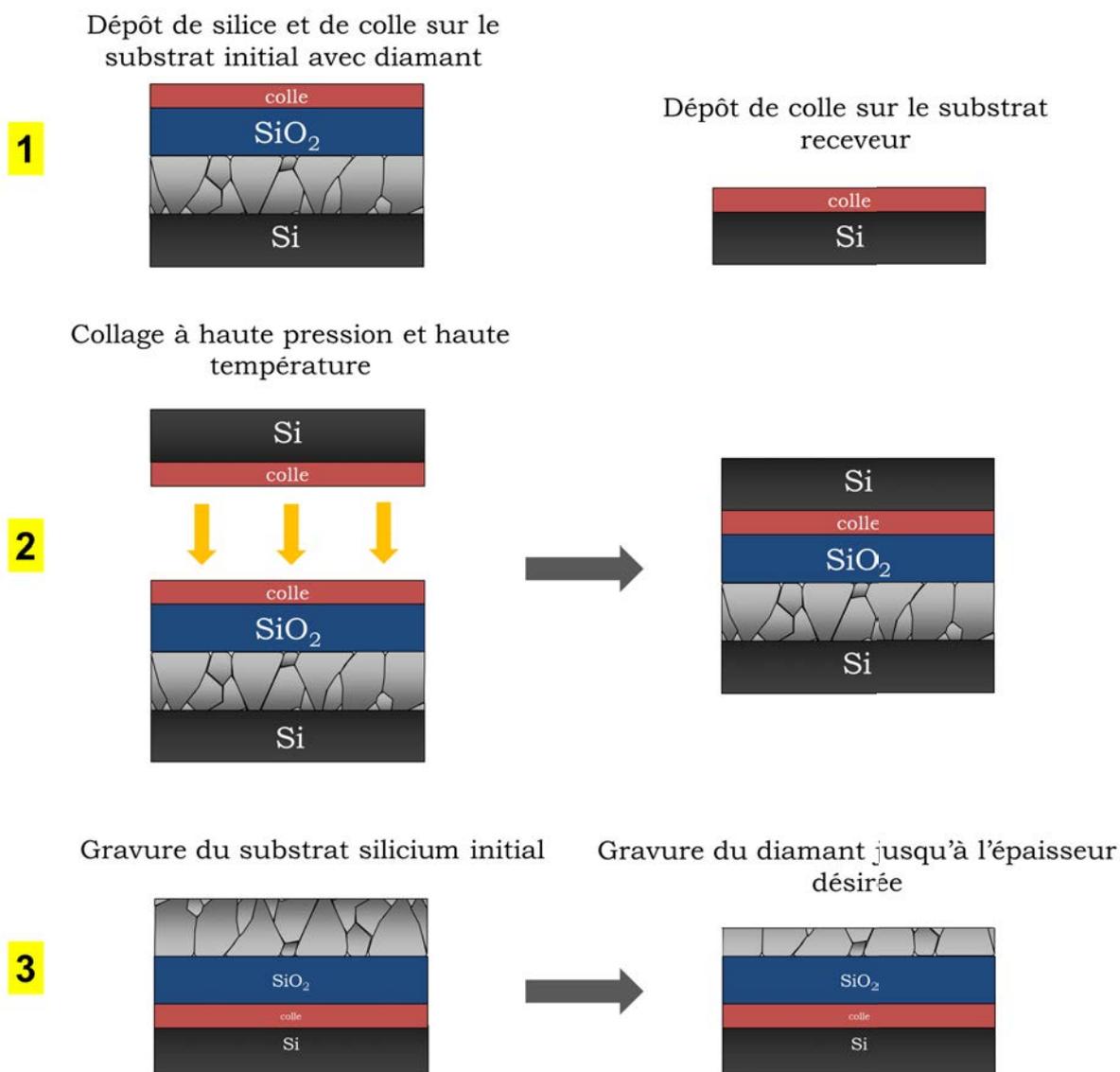


FIGURE 3.30 – Étapes du procédé de report de films épais de diamant polycristallin

La première étape consiste à déposer une première couche de silice par PECVD sur le film épais préalablement lissé. Ce matériau est souvent utilisé comme support optique et il sera ainsi facile de libérer les membranes de diamant en utilisant simplement du HF. Ensuite, un collage adhésif est réalisé sur un substrat receveur, puis le substrat initial est gravé jusqu'à libérer la face de nucléation du diamant. Enfin, le film de

diamant polycristallin est aminci jusqu'à obtenir des couches de quelques centaines de nanomètres.

3.7.4 Préparation des substrats de diamant

Les matériaux et surfaces à coller doivent répondre à des critères morphologiques pour réaliser un collage efficace. Ceux-ci concernent la planéité du matériau à trois échelles différentes :

- à l'échelle macroscopique : la flèche. Celle-ci est directement liée à la courbure du substrat.
- à l'échelle mésoscopique : la planéité. Des défauts de planéité entraînent généralement des défauts de collage au centre ou aux bords des plaques.
- à l'échelle microscopique : la rugosité. Une faible rugosité permet une meilleure adhésion des couches de collage.

3.7.4.1 Choix du réacteur

Le LCD dispose d'un réacteur industriel nommé THOR développé par la société SEKI Technotron et commercialisé sous l'appellation AX6500X. Ce réacteur permet de synthétiser des films de diamant sur des substrats allant jusqu'au 4 pouces. L'inconvénient majeur lié à ce réacteur est que, contrairement au réacteur DIADEME, THOR ne permet pas une rotation du substrat pendant la croissance, ce qui se traduit par une forte inhomogénéité des épaisseurs de films diamant obtenus, inhomogénéité qui est d'autant plus accentuée que le film sera épais. Par exemple, elle peut atteindre 30 % dans le cas de films de 4 μm . Par ailleurs, le résiduel d'azote dans l'enceinte ne permet pas d'obtenir des films ultra-purs. En revanche, il a l'avantage de permettre des croissances rapides et permet de réaliser facilement des films de diamant de plusieurs microns. C'est pourquoi des films de diamant épais issus de ce réacteur ont été choisis pour l'optimisation du procédé de collage.

A terme, si l'on souhaite obtenir des films minces transférés ultra-purs, il pourrait être judicieux d'utiliser les deux réacteurs présentés dans cette thèse afin de combiner leurs spécificités. Il s'agirait de commencer la croissance dans THOR pour réaliser rapidement les films « supports » de quelques microns, mais contenant davantage d'azote, puis de terminer avec une croissance plus lente sur quelques centaines de nanomètres dans DIADEME afin que la couche supérieure, celle qui sera récupérée, soit la plus pure possible.

3.7.4.2 Nettoyage des films diamant lissés

Les films issus de croissance sont d'abord lissés selon la procédure présentée au paragraphe 3.4.4. Afin d'optimiser l'adhérence entre le diamant et la couche de silice, les surfaces à coller doivent être exemptes de tout résidu. De ce fait il est important de réaliser un nettoyage minutieux des substrats de diamant avant le dépôt de silice par PECVD. Bien que les collages soient réalisés en salle blanche, des particules peuvent se déposer sur la surface des plaques en plus de celles laissées par les précédentes étapes (notamment les résidus du lissage). Lors du collage, ces particules sont piégées à l'interface. Si leur taille est suffisamment grande, elles peuvent générer un défaut de collage, c'est à dire une zone où les deux surfaces ne seront pas collées (appelée « void »). Les films de diamant épais lissés sont donc préalablement nettoyés au HF/BHF afin d'éliminer les résidus de résine puis sont soumis à la procédure de nettoyage présentée au paragraphe 3.4.3.1. L'étape de nettoyage peut être également terminée par un léger plasma oxygène.

3.7.5 Collage par thermocompression

La deuxième étape du procédé de report consiste à réaliser le collage entre le substrat initial avec le film de diamant épais recouvert d'un film de silice, avec le substrat receveur.

3.7.5.1 Choix de la couche de collage

Un grand nombre de matériaux utilisés pour la production électronique sont adaptés au collage adhésif, tels que les polyimides, les époxys, les adhésifs thermoplastiques et les résines photosensibles. En fonction de l'application spécifique à laquelle est destinée le collage, le matériau sélectionné doit répondre à certains nombres de critères comme la compatibilité du procédé, la stabilité thermique, la stabilité mécanique, le fluage, la résistance chimique, etc. Toutefois le paramètre essentiel qu'il doit vérifier est l'absence de sous-produits de réaction volatils lors de sa transformation aux conditions de pression et de température du procédé. Ces derniers peuvent provoquer l'apparition de fissures et de délaminations en raison des gaz piégés aux interfaces des couches de collage.

Deux matériaux ont été considérés pour le collage :

- la FOX[®], qui a été utilisée pour le lissage
- le BCB (Benzocyclobutène), une résine électronique

La FOX[®] est idéale dans la mesure où celle-ci est un équivalent à de la silice poreuse. Elle aurait un double rôle de couche de collage et de couche de support optique.

Il serait alors possible de ne déposer qu'une fine couche de résine. Les substrats fins adopteraient alors la configuration de DOI (Diamond-On-Insulator). Comme nous l'expliquerons un peu plus tard, le silicium du substrat initial, que l'on cherche à retirer, peut se graver avec du KOH ou du TMAH (TétraMéthhylAmmonium Hydroxide) en phase liquide. Or des solutions basiques telles que le TMAH sont utilisées comme développeur pour la FOX[®] lorsque celle-ci est utilisée comme résine de lithographie, ce qui signifie qu'elles peuvent solubiliser la résine, et donc *a fortiori* les bases, comme le KOH, le peuvent également. De ce fait, il est difficile d'utiliser la FOX telle quelle sans la transformer complètement en la densifiant. Pour cela, le collage doit être réalisé à hautes températures (supérieures à 450 °C). Dans ce cas-ci la température du procédé dépasse la température à laquelle la contrainte de la FOX[®] est maximale. Dès lors, le procédé de collage devient plus complexe à mettre en place pour éviter l'apparition de fissures. De ce fait, nous avons préféré, à ce stade de la réflexion, utiliser du BCB comme matériau de collage.

En raison de ses excellentes propriétés de planarisation, le BCB est parfaitement adapté pour le collage adhésif de wafers [236], voire même pour des substrats dont la topographie verticale dépasse les 200 nm [237]. Le BCB qui a été utilisé est distribué commercialement sous le nom de Cyclotène 3022-63 par la société Dow Chemical. La littérature recense plusieurs procédures utilisant des épaisseurs de plus de 1 µm pour le collage [236, 238, 239], mais Roelkens *et al* ont montré qu'il était possible de coller efficacement en utilisant seulement 200 nm [237]. Il s'agissait donc de trouver un compromis sur le choix de l'épaisseur afin que celle-ci soit suffisante pour assurer le collage d'un substrat en diamant 2 pouces dont l'uniformité n'est pas optimale, mais pas trop épaisse non plus pour limiter les contraintes dans le matériau. Utilisé tel quel, il permet de déposer des épaisseurs comprises entre 9.5 et 26 µm en fonction des vitesses de rotation du spin-coater. Ces épaisseurs sont bien trop grandes pour la réalisation du collage, ainsi cette résine a été diluée avec du meséthylène. Un mélange BCB-meséthylène permettant d'obtenir une épaisseur moyenne de résine de 360 nm après recuit a été utilisé.

3.7.5.2 Description du procédé de collage

Le principe de cette technique consiste à appliquer simultanément, sur les substrats mis en vis-à-vis, une forte pression (de l'ordre du MPa) et une température élevée. La combinaison de la pression et de l'apport thermique appliqué induit l'écrasement des aspérités et renforce ainsi le collage entre les deux couches. L'appareil de collage utilisé au cours de ces travaux, que nous appellerons « bonder », est un EVG501. Il permet de réaliser des collages de substrats sur des surfaces allant jusqu'au 2 pouces.

3.7. Développement d'un procédé de transfert de films de diamant sur silice

Dépôt de la couche de silice épaisse par PECVD

Il est possible de déposer deux types de silice avec la PECVD : la silice LFSiO₂ (Low Frequency SiO₂) est plus contrainte (-370 MPa), et sa vitesse de dépôt est plus rapide (4 µm/h) que la silice HFSiO₂ (High Frequency SiO₂) qui est moins contrainte (-275 MPa), et se dépose deux fois plus lentement (2 µm/h). Nous avons pu constater qu'en utilisant la silice LFSiO₂, le film de diamant épais délamine de la couche de silice après collage et après gravure du substrat initial. Trop contrainte, la seule couche de diamant ne suffit pas à maintenir une bonne adhésion des deux interfaces. De ce fait, la silice HFSiO₂ a été utilisée comme couche intermédiaire afin de diminuer la tension à l'interface diamant/silice. Une première couche de 500 nm de silice HFSiO₂ est déposée sur le film épais de diamant lissé, puis 1.5 µm de silice LFSiO₂ termine le dépôt.

Procédure et paramètres de l'enrésinement

Afin de maximiser l'efficacité du collage, il est préférable que le dépôt de BCB soit effectué juste après le dépôt de silice PECVD. Cela permet d'éviter toute contamination résiduelle mais aussi de limiter l'absorption d'eau en surface. Dans le cas contraire, il est conseillé de recuire sur une plaque chauffante les deux substrats quelques minutes avant l'enrésinement à une température supérieure à 100 °C. Pour que l'adhésion soit optimale, une couche de primer est d'abord déposée.

Le mélange BCB-meséthylène en proportion 1 : 2 est ensuite déposé par spin-coating sur le substrat donneur. En effet, le fort pouvoir de planarisation du BCB permet d'homogénéiser davantage la surface et permet ainsi un meilleur contact avec le substrat receveur de silicium, extrêmement plat. Une accélération de 200 tours/min/s est appliquée jusqu'à atteindre une vitesse de 5000 rpm maintenue pendant 1'30min. Le substrat est ensuite recuit sur une plaque chauffante pendant une à deux minutes à 90 °C. Cette température a été choisie pour permettre la relaxation du polymère et des gaz emprisonnés, mais en s'assurant de ne pas commencer à trop durcir la couche, afin que l'accroche reste suffisante.

Paramètres		Valeurs
Température du 1 ^{er} palier	°C	150
Température du 2 nd palier	°C	280
Force	N	2000
Pression	mbar	10 ⁻⁴
Temps du palier	min	60

TABLE 3.8 – Paramètres du « bonder » utilisés pour le collage des substrats

Chapitre 3. Développement des procédés de microfabrication de cristaux photoniques en diamant polycristallin

Les deux substrats sont ensuite mis en regard puis alignés dans le bonder. Les paramètres du programme de collage sont regroupés dans le tableau 3.8. Une première rampe en température rapide à 5 °C/min est appliquée pour atteindre un palier de 150 °C, température à partir de laquelle la force est appliquée. Cette température a été choisie car il a été montré que réaliser une étape de « pré-collage » à 150 °C permettait d'obtenir de meilleurs rendements de collage sans void [240]. Cette température est maintenue pendant quelques minutes puis une nouvelle rampe de 1.5 °C/min permet d'atteindre le palier à 280 °C maintenue pendant une heure. La température de transition vitreuse du BCB étant égale à 320 °C, celle-ci ne devait pas être dépassée afin que la couche de collage ne se fragilise pas et ne se fissure pas, ce qui pourrait entraîner une délamination des substrats. La force est maintenue jusqu'à ce que la température redescende à 150 °C.

3.7.5.3 Caractérisation par infrarouge

Le collage des substrats a été caractérisé par infrarouge à l'aide d'une caméra optique. Dans la mesure où le silicium est transparent dans cette gamme de longueur d'onde, il est possible de distinguer les zones non collées des substrats. La figure 3.31 présente des images d'un collage de substrats 2 pouces. Les flèches rouges indiquent les zones dont le collage n'est pas optimal.

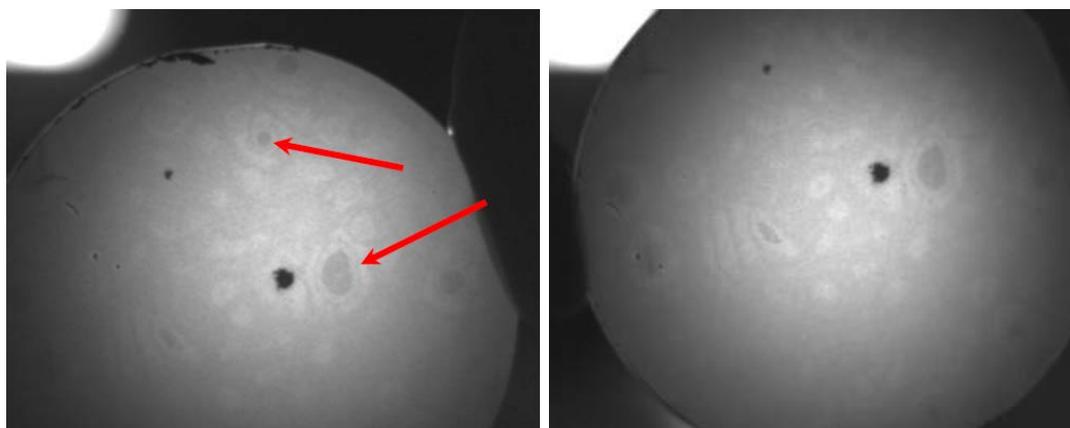


FIGURE 3.31 – Images optiques infrarouge caractérisant le collage d'un film de diamant polycristallin de quelques microns sur silicium 2 pouces avec un autre substrat en silicium. Les flèches en rouge indiquent des exemples de zones dont le collage n'est pas optimal.

3.7.6 Gravure du silicium

3.7.6.1 Choix de la gravure

L'étape suivant le collage consiste à venir graver entièrement le substrat initial de silicium sur lequel a été réalisé la croissance du diamant. La gravure de celui-ci peut s'effectuer au moyen de deux techniques de gravure :

- en voie liquide par attaque chimique en solution
- en voie sèche par attaque en milieu gazeux par plasma (ICP, RIE, *etc*)

La gravure en voie liquide offre de nombreux avantages. En plus d'être très sélective vis à vis des matériaux du masque et du substrat, elle présente des vitesses de gravure élevées. Par exemple dans le cas du silicium celle-ci peut atteindre plus de 30 $\mu\text{m}/\text{min}$ avec une solution de HF/HNO_3 . La gravure humide est relativement simple à mettre en œuvre, cependant, elle nécessite la manipulation de grands volumes de produits réactifs et corrosifs en phase liquide. D'autre part, ce procédé de gravure est difficilement automatisable et demande une très bonne résistance et adhésion du masque.

Appliqué à notre procédé, cette technique impose cependant davantage de contraintes. La solution de HF/HNO_3 ne peut être utilisée puisque celle-ci graverait aussi la couche intermédiaire de silice sous le diamant. A la place, une solution de KOH bouillant pourrait être utilisée, mais la vitesse de gravure n'est que de 1.5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Par ailleurs, bien que le BCB soit très résistant au KOH , la moindre infiltration par les zones de défauts peut provoquer la délamination des couches. Enfin, il faut s'assurer que la face arrière du substrat receveur soit parfaitement bien protégée pour éviter qu'elle ne soit également gravée ce qui est délicat notamment sur des échantillons de test de petite taille (1 cm \times 1cm). Des essais en phase liquide ont été réalisés, mais la mise au point du procédé aurait demandé beaucoup de temps.

De ce fait, l'addition de toutes ces contraintes nous ont finalement conduit à préférer la technique de gravure sèche par ICP RIE. Celle-ci paraissait plus adaptée dans la mesure où la gravure est uniforme, la face arrière est protégée par le wafer de support, le risque de délaminage est nul et elle permet des vitesses de gravure pouvant atteindre 10 $\mu\text{m}/\text{min}$, voire plus.

3.7.6.2 Gravure par voie sèche : procédé BOSCH simplifié

L'un des procédés utilisés en microélectronique pour la gravure du silicium est le procédé BOSCH. Ce procédé est composé de deux phases en alternance :

Chapitre 3. Développement des procédés de microfabrication de cristaux photoniques en diamant polycristallin

- une phase de gravure isotrope du silicium par le SF_6 : le plasma forme des radicaux fluorés qui réagissent avec le silicium pour créer des espèces volatiles SiF_4 .
- une phase de dépôt, ou passivation, par le C_4F_8 : le plasma génère le dépôt d'une couche de protection d'un polymère de type C_xF_y sur les flancs des motifs de gravure. Cette couche est très proche du Téflon du fait de la décomposition du C_4F_8 . La passivation des flancs de la gravure permet alors de conserver l'anisotropie lors de la phase suivante de gravure du silicium

En augmentant le nombre d'alternances des étapes de gravure et de passivation, une gravure profonde anisotrope peut être alors obtenue avec un fort rapport d'aspect. Dans notre cas, l'étape de passivation n'est pas nécessaire puisqu'il n'y a aucun motif à graver. Également, les produits de la réaction avec le C_4F_8 restent à la surface ou se re-décomposent, et forment un dépôt sur la surface de l'échantillon qui peuvent gêner la poursuite de la gravure. Sans cette étape, la recette simplifiée utilisée pour la gravure du support silicium initial se résume aux paramètres regroupés dans le tableau 3.9.

Paramètres		Valeurs
Température	°C	10
Flux de gaz SF_6/O_2	sccm	450/45
Puissance COIL	W	2200
Puissance PLATEN	W	40
Pression	mbar	5

TABLE 3.9 – Paramètres de gravure du wafer de silicium de 300 μm d'épaisseur.

Avant de procéder à la gravure du silicium, l'échantillon doit être parfaitement nettoyé afin d'éviter le phénomène de micromasquage inhérent à la gravure plasma. Les résidus de gravure de type « herbe » seraient ensuite transférés dans la couche de diamant lors de l'étape de gravure suivante, ce qui doit être limité au maximum afin de garder les bénéfices de la planéité de la surface ensuite. Ainsi, le substrat à graver doit subir un nettoyage minutieux en plus d'un plasma oxygène avant de procéder à la gravure du silicium. Un exemple de film épais de diamant reporté est présenté sur la figure 3.32. La structure colonnaire est bien inversée, les petits grains étant maintenant au niveau de la partie supérieure du film.

3.7.7 Amincissement du diamant en couches minces

L'étape finale du procédé de report de films en diamant polycristallin consiste à venir graver le diamant jusqu'à l'amincir à l'épaisseur souhaitée. Cependant, avant

3.7. Développement d'un procédé de transfert de films de diamant sur silice

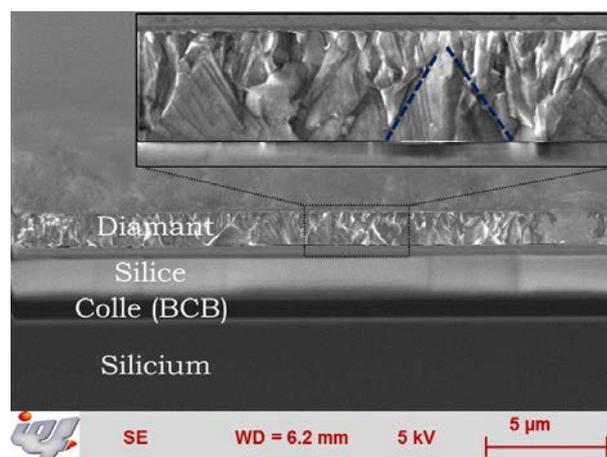


FIGURE 3.32 – Image MEB d'un film de diamant polycristallin épais reporté sur silice.

de procéder à la gravure, les substrats ont de nouveau été nettoyés avec soin de façon à éliminer tous les résidus issus de la gravure dont les motifs pourraient se transférer dans la couche de diamant. Pour cela, l'échantillon est nettoyé à l'aide d'une solution de HF diluée 1 :2 avec de l'eau DI pendant une trentaine de secondes, ainsi qu'une solution piranha pendant 5 minutes.

De nombreuses contraintes liées à la configuration du nouveau substrat diamant transféré ont mené à devoir réadapter les recettes développées pour la gravure de couches « classiques ». D'une part, l'inhomogénéité de la taille des grains est bien plus importante sur ce côté là puisque la gravure commence par la face de nucléation. Il faut alors tenir compte du fait que le taux de joints de grains, et donc de phase sp^2 , y est maximal. L'intérêt est de garder la planéité du substrat. D'autre part, le diamant n'est plus directement sur un substrat en silicium. L'évacuation de la chaleur lors de la gravure ICP n'est donc plus la même, ce qui peut engendrer des différences dans le comportement de la gravure plasma. En effet, le silicium est un très bon conducteur thermique ($148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) contrairement à la silice ($1.38 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et au BCB ($0.29 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le BCB est même 4.5 fois plus isolant thermiquement que la silice. Les paramètres caractéristiques des gravures développées précédemment ne sont donc plus valables.

Rappelons que nous disposons de trois recettes de gravure du diamant polycristallin :

- la recette lente de lissage : vitesse de gravure = 13 nm/min
- la recette rapide de lissage : vitesse de gravure = 78 nm/min
- la recette de gravure des trous des CPh : vitesse de gravure = 120 nm/min

La recette de gravure des trous étant celle opérant à plus forte puissance, elle grave fortement les joints de grains, tandis que la recette lente a une vitesse trop faible pour

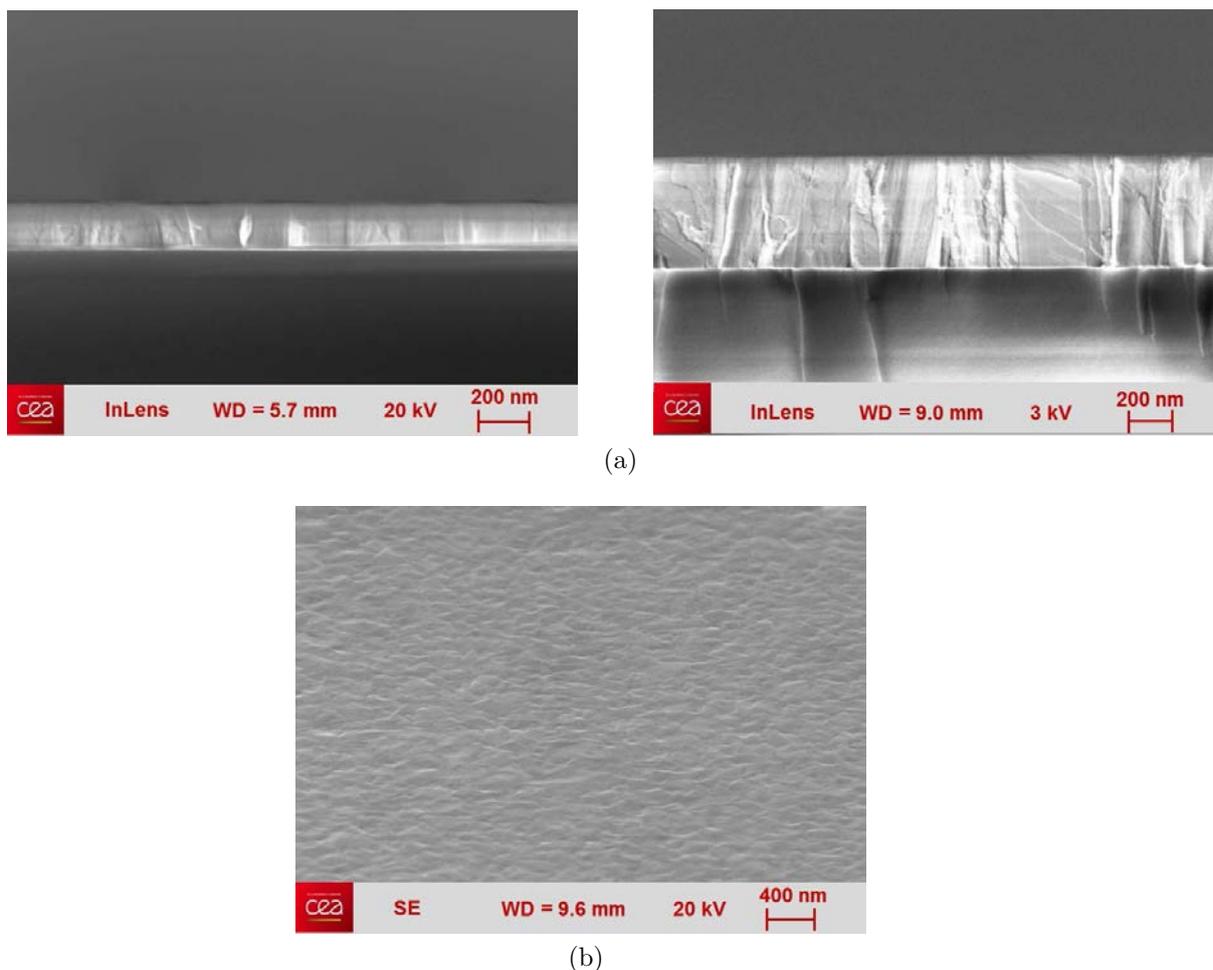


FIGURE 3.33 – Observations MEB d’un film de diamant reporté après gravure. (a) Vue en coupe d’un film aminci à une épaisseur de 200 nm (gauche) et 600 nm (droite) (b) État de surface du film diamant

pouvoir graver plus de 2 μm de diamant. La recette de gravure rapide de lissage a donc été utilisée et légèrement modifiée. Afin de refroidir au maximum le substrat, la gravure a été faite à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ au lieu de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il s’agit du meilleur compromis qui ait été trouvé jusque là, bien que nous pensons qu’une optimisation soit encore possible.

Pour ces paramètres de gravure, l’effet du gradient de taille des grains est important et se traduit par différentes vitesses de gravure en fonction de l’épaisseur du film. Des vitesses de gravure atteignant 90 nm/min ont pu être mesurées lorsqu’il s’agit la face de nucléation (grains de quelques dizaines de nanomètres), et peuvent descendre jusqu’à 60 nm/min lorsque la gravure concerne les dernières centaines de nanomètres. L’épaisseur du film doit donc être contrôlée régulièrement au cours de la gravure.

L’état de surface et les vitesses de gravure ont été déterminées par MEB. La figure 3.33a présente l’aspect final d’un film de diamant polycristallin de 200 nm reporté sur silice. La structure cristalline ne ressemble plus du tout à celle que l’on peut obtenir

à partir d'une croissance CVD. L'état de surface, présenté figure 3.33b, montre que la rugosité s'est accentuée au fur et à mesure de la gravure. Cependant, dans la mesure où le procédé de transfert en est encore au stade de la preuve de concept, certains points, dont celui-ci, n'ont pas été étudiés en détails. Ce point là reste donc à améliorer, en réalisant par exemple un lissage de la couche diamant comme décrit précédemment dans le cas du diamant polycristallin non reporté.

Au final, seulement quelques films ont subi entièrement le procédé de transfert. Certains détails de la fabrication sont encore à optimiser, étant donné qu'il s'agissait avant tout d'avoir une vue d'ensemble du procédé général de transfert afin de débloquent les principaux verrous technologiques pour finaliser ce travail.

3.7.8 Fabrication des premières structures

Les premières structures ayant été réalisées sur diamant reporté sont des cavités à cristaux photoniques de type Kuramochi (non fendue) dédiées aux longueurs d'onde du visible (*cf* figure 3.34a). En effet, les procédés n'étant pas encore bien calibrés, les épaisseurs des couches de diamant obtenues étaient trop minces pour être utilisées pour des applications à 1.55 μm . De ce fait, celles-ci ont été amincies jusqu'à des épaisseurs de 150 nm, épaisseur nécessaire de la couche de diamant pour le fonctionnement monomode de structures photoniques à $\lambda = 637$ nm.

Les étapes de fabrication sont les mêmes que celles qui ont été présentées précédemment, sauf sur deux points. Premièrement, la caractérisation optique des CPh sera réalisée par des mesures en réflexion ou par photoluminescence sans passer par des guides optiques planaires et ne nécessite donc pas d'étape de découpe d'échantillons. La caractérisation de ces cavités sera abordée au chapitre 5. Deuxièmement, les structures sont libérées non pas au XeF_2 mais avec une solution de HF diluée avec de l'eau DI 1 :3 pendant 30 s puisque la couche de support optique est en silice.

La figure 3.34b représente un zoom d'un bord d'une structure optomécanique réalisée dans le même film que les cavités à CPh dédiées au visible et destinée à être caractérisée au LPN dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe d'Isabelle Robert. On peut notamment y apercevoir les joints de grains délimitant des zones dont les dimensions peuvent dépasser la taille des trous, eux-mêmes faisant 250 nm de diamètre. Cela suggère que la qualité cristalline a nettement été améliorée par rapport aux films polycristallins non reportés en sortie de croissance CVD. En comparaison, la figure 3.29b indique que la taille de grains moyenne d'un tel film est de 50 nm.

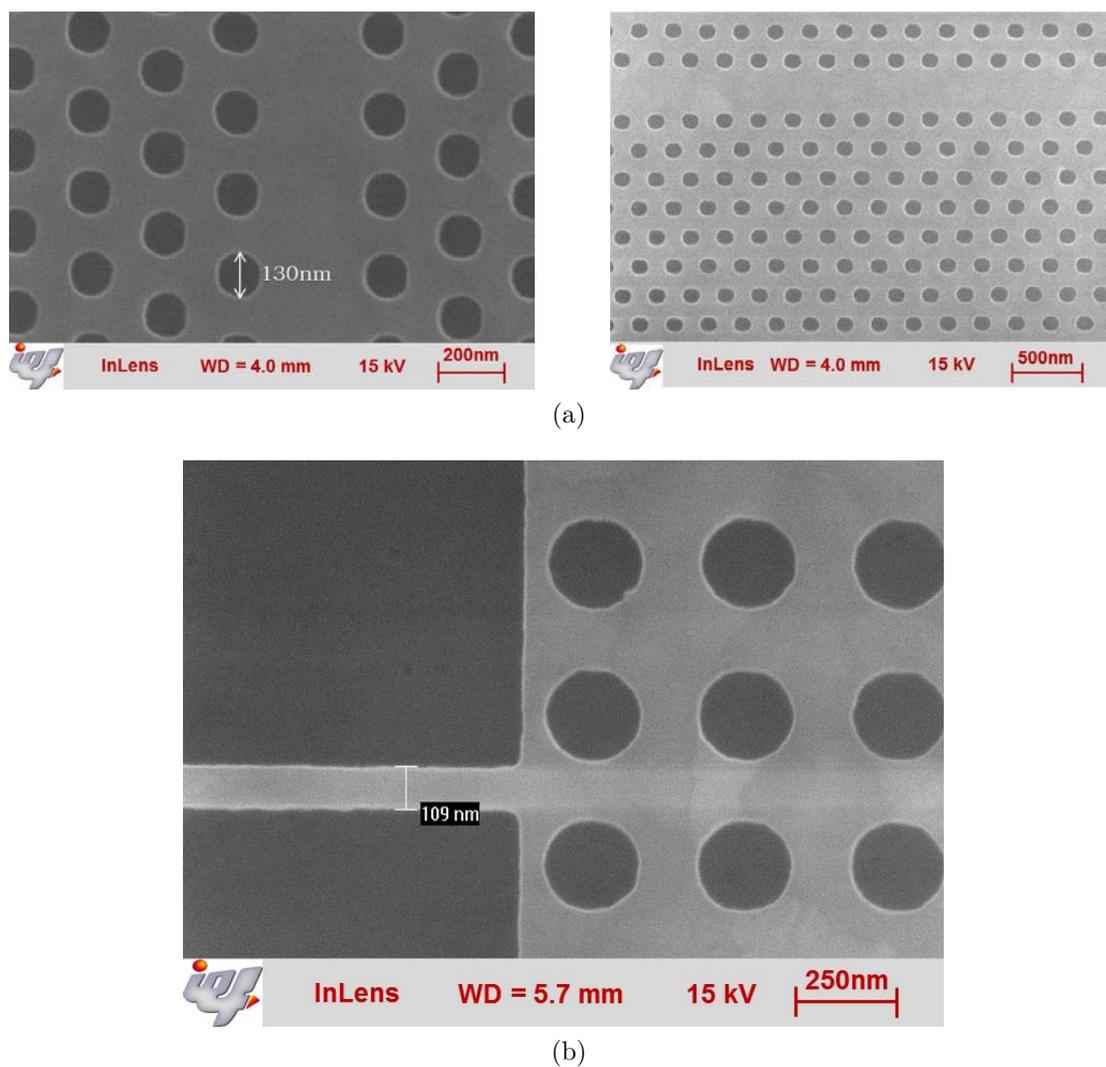


FIGURE 3.34 – (a) Images MEB de cavités à cristaux photoniques dédiées au visible et réalisées dans des films minces de 150 nm obtenus à partir du procédé de report. Les trous font 130 nm de diamètre. (b) Image zoomée sur un résonateur optomécanique réalisé dans le même film diamant que les cavités dédiées au visible.

3.7.9 Bilan sur le procédé de transfert

Outre l'aspect d'intégration 3D, il existe une large variété d'applications du transfert de couches et ce dans divers domaines de la microélectronique. Il permet de bénéficier des propriétés remarquables d'autres matériaux (dissipation thermique, conductivité électrique, ...) ou encore la réalisation d'hétérostructures originales. En ce sens, le transfert de films de diamant apparaît comme une technologie ouvrant la voie à de nombreuses innovations. Cette technologie vise ainsi toutes les applications requérant des surfaces de travail plus importantes que celles du diamant monocristallin sans pour autant être limité par la qualité cristalline du matériau ; ce procédé de transfert est aussi transposable au diamant hétéroépitaxié sur substrat iridium.

Par exemple, dans le cas de la réalisation de source de photons uniques, la luminescence due aux joints de grains dans le polycristallin est trop importante. Le procédé de transfert permettrait d'augmenter fortement la taille de grain, jusqu'au point où une micro-cavité tiendrait quasiment entièrement dans un grain. Ce pourrait être ainsi une solution technologique pour l'obtention de couches de diamant de grandes tailles et de bonne qualité cristalline pouvant concurrencer directement le diamant monocristallin.

Seuls quelques transferts de films ont pu être réalisés entièrement du fait que de nombreux points bloquants ont dû être dépassés. Malgré cela, les résultats sont concluants, et de nombreuses améliorations sont encore possibles. Outre l'optimisation du procédé de gravure des films, d'autres aspects restent à considérer. Un exemple concerne l'inhomogénéité des films de diamant de quelques microns sur des surfaces $2''$. Celle-ci est trop importante pour pouvoir envisager pour le moment le report de couches sur de telles dimensions de substrats. Par ailleurs, même sur des surfaces plus petites, cette inhomogénéité peut s'avérer problématique, notamment pour la réalisation de CPh calibrés pour une épaisseur de membrane.

Enfin, une étude complémentaire par spectroscopie Raman des couches reportées serait également judicieuse afin de caractériser complètement les films obtenus puisqu'elle permettrait d'évaluer le rapport sp^2/sp^3 des nouveaux films et ainsi les comparer au polycristallin obtenu par CVD.

3.8 Conclusion

La photonique sur diamant rencontre encore quelques verrous, dont le principal reste la fabrication de structures de façon reproductible et sur de grandes surfaces. Ce constat laisse supposer que les procédés technologiques présentés dans ce chapitre pour

Chapitre 3. Développement des procédés de microfabrication de cristaux photoniques en diamant polycristallin

la réalisation de cristaux photoniques en diamant polycristallin ont leur carte à jouer face au diamant monocristallin.

Pas seulement dédiés à l'optique, des procédés de lissage de films diamant ouvrant la voie à de nouvelles performances là où la rugosité du diamant fait défaut, ont notamment été développés. La technique utilisée est rapide et permet d'éviter un polissage mécanique fastidieux. Il a été montré qu'il est possible de lisser des films allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à plusieurs microns d'épaisseurs, et des rugosités RMS inférieures au nanomètre ont pu être obtenues grâce à cette technologie.

Grâce à l'effort mené sur le développement technologique, les procédés de fabrication de cristaux photoniques sur films minces de diamant polycristallin ont pu être fiabilisés. Notamment, l'optimisation du masque en nitrure de silicium a permis d'améliorer la gravure des trous composant le cristal photonique en diamant polycristallin. Le profil vertical des trous présente des angles inférieurs à 3° , et même à 1° dans le cas de trous dont le diamètre n'excède pas 150 nm. Dès lors, il a été montré qu'il était possible d'obtenir des cristaux photoniques membranaires ayant des facteurs de qualité pouvant atteindre 6500 à $1.55 \mu\text{m}$, une valeur se situant à l'état de l'art des cristaux photoniques en diamant polycristallin. La qualité optique des dispositifs obtenus est satisfaisante pour les applications de détection auxquels ils sont destinés.

Toutefois, le développement d'un procédé original de transfert de films de diamant sur silice a été mis en place dans le but d'obtenir des couches minces de très bonne qualité cristalline. Il a été montré que des films de 200 nm pouvaient avoir des grains jusqu'à cinq fois plus grands, diminuant ainsi de façon conséquente la proportion de joints de grains. Des premières structures à CPh visuellement très satisfaisantes ont été réalisées grâce à ce procédé.

Chapitre 4

Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

4.1 Introduction

Nous avons illustré précédemment le fait que les cristaux photoniques à fente en diamant sont très sensibles à la variation de l'indice de réfraction induite à leur surface et donc adaptés pour détecter toute modification chimique de leur environnement. Une première étape consistera ainsi à évaluer leur comportement lorsque leur environnement est modifié.

Ce chapitre fait état de nos études concernant la sensibilité optique des CPh à une modification chimique de surface simple. Nous verrons dans un premier temps quelles sont les conséquences d'une modification de leur terminaison de surface et en quoi le matériau diamant peut avoir une influence sur les propriétés spectrales des CPh.

Pour faire suite à l'étude des CPh à partir de différents états de surface, il s'agira ensuite de les exploiter pour la détection d'espèces chimiques en phase gaz et ainsi évaluer leur réactivité. Notre ambition ici n'est pas de proposer un détecteur finalisé à partir d'une étude complète sur les performances capteurs, mais plutôt de montrer avec des tests simples que les CPh en diamant permettent tout autant que ceux en silicium d'être utilisés comme des structures sensibles de transduction. Pour réaliser ces études préliminaires, un nouveau dispositif expérimental permettant de caractériser les CPh dans un environnement contrôlé a été développé. Celui-ci nous a permis d'analyser la

réponse des CPh en diamant à deux composés chimiques en phase gaz.

4.2 Influence de la chimie de surface du diamant sur les performances optiques des cristaux photoniques

Les cavités en diamant réalisées durant cette thèse ont été conçues pour des applications de biodétection, et notamment pour être très sensibles à toute modification chimique en surface. Nous avons précédemment mentionné les avantages du diamant comme plateforme versatile quant à ses possibilités de fonctionnalisations dérivant de sa structure carbonée. Toutefois, avant de s'intéresser à la mise en place de greffage d'espèces chimiques complexes, l'évaluation de l'influence d'une modification simple de l'état de surface sur la réponse optique du cristal photonique en diamant a d'abord été abordée pour évaluer la sensibilité de ces structures. Comme nous l'avons évoqué, les terminaisons de surface hydrogénée et oxydée constituent la base de la plupart des fonctionnalisations effectuées sur les dispositifs en diamant. Ce sont donc celles qui ont fait l'objet de cette première étude.

4.2.1 Terminaisons de surface du diamant et propriétés

Il existe naturellement un grand nombre de terminaisons primaires de surface des films diamant, représentées sur la figure 4.1.

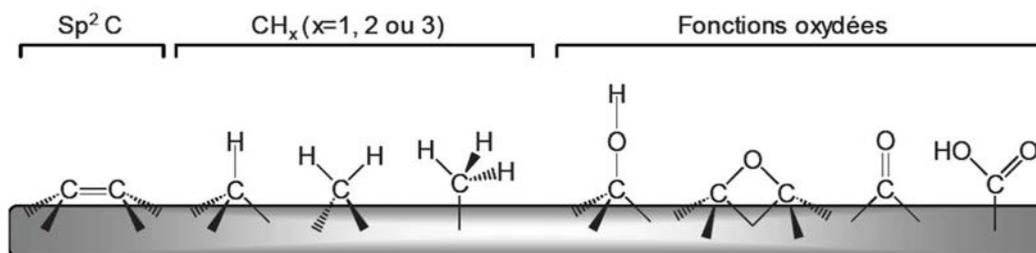


FIGURE 4.1 – Terminaisons de surface du diamant [86]

4.2.1.1 Surface oxydée

De nombreux traitements physico-chimiques permettent d'obtenir des surfaces oxydées. Les groupements majoritaires les plus utilisés comme base de fonctionnalisation sont les groupes hydroxyles (C-OH), les groupes carbonyles (C=O) et les groupes

4.2. Influence de la chimie de surface du diamant sur les performances optiques des cristaux photoniques

HYDROXYLES	CARBONYLES
Procédés électrochimiques [241]	Procédés thermiques [242]
Photochimie UV sous ozone/air [243, 244]	Anodisation [245]
Plasma oxygène basse pression [246]	Plasma oxygène RF [247]
Oxygène singulet par voie chimique liquide [248]	

TABLE 4.1 – Différents procédés d’oxydation des surfaces de diamant

carboxyles (CO_2H). Ils sont en effet beaucoup plus réactifs que les ponts éthers (C-O-C). Toutefois, peu de méthodes ont été recensées quant à l’obtention de surfaces carboxylées dans la mesure où leur nombre est souvent insuffisant pour greffer efficacement les molécules, contrairement aux hydroxyles et aux carbonyles.

Les différents moyens permettant de générer ces fonctions en quantité majoritaires sont présentés dans le tableau 4.1. En effet, il est quasi impossible d’obtenir un seul type de fonction, d’autant plus que l’orientation cristalline influe sur la nature des groupements créés. Dès lors, étant donné que les films diamant polycristallins possèdent plusieurs orientations cristallines, un mélange de plusieurs fonctions oxydées est généralement obtenu.

La présence d’oxygène à la surface confère au diamant un certain nombre de propriétés, et notamment une forte hydrophilicité [249], une affinité électronique positive et rend la surface isolante électriquement [250].

4.2.1.2 Surface hydrogénée

Lors de la croissance MPCVD, l’hydrogène atomique grave préférentiellement les phases graphitiques, comme l’ont montré Stanko *et al* [251]. L’hydrogène s’adsorbe en surface sur les atomes de carbone et vient saturer les liaisons pendantes afin d’empêcher la formation d’une liaison de type graphitique sp^2 (C=C). Il est donc possible, en sortie de croissance, d’obtenir des surfaces de diamant hydrogénées (C-H) qui peuvent être directement utilisées pour le greffage d’espèces chimiques, qu’il s’agisse de diamant intrinsèque [252, 107] ou dopé [253]. L’hydrogénation par plasma est la méthode la plus simple à mettre en œuvre après synthèse, et de surcroît la plus utilisée.

La surface hydrogénée du diamant est probablement la plus étudiée du fait du grand nombre de propriétés intéressantes et caractéristiques qui lui sont associées : une forte hydrophobicité [249], une affinité électronique négative [254, 255, 256, 257] et une

Chapitre 4. Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

forte conductivité électrique en surface [258].

Dopage de surface par transfert de charge

Une propriété importante des surfaces en diamant hydrogénées est la formation d'une couche conductrice de surface (SCL, pour Surface Conductive Layer) qui se forme grâce à un échange électronique entre la surface du diamant hydrogénée et des adsorbats venant de l'air ambiant (*e.g.* une couche d'eau moléculaire superficielle) [258]. En effet, le diamant hydrogéné a la particularité d'avoir une affinité électronique négative : ses électrons vont pouvoir être cédés à des molécules électrophiles qui viennent s'adsorber à la surface du diamant [256]. Ce transfert de charge induit un dopage superficiel de type p et conduit à une courbure vers le haut des bandes de valence et de conduction en surface du diamant. Ce modèle, démontré par Maier *et al*, est appelé « dopage par transfert de charge », dont le principe est résumé sur la figure 4.2 [258].

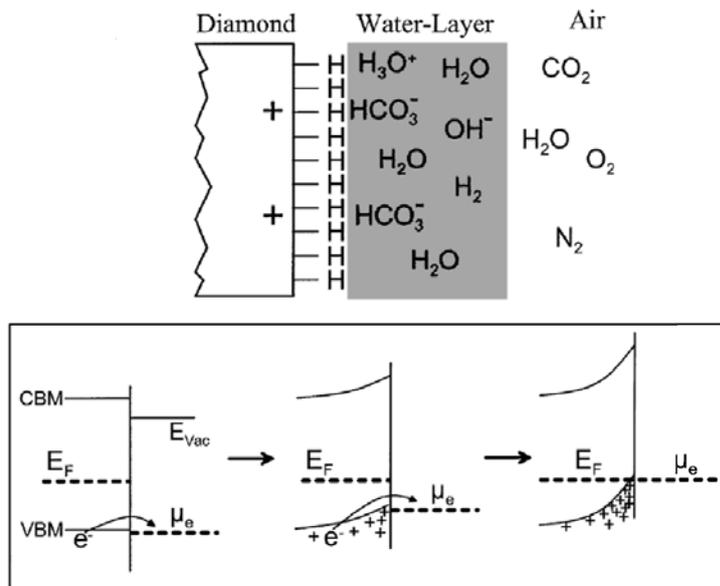


FIGURE 4.2 – Modèle du transfert de charge sur le diamant hydrogéné [258]

La conductivité de cette couche a été évaluée à des valeurs de l'ordre de 10^{-4} à $10^{-6} \Omega^{-1}$, résultant de porteurs de concentration comprise entre 10^{12} et 10^{13} at/cm^3 ayant une mobilité maximale de l'ordre de $10\text{-}100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [259].

4.2.2 Modification de la chimie de surface des cristaux photoniques en diamant

Dans notre cas, des traitements d'hydrogénation par plasma MPCVD et d'oxydation sous UV/ozone ont été réalisés puis caractérisés.

4.2. Influence de la chimie de surface du diamant sur les performances optiques des cristaux photoniques

4.2.2.1 Conditions d'hydrogénation et d'oxydation des surfaces

L'hydrogénation de nos échantillons a été réalisée par traitement plasma dans un réacteur MPCVD. Celle-ci s'est déroulée en deux phases. La première consiste à exposer pendant une demi-heure les échantillons au plasma d'hydrogène stabilisé dans les conditions résumées dans le tableau 4.2. La seconde phase consiste à refroidir progressivement l'échantillon toujours sous hydrogène, en jouant sur les conditions du plasma. Cette seconde phase est essentielle afin d'optimiser au maximum la création de liaisons C-H en saturant les liaisons pendantes de façon homogène. Enfin, l'enceinte est maintenue sous flux d'hydrogène le temps de retourner à température ambiante. Chaque échantillon caractérisé ici a préalablement subi une hydrogénation, mais seulement un seul a ensuite été oxydé.

PARAMÈTRES		VALEURS
Flux H ₂	sccm	500
Pression	mbar	40
Température	°C	>750 (limite du pyromètre)
Puissance micro-ondes	kW	1
Temps	min	30

TABLE 4.2 – Conditions d'hydrogénation plasma utilisées sur les cristaux photoniques en diamant.

Afin d'oxyder la surface diamant des CPh et d'éliminer un maximum de terminaisons hydrogène, un traitement sous UV/Ozone a été choisi. Ce procédé présente l'avantage d'être rapide et de travailler dans des conditions sèches (pas de contamination comme en voie liquide). Pour cela, les CPh en diamant ont alors été exposés sous une lampe UV (180 nm) pendant 2 heures sous air à une pression de 250 hPa.

4.2.2.2 Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Afin de valider l'efficacité des traitements d'hydrogénation et d'oxydation que nous avons réalisés sur nos échantillons, nous avons effectué des mesures XPS dans le but de déterminer la nature des liaisons présentes en surface du diamant.

La méthode XPS est une technique non destructive de caractérisation qui exploite l'effet photoélectrique. L'échantillon est irradié avec des photons X d'énergie $h\nu$ pro-

Chapitre 4. Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

voquant l'ionisation de ses atomes. Lors de l'interaction des photons avec l'atome, une partie de leur énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison (E_B) ; le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique (E_C). Propulsés dans la matière, les électrons parcourent une distance en fonction de leur énergie cinétique et du matériau, que l'on appelle libre parcours inélastique moyen. Si leur énergie cinétique est suffisante, ils sont extraits du matériau et passent dans le vide. L'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet alors de déterminer leur énergie de liaison $E_B = h\nu - E_C$, caractéristique des atomes émetteurs et de la nature des formes chimiques grâce au déplacement chimique. Le libre parcours moyen des photoélectrons étant de l'ordre de quelques nanomètres, seuls les électrons très proches de la surface seront collectés. Ainsi, 90 % du signal provient des 10 premiers nanomètres de la surface environ, ce qui en fait une méthode d'analyse de surface au sens classique du terme. L'analyse XPS permet donc d'identifier les éléments présents en surface, leurs liaisons chimiques mais aussi leurs concentrations et donc la stœchiométrie et la composition chimique de surface de l'échantillon. En particulier, dans le cas du carbone, cette méthode est sensible aux différents états d'hybridation sp^2 ou sp^3 , ce qui sera déterminant dans l'analyse des terminaisons de surface sur le diamant.

Dispositif expérimental et méthode analytique

Comme mentionné au chapitre 2, l'ensemble DIADEME est équipé d'un système d'analyse XPS dont nous nous sommes servi pour réaliser les caractérisations des surfaces modifiées des cristaux photoniques en diamant. Le dispositif, développé par OMICRON, dispose d'une source monochromatique de photons d'énergie connue, ici une anode d'Al K ($h = 1486,6 \text{ eV}$). Celle-ci a été calibrée avec une référence d'or, par rapport au pic $4f7/2$ situé à une énergie de liaison de 84.0 eV [260].

L'analyse des pics obtenus sur les spectres XPS nous a permis de réaliser une analyse chimique qualitative et quantitative selon la méthode suivante. Les concentrations atomiques des éléments présents peuvent être calculées à partir de l'aire de leur niveaux de cœur respectifs. Afin d'obtenir davantage d'informations sur la nature des liaisons chimiques mises en jeu, il est nécessaire de déconvoluer les niveaux de cœur. Pour ce faire, le signal venant du fond inélastique doit être soustrait à l'aide d'une correction de la ligne de base en utilisant un algorithme de Shirley [261]. Dans un même pic, il peut y avoir plusieurs composantes modélisées par des fonctions de Voigt. Celles-ci consistent en un produit de convolution d'une fonction Lorentzienne, pour laquelle une largeur à mi-hauteur constante de 0.4 eV est choisie correspondant à la largeur naturelle de la raie de photoémission pour le $C1s$, et d'une fonction gaussienne, dont la largeur à mi-hauteur dépend de l'élargissement expérimental. Cette fonction

4.2. Influence de la chimie de surface du diamant sur les performances optiques des cristaux photoniques

gaussienne est adaptée pour optimiser l'accord entre le pic mesuré et la convolution des pics modélisés.

Caractérisation des surfaces de diamant hydrogénées et oxydées

Étant donné que les échantillons sur lesquels ont été réalisés les cristaux photoniques ont une largeur de 500 μm ou 1 mm, la surface disponible est trop faible pour pouvoir effectuer directement les caractérisations XPS dessus (le diamètre du spot vaut typiquement 500 μm^2). De ce fait, les traitements de surface d'hydrogénation et d'oxydation ont été réalisés sur du diamant lissé provenant des chutes de substrats ayant servis à la fabrication des CPh (et donc ayant eux aussi subi toutes étapes du processus technologique).

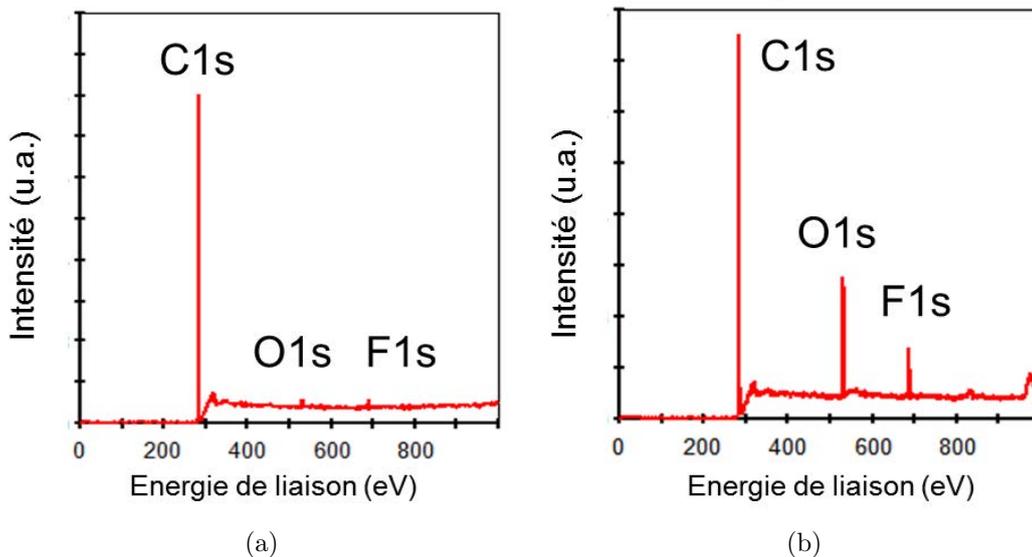


FIGURE 4.3 – Spectres XPS des films de diamant polycristallins utilisés pour la réalisation de CPh (a) Hydrogéné (b) Oxydé

L'étude générale XPS du diamant hydrogéné (*cf* figure 4.3a) révèle que seulement une faible quantité d'oxygène reste présente en surface après traitement (1.4 % at.), que l'on peut attribuer notamment à une contamination ayant lieu durant le transfert entre le réacteur CVD et la chambre d'analyse XPS. Par ailleurs, des traces de fluor sont détectées (0.35 % at.). Ces dernières sont attribuées à la contamination due aux procédés de fabrication des cristaux photoniques dans la mesure où plusieurs d'entre eux utilisent des gaz à base de fluor ou de l'acide fluorhydrique. Le fluor se trouvant donc plutôt à la surface du diamant, s'il résulte d'une contamination, la plus faible proportion de fluor dans le cas du diamant hydrogéné s'explique par le fait que la surface du diamant est légèrement gravée pendant l'hydrogénation. Après le traitement sous

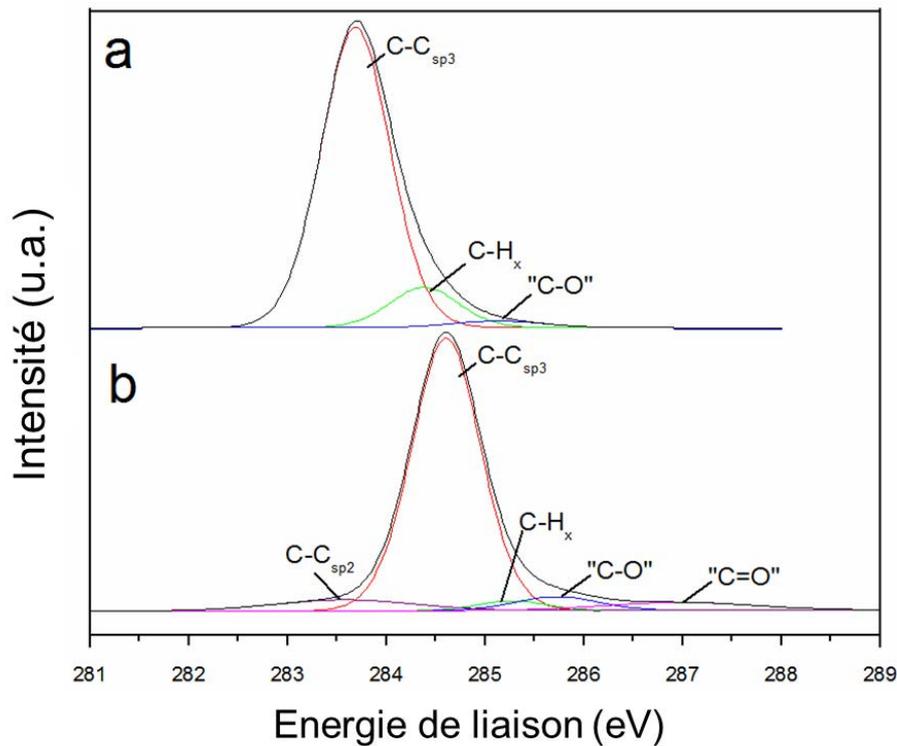


FIGURE 4.4 – Niveau de cœur du carbone C1s (a) Surface hydrogénée (b) Surface oxydée

UV/ozone destiné à oxyder la surface du diamant, la quantité d'oxygène augmente jusqu'à un taux de 10.6 % at. ce qui nous permet de confirmer que la surface est correctement oxydée (*cf* figure 4.3b).

Les figures 4.4a et b présentent les niveaux de cœur des films diamant après hydrogénation et oxydation respectivement. Sur l'échantillon hydrogéné, la composante principale attribuée aux liaisons C-C sp^3 du diamant est située à 284 eV. Cette valeur est plus faible que celle normalement mesurée pour un diamant intrinsèque non dopé. Ceci s'explique par la présence de la couche conductrice de surface inhérente au diamant hydrogéné, comme expliqué dans la section précédente. Certaines équipes comme Ballutaud *et al.*, ont déjà montré que le phénomène de dopage par transfert de charge induit un décalage du pic C1s vers les basses énergies pour des films de diamant polycristallin hydrogéné [262]. Deux autres composantes ont été identifiées et attribuées aux liaisons CH_x et aux ponts éther, respectivement situés à +0.7 eV et +1.5 eV du pic C-C sp^3 [263].

La composante attribuée aux groupes C-O représente 2 % du niveau de cœur C1s, ce qui est en accord avec les 1.4 % at. d'oxygène détectés sur l'échantillon provenant d'une faible réoxydation spontanée lors du passage à l'air. Après oxydation,

4.2. Influence de la chimie de surface du diamant sur les performances optiques des cristaux photoniques

une modification importante du niveau de cœur C1s est constatée. D'une part, on observe un décalage vers les plus grandes énergies dont la composante principale peut être attribuée aux liaisons C-C sp^3 du diamant située à 284.9 eV, i.e. à +0.9 eV par rapport à l'échantillon hydrogéné. Ce décalage du pic C1s est lié à la disparition de la couche conductrice de surface lorsque les terminaisons hydrogénées sont remplacées par des terminaisons oxydées. La proportion de la contribution des ponts éthers augmente jusqu'à 5 % du niveau de cœur C1s, tandis que la composante située à +2.4 eV, attribuée aux fonctions carbonyles, représente aussi 5 % du niveau de cœur C1s. Un nouvel épaulement est observé à -1 eV, qu'il est possible d'attribuer à des liaisons C-C sp^2 et dont la contribution atteint 5 % également. Cela signifie qu'une légère graphitisation de la surface de l'échantillon a lieu pendant l'étape d'oxydation UV/ozone.

4.2.3 Mise en évidence de la conductivité de surface de type p du diamant hydrogéné

Après avoir confirmé que les traitements de surface utilisés modifient correctement l'état de surface des films de diamant lissés, ils ont été appliqués aux CPh qui ont ensuite été caractérisés optiquement.

4.2.3.1 Analyse optique

Avant toute modification de surface, le spectre en transmission d'une cavité fendue à cristal photonique en sortie de processus de fabrication a été enregistré pour nous servir de référence. La période du CPh analysé vaut $a = 630$ nm et la cavité est créée avec un décalage des trous centraux de 9 nm. Le spectre en transmission de ce CPh est présenté sur la figure 4.5a. Un facteur Q de 2000 a été mesuré à une longueur d'onde de résonance de 1640.8 nm. Un CPh ayant une barrière courte a été choisi afin de maximiser la valeur des transmissions pour les mesures expérimentales. Le couplage étant plus faible, un facteur Q plus faible est alors obtenu. Cependant, cette valeur reste parfaitement adaptée pour les études chimiques que nous avons réalisées comme cela sera démontré.

Les longueurs d'onde de résonance et les facteurs de qualité de cette même cavité ont alors été comparés après différents traitements de surface successifs, à savoir une hydrogénation et une oxydation. La figure 4.5b représente les spectres en transmission de la cavité pour différents états chimiques de surface. La courbe rouge correspond à la cavité à CPh tout juste hydrogénée. Nous pouvons noter que le pic de résonance a été fortement décalé vers les plus courtes longueurs d'onde de 1640.8 nm à 1554.1 nm, et que la valeur du facteur Q a diminué pour atteindre une valeur de 650, une

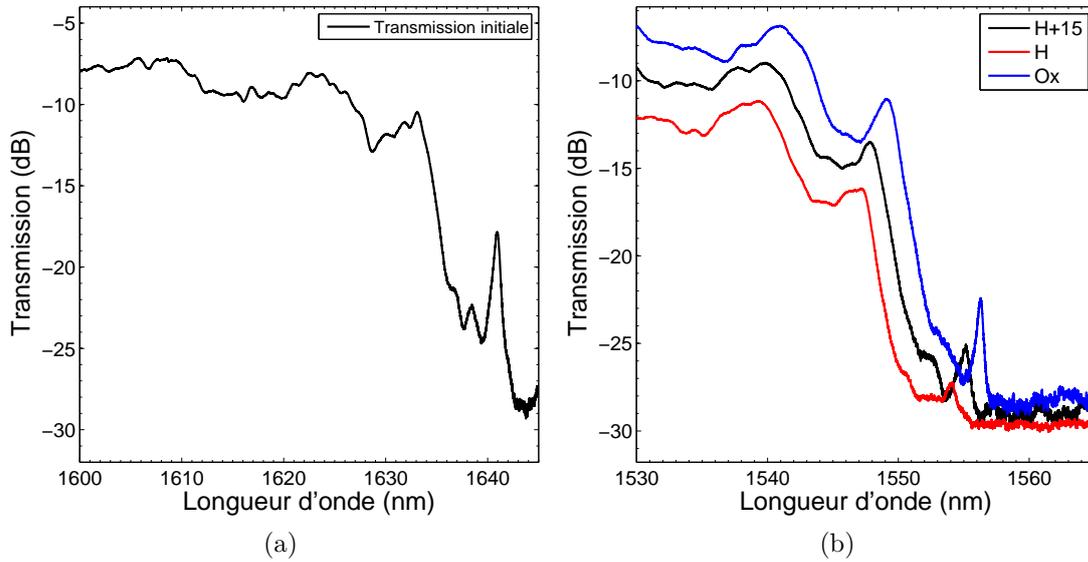


FIGURE 4.5 – Spectres en transmission de cavités à cristaux photoniques pour différents états de surface. Les paramètres du CPh considéré sont : $a = 630$ nm, $r = 0.31a$, $l = 135$ nm, longueur de barrière = 8, $d = 9$ nm. (a) Spectre d'un CPh en fin de réalisation technologique. (b) Rouge : CPh hydrogéné - Noir : CPh hydrogéné après 15 jours – Bleu : CPh oxydé.

valeur trois fois inférieure à la valeur initiale. Le décalage en longueur d'onde vers le bleu peut s'expliquer par la gravure de 6nm, confirmée par ellipsométrie, durant l'étape d'hydrogénation. Une telle gravure de la surface est inhérente au traitement d'hydrogénation par plasma qui a ici été particulièrement poussé. Toutefois, il a été montré par les analyses XPS qu'elle n'affecte pas la qualité de l'état de surface du diamant. En revanche, la gravure n'explique pas pourquoi le facteur de qualité diminue.

Afin de voir si ce résultat est gouverné par l'état de surface, l'échantillon a été laissé à l'air pendant 15 jours puis celui-ci a de nouveau été caractérisé en transmission. La courbe correspondante est représentée en noir sur la figure 4.5b. Étonnamment, le pic de résonance se décale vers les plus grandes longueurs d'onde avec un décalage mesuré de +1.1 nm (1555.2 nm), et le facteur de qualité réaugmente pour atteindre une valeur de 1050.

Enfin, la dernière courbe en transmission représentée en bleu correspond au spectre en transmission de la cavité après un traitement d'oxydation. Le décalage en longueur d'onde vers le rouge est encore observé, avec une valeur de 1.1 nm (1556.3 nm), et le facteur de qualité retrouve sa valeur initiale de 2000. La transmission évolue également au fur et à mesure des différents traitements de surface. Celle-ci augmente lorsque l'échantillon passe d'un état hydrogéné à un état oxydé. Ce phénomène est

4.2. Influence de la chimie de surface du diamant sur les performances optiques des cristaux photoniques

particulièrement visible dans la gamme de transmission pour des longueurs d'onde inférieures à 1550 nm, mais aussi à la fréquence de résonance.

4.2.3.2 Effet des modifications chimiques de surface sur la réponse optique

De ces expérimentations, il est possible de conclure que les propriétés des CPh en diamant dépendent fortement de leur état de surface. Ils sont très sensibles à la nature des terminaisons de surface, ce qui a pu être démontré avec la position des pics de résonance et les valeurs des facteurs de qualité.

Étant donné que les modifications qui ont été effectuées à la surface du diamant sont très petites, on s'attend à ce que la variation de l'indice de réfraction en soit de même. L'évolution de la fréquence de résonance et du facteur Q peut donc être estimée grâce à la théorie des faibles perturbations du premier ordre. En effet, rappelons que le décalage en fréquence de la résonance de la cavité induit par une perturbation $\Delta\varepsilon = \Delta(n^2)$ de la constante diélectrique, où n représente l'indice de réfraction, peut être calculé avec une précision au second ordre par la formule :

$$\Delta\omega = -\frac{\omega}{2} \frac{\iiint \Delta\varepsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}}{\iiint \varepsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}} + \mathcal{O}(\Delta\varepsilon^2) \quad (4.1)$$

où $\vec{E}(\vec{r})$ est le champ électrique du mode résonant non perturbé [31]. Une perturbation causée par une faible absorption peut être représentée mathématiquement par la partie imaginaire dans l'expression de l'indice de réfraction ou de la constante diélectrique. Appliquée à l'équation 4.1, l'introduction d'une partie imaginaire conduit alors à un décalage en fréquence complexe. La partie imaginaire de ce décalage en fréquence représente un champ décroissant selon $e^{-\Im(\Delta\omega)t}$, ou en d'autres mots un mode de cavité dont le facteur de qualité vaut $Q_a = \frac{\omega}{2\Im(\Delta\omega)}$. Le facteur de qualité total de la cavité est alors exprimé selon l'équation 4.2 :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_a} \quad (4.2)$$

où Q_u est le facteur de qualité de la cavité non-perturbée.

Dans ce cas-ci, le champ $\vec{E}(\vec{r})$ a été calculé par FDTD 3D, puis la méthode perturbative a été appliquée pour calculer les décalages en fréquence. L'avantage de procéder ainsi est que cela nous permet d'obtenir les résultats plus rapidement qu'avec un calcul 3D complet.

En considérant que lorsque la surface passe progressivement d'un état hydrogéné

Chapitre 4. Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

à un état oxydé la modification chimique est de l'ordre d'une couche atomique, la modification de l'indice de réfraction à la surface a lieu sur une épaisseur de quelques Ångströms. Cependant, la faible variation de l'indice optique assimilée à une telle modification n'est pas compatible avec la valeur du décalage en longueur d'onde de 2 nm observé sur les spectres. De toute évidence, il faut également considérer que des molécules adsorbées ou des groupes d'adsorbats sur une épaisseur de quelques nanomètres ont pu se déposer à la surface. Dans ce cas-ci le décalage peut atteindre la valeur de 2 nm observée. Cependant, ces adsorbats devraient être détruits par le traitement UV/ozone. De plus, si cette hypothèse s'avérait vraie, alors la valeur du facteur de qualité ne réaugmenterait pas dans la mesure où ces adsorbats ne peuvent apporter de gain optique à la cavité. Plus spécifiquement, nous pouvons constater que le facteur de qualité retrouve sa valeur initiale, ce qui laisse supposer qu'il ne s'agit pas seulement d'un effet chimique mais qu'il existe bel et bien un phénomène interne lié aux propriétés du film de diamant.

Effet du dopage par transfert de charge

Le modèle du dopage par transfert de charge permet d'expliquer ce phénomène [258]. Comme évoqué au paragraphe 4.2.1.2, la terminaison hydrogénée du diamant lui confère des propriétés électroniques spécifiques [264], et la surface devient conductrice. La formation de la SCL liée au dopage par transfert de charge a déjà été largement étudiée dans la littérature, et il a été montré que cette dernière disparaît lorsque la surface est oxydée. L'épaisseur de la couche conductrice de surface n'a toujours pas été déterminée précisément mais on suppose qu'elle est comprise entre 5 et 30 nm [265, 266]. L'existence d'une telle couche peut avoir par conséquent une influence sur les propriétés optiques du diamant, mais, à notre connaissance, cela n'avait jamais été démontré avant ce travail de thèse.

Le phénomène d'absorption inhérent aux matériaux conducteurs serait une explication cohérente avec l'évolution du facteur de qualité mesurée expérimentalement. Lorsque la surface est tout juste hydrogénée, la conductivité de surface est importante. Les pertes le sont donc aussi et la partie imaginaire de l'indice de réfraction augmente. Cette conductivité se dégrade partiellement lorsque l'échantillon vieillit à l'air [253, 267], puisque celui-ci s'oxyde spontanément. Cette oxydation reste cependant limitée, seules quelques terminaisons oxydées se créent parmi les terminaisons hydrogénées [268]. En revanche, la conductivité disparaît complètement lorsque la surface est entièrement oxydée sous UV/ozone, ce qui par conséquent annule la composante imaginaire de l'indice de réfraction. Par ailleurs, la transmission réaugmente au fur et à mesure que la conductivité de surface disparaît puisque les pertes de propagation

4.2. Influence de la chimie de surface du diamant sur les performances optiques des cristaux photoniques

inhérentes à l'hydrogénation dans les guides et la cavité diminuent. La transmission du CPh à la fréquence de résonance peut aussi être corrélée aux pertes de la cavité, cependant, à l'inverse de la mesure du facteur de qualité, celle-ci dépend également de l'évolution du coefficient de couplage et de la transmission dans le guide d'accès du diamant hydrogéné.

4.2.4 Détermination de l'indice optique de la couche conductrice de surface

Pour une épaisseur considérée de la SCL, il est possible de corrélérer l'évolution du décalage en fréquence de la résonance et celle du facteur de qualité à l'indice de réfraction à partir de l'équation 4.1. On suppose que l'hydrogénation est homogène sur toute la surface du cristal photonique en diamant. La partie réelle et la partie imaginaire de la SCL peuvent alors être calculées à partir des décalages en longueurs d'onde et des facteurs Q expérimentaux (*cf* figure 4.6).

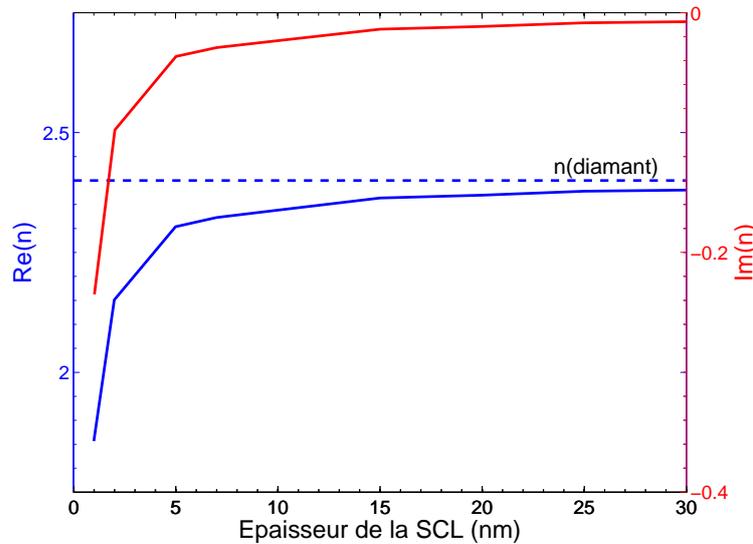


FIGURE 4.6 – Évolution de la partie réelle et imaginaire de l'indice optique de la couche conductrice de surface du diamant hydrogéné en fonction de son épaisseur.

Dans la mesure où le décalage en longueur d'onde dépend du volume que sonde le champ électromagnétique dans la région où l'indice de réfraction est modifié (équation 4.1), sa mesure ne nous donne que des informations sur l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur de la SCL. Néanmoins, si l'on considère une valeur moyenne de 15 nm, alors l'indice de réfraction calculé à partir des mesures vaut $2.36 - 0.013i$. Cela est équivalent à un changement d'indice de réfraction de 2 %, voire même moins si l'épaisseur de la SCL s'étend sur plusieurs dizaines de nanomètres.

Chapitre 4. Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

Ainsi, en considérant qu'une résonance ayant un facteur de qualité de 2000 permet d'observer assez facilement des décalages en longueur d'onde de 0.1 nm, alors des variations d'indice de réfraction de moins de 0.001 étendus sur 15 nm à la surface du diamant pourraient être détectées avec ces cristaux photoniques. La partie imaginaire de l'indice de réfraction, quant à elle, est équivalente à l'introduction de pertes de propagation de l'ordre 1000 cm^{-1} .

Bien que l'épaisseur de la SCL soit petite, la valeur des pertes est pourtant très élevée pour des applications de circuits photoniques intégrés où de forts facteurs de qualité et de faibles pertes de propagation sont requis. Par conséquent, une telle propriété relative aux CPh hydrogénés peut s'avérer être contraignante pour la détection dans la mesure où la limite de détection s'en trouverait fortement réduite. Cependant, l'effet de la conduction de surface est fortement réduit une fois la surface fonctionnalisée puisque le nombre de liaisons C-H diminue. Toutefois, la conductivité du diamant hydrogéné peut dans certains cas s'avérer très intéressante et certains capteurs mettent à profit cette propriété pour la détection, comme les ISFETs (Ion Sensitive Field Effect Transistors) en diamant par exemple [269].

4.3 Réactivité des cristaux photoniques en diamant à une chimie de surface contrôlée en environnement gazeux

Après avoir étudié l'influence d'une modification simple de surface sur la réponse optique des CPh en diamant, les premiers pas vers une application de détection avec les cristaux photoniques en diamant a consisté à tester leur réactivité sous différents environnements chimiques en phase gazeuse. Cette première étape est essentielle avant d'envisager leur utilisation pour la détection d'espèces chimiques en phase liquide, abordée au prochain chapitre.

4.3.1 Motivations

Aujourd'hui, de par le développement important des biotechnologies, les technologies associées à la fabrication des substrats dits « lab-on-chip » sont en plein essor. L'importance de ce développement est autant liée à la demande d'analyses de volumes et de quantités très faibles, qu'à l'intérêt d'augmenter le rapport surface sur volume lors de réactions chimiques surfaciques, ce qui est notamment le cas lors des études de détection. Pour être compétitif, un biocapteur doit pouvoir travailler en milieu liquide,

4.3. Réactivité des cristaux photoniques en diamant à une chimie de surface contrôlée en environnement gazeux

sur des volumes de solution aussi petits que possible et avec des concentrations souvent très faibles. A titre d'exemple, la détection de virus ou de certaines hormones nécessite une sensibilité à des concentrations voisines de la femtomole/litre. Le dispositif de détection nécessite donc d'être couplé à un système de microfluidique permettant d'accélérer la biorecognition.

Toutefois, l'évaluation des performances de détection des cristaux photoniques en diamant en est encore aux premiers stades, et il semblait prématuré d'envisager la mise en place d'un système microfluidique complexe. L'étude de ces structures optiques nécessite pour le moment un dispositif simple permettant de pouvoir les caractériser dans des conditions contrôlées. Le banc de caractérisation optique qui a été présenté au précédent chapitre ne permettant pas de réaliser de mesures dans un environnement clos, la conception et la mise en place d'un système expérimental doté d'une cellule de mesure fermée et d'un dispositif de caractérisation adapté s'est avéré nécessaire. Dans un premier temps, des tests de réactivité dans un environnement gazeux ont ainsi pu être réalisés, avant d'envisager une caractérisation en phase liquide dans un second temps.

Dès lors, ce banc de mesure avec cellule de caractérisation close offre la possibilité de monitorer en temps réel la réponse des CPh soumis à différents environnements. Le choix de commencer par évaluer la réactivité des CPh en phase gazeuse a été motivé par plusieurs raisons. D'une part, cette étude fait suite à la précédente puisqu'il s'agit d'évaluer des CPh à l'état de surface contrôlé, non plus dans l'air, mais dans un environnement chimique contrôlé en phase gaz. D'autre part, cela permet d'évaluer les premiers critères de performances de détection des cristaux photoniques en diamant, comme la sensibilité et la résolution par exemple.

4.3.2 Développement d'un banc de mesure opto-fluidique

Pour les besoins de l'étude, une plateforme de détection a été mise en place afin de permettre l'étude des cristaux photoniques sous atmosphère chimique contrôlée ou en milieu liquide. Celle-ci se compose d'un système de caractérisation optique et d'une cellule fluidique adaptée aux CPh.

4.3.2.1 Conception d'une cellule milli-fluidique

Une cellule milli-fluidique (CmF) a été réalisée en répondant à un certain nombre de critères du point de vue des dimensions mais aussi du matériau de fabrication. Tout d'abord, compte tenu du fait qu'à terme la détection en temps réel de solutions biologiques et chimiques est envisagée, il faut que la CmF soit fabriquée dans un matériau

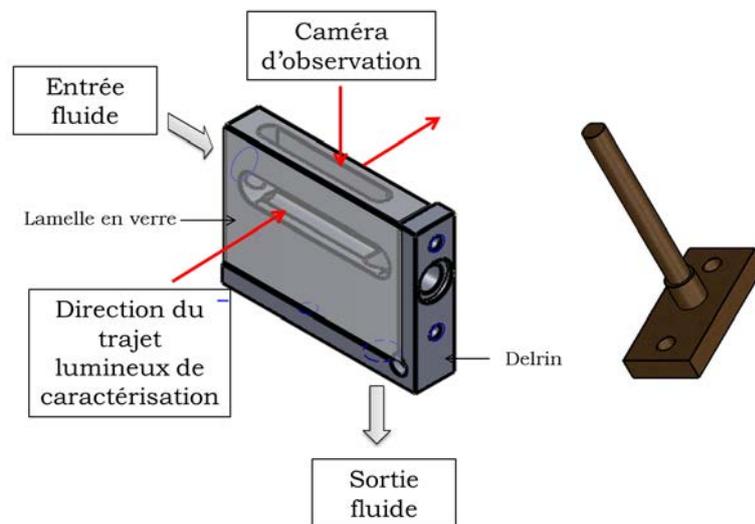


FIGURE 4.7 – Illustration de la cellule fluidique fabriquée pour les caractérisations en phase gaz et liquide et du support sur lequel est fixé l'échantillon contenant les CPh

qui soit inerte chimiquement et qui puisse résister aux variations de pH des solutions. Le matériau qui a été retenu est le Delrin® (ou polyoxyméthylène). La CmF a été fabriquée par l'atelier mécanique de l'IEF et est représentée sur la figure 4.7. Des fenêtres transparentes sur chaque face permettent de pouvoir injecter la lumière sur l'échantillon et de la collecter en sortie par les objectifs. Une fenêtre transparente sur le dessus de la CmF permet de garder le système de caméras visible et infrarouge pour se repérer sur l'échantillon. Deux ouvertures de part et d'autre de l'échantillon permettent une circulation des flux liquide ou gazeux à la surface de l'échantillon. Les dimensions de la CmF sont telles qu'elle contient un volume de fluide à peine inférieur au millilitre.

4.3.2.2 Développement d'un banc de caractérisation adapté à la cellule

Le banc optique développé pour être adapté à la caractérisation des CPh dans la cellule est similaire à celui qui a été présenté au chapitre précédent. Seule la partie permettant le couplage du signal lumineux est modifiée du fait de la présence de la CmF. En effet, l'utilisation de fibres lentillées n'est plus adaptée dans la mesure où il n'est plus possible de venir s'aligner à quelques micromètres du taper du fait de la présence des parois de la CmF. Pour cela des objectifs de microscope ayant des grandes distance de travail (5 mm) et une ouverture numérique de 0.65 ont été utilisés. L'utilisation des objectifs a certains avantages. Par exemple, la puissance transmise dans le guide est meilleure qu'avec les fibres du banc de caractérisation précédent d'un facteur 2 environ.

4.3. Réactivité des cristaux photoniques en diamant à une chimie de surface contrôlée en environnement gazeux

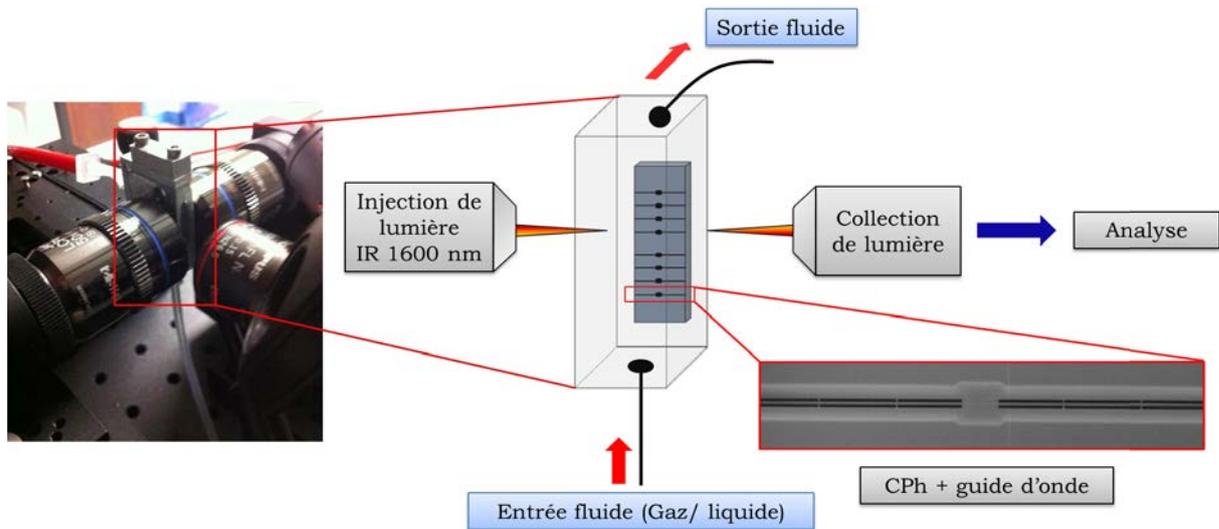


FIGURE 4.8 – Schéma du montage expérimental de caractérisation en environnement gaz ou liquide des cristaux photoniques

4.3.3 Étude de la sensibilité

L'un des paramètres caractéristique permettant d'évaluer tout système répondant à des variations d'indice de réfraction de son milieu environnant est la sensibilité. Celle-ci est déterminée, rappelons-le, par le décalage en fréquence, exprimé en nanomètres, lorsque le changement d'indice de réfraction vaut 1. La sensibilité des cavités à CPh fendus qui ont été réalisées a été évaluée de la façon suivante. La position du pic de résonance d'un CPh ayant un facteur Q de 5000, dont la courbe de transmission est présentée figure 4.9, a été mesurée lorsque la CmF est remplie d'azote à température ambiante puis après que le vide a été fait. Pour cela, une pompe primaire a été utilisée ainsi qu'une jauge baratron pour le contrôle de la pression. Celle-ci a été évaluée à 7 mbar après pompage.

A partir de la figure 4.10, un décalage de plus de 100 pm est mesuré pour un cristal photonique dont la surface est oxydée. Puisqu'aucune réaction n'est attendue entre l'azote et le diamant, le décalage en longueur d'onde peut être attribué au changement d'indice de réfraction du milieu environnant du CPh. L'indice de réfraction de l'azote étant $n_{\text{azote}} = 1.000294$, il est possible d'en déduire la sensibilité :

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} = \frac{0.1}{2.94 \times 10^{-4}} = 350 \text{ nm}/RIU$$

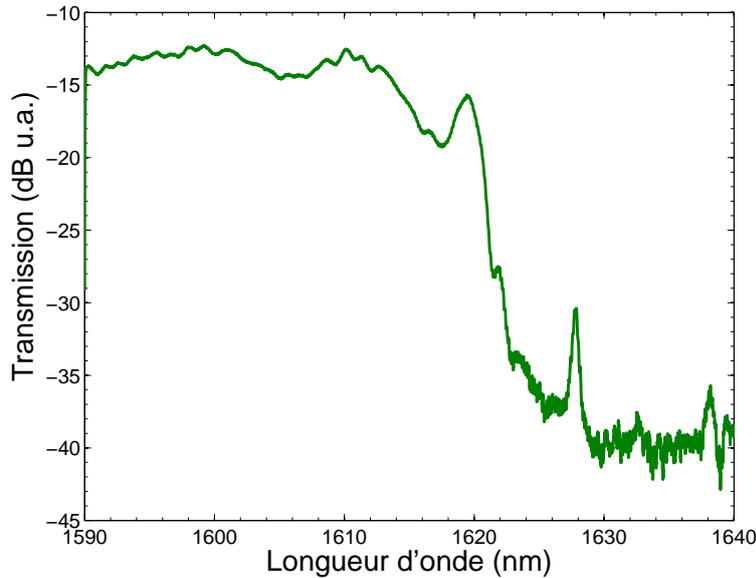


FIGURE 4.9 – Spectre en transmission complet de la cavité à CPh présentant un facteur de qualité de 5000 utilisée pour les mesures de détection de gaz.

Cette valeur est indicative et la détermination de celle-ci ne se veut pas exacte dans la mesure où il aurait été plus précis d'effectuer une courbe traçant le décalage en longueur d'onde pour plusieurs pressions d'azote dans la CmF. Toutefois, cette valeur est en accord avec celle qui a été déterminée théoriquement au chapitre 2 (pour rappel, $S_{\text{théorie}} = 580 \text{ nm/RIU}$) et comparable à celles obtenues pour avec des cristaux photoniques en silicium [185].

4.3.4 Étude de la réactivité à deux gaz

Comme cela a été précédemment mentionné, les surfaces de diamant hydrogénées présentent un caractère très hydrophobe, tandis que les surfaces oxydées sont quant à elles hydrophiles. Ces surfaces de diamant modifiées de façon non covalente sont de plus en plus étudiées, notamment pour la fabrication de capteurs et autres applications biomédicales, car le contrôle de l'état de surface peut se révéler très intéressant en fonction des propriétés des molécules cibles à détecter [270, 271, 272].

4.3. Réactivité des cristaux photoniques en diamant à une chimie de surface contrôlée en environnement gazeux

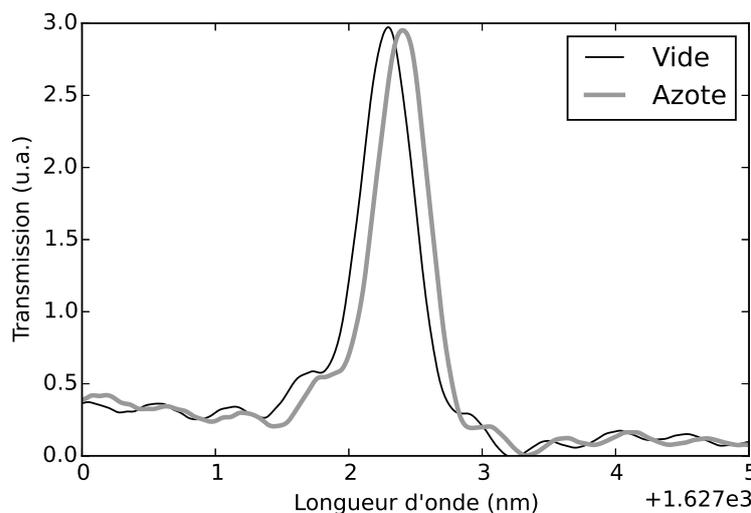


FIGURE 4.10 – Spectre en transmission de la cavité mesurée près de la résonance ($Q=5000$) lorsque l'indice de réfraction du milieu environnant passe de celui du vide ($n_{\text{vide}}=1$) à celui de l'azote ($n_{\text{azote}}=1.000294$)

PARAMÈTRES		PENTANE	HEXANOL
Indice de réfraction en phase liquide		1.35	1.42
Pression de vapeur saturante à 20°C mbar		533	0.93
Polarité		apolaire	polaire
Masse molaire g/mol		72.15	102.2

TABLE 4.3 – Propriétés du pentane et de l'hexan-1-ol pour la détection

Ainsi, la réactivité d'un cristal photonique en diamant à deux molécules ayant des propriétés chimiques différentes a été étudiée pour chacun de ces deux états de surface, c'est à dire hydrogéné et oxydé. Le pentane (C_5H_{12}) est choisi pour ses propriétés apolaires et l'hexan-1-ol ($C_6H_{12}OH$) au contraire pour ses propriétés polaires. Par ailleurs, ces deux molécules ont des pressions de vapeurs saturantes très différentes, le pentane étant beaucoup plus facile à évaporer que l'hexanol. Leurs propriétés sont regroupées dans le tableau 4.3.

4.3.4.1 Description du montage

Le montage utilisé pour l'étude de la réactivité des CPh sous différentes atmosphères gazeuses est représenté sur la figure 4.11. Une ligne d'azote ayant un débit fixé à 2 L/min et à une pression de 1bar est amenée à la surface de l'espèce chimique sous

Chapitre 4. Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

forme liquide que l'on cherche à vaporiser. Deux vannes de part et d'autre du récipient permettent de stopper à tout moment le flux de gaz allant dans la CmF. A noter que le montage utilisé ne permet pas de contrôler de façon précise la quantité de vapeur générée et transportée jusqu'à la CmF, mais que le débit d'azote permet de se placer dans des conditions telles que cette quantité de vapeur atteigne quasi instantanément l'enceinte de détection, dont le volume est estimé proche de 1 mL, et que l'équilibre s'y établisse en une durée proche de la seconde.

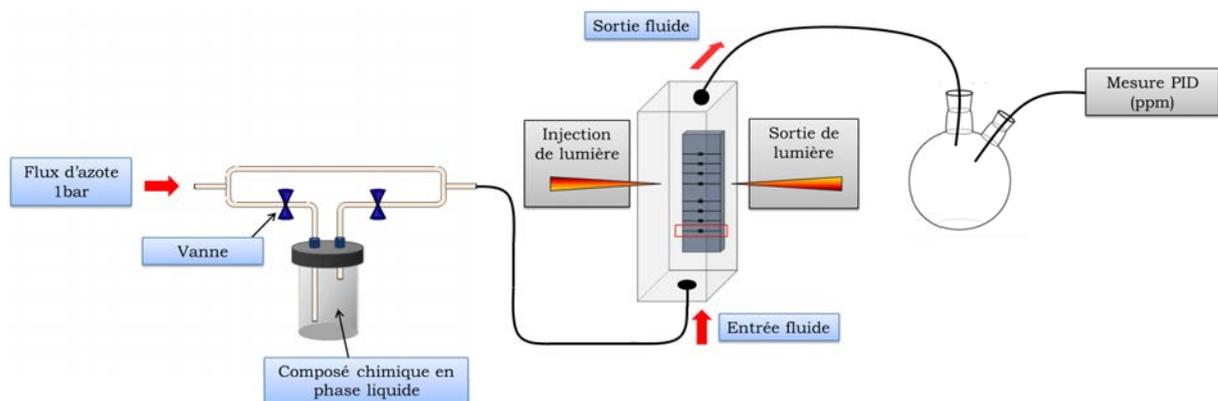


FIGURE 4.11 – Représentation schématique du montage ayant servi à générer les vapeurs de gaz mesurées par le cristal photonique et le PID en parallèle.

Détection PID

Afin d'avoir une idée de la concentration générée de gaz au niveau de la CmF, un détecteur à photo-ionisation (PID) est utilisé. Ce détecteur est équipé d'une pompe qui prélève l'atmosphère à surveiller. Ainsi, afin d'assurer un débit suffisant de gaz prélevé par la pompe durant la mesure, il est placé en sortie de CmF, après passage dans un ballon bicol isolé à pression atmosphérique, de volume de 200 mL, comme représenté sur la partie droite de la figure 4.11.

Le principe de fonctionnement du PID est le suivant. Le flux d'air est alors amené dans une chambre d'ionisation équipée d'une lampe ultra violet et de 2 électrodes soumises à une forte différence de potentiel (production d'un champ électrique). Sous l'effet du rayonnement, les molécules dont le potentiel d'ionisation est inférieur à l'énergie de la lampe sont ionisées. Les ions ainsi obtenus sont collectés sur la cathode et un courant est créé, directement proportionnel au nombre d'ions formés et donc aux molécules ionisées.

4.3. Réactivité des cristaux photoniques en diamant à une chimie de surface contrôlée en environnement gazeux

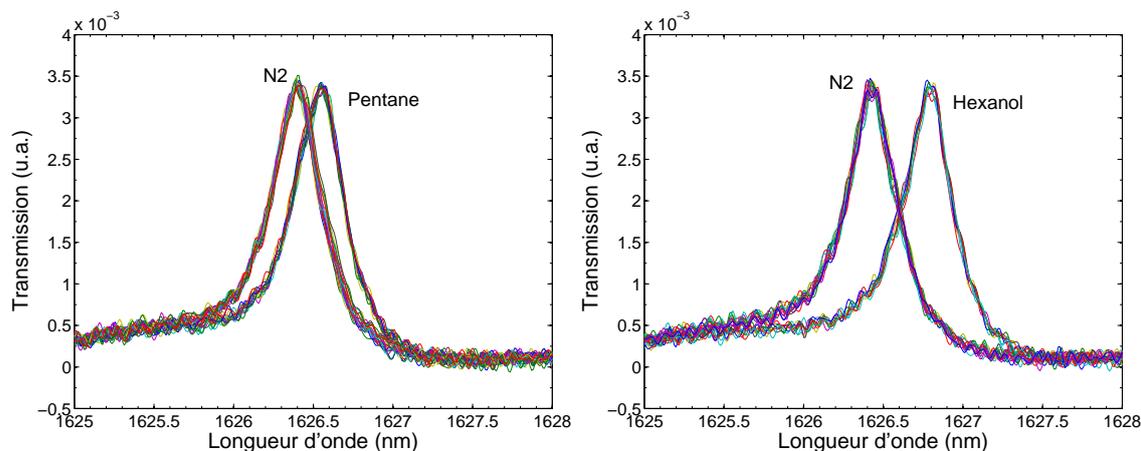


FIGURE 4.12 – Mesures du spectre en transmission autour de la résonance d'un cristal photonique fendu en diamant lorsque celui-ci est exposé à l'azote pur, puis à un flux de pentane (à gauche) ou d'hexanol dilué dans de l'azote. Ici, les spectres sont enregistrés toutes les 5 s pendant quelques minutes lorsque l'état stable est atteint.

4.3.4.2 Étude préliminaire : détermination de la résolution et de la limite de détection

Le cristal photonique à fente en diamant utilisé pour les tests de détection gaz est caractérisé par les paramètres suivants : une période $a = 640\text{nm}$, une barrière de 9 trous, un décalage central de trous $d = 15\text{ nm}$, une fente $l = 100\text{ nm}$. Ce CPh a été choisi car il présente un facteur de qualité de 5500, une valeur suffisamment élevée pour pouvoir envisager les tests de détection.

Avant toute modification chimique de surface, des tests préliminaires ont été effectués pour tester la réactivité des cristaux photoniques en diamant aux deux gaz sélectionnés. Les deux gaz ayant des pressions de vapeurs saturantes différentes, et le montage réalisé ne permettant pas de contrôler la quantité des espèces chimiques en phase vapeur, les CPh ont été soumis successivement aux vapeurs des deux produits chimiques afin de vérifier si les conditions permettent de réaliser l'étude envisagée (détermination du bruit de mesure, de l'ordre de grandeur du décalage en longueur d'onde, *etc*). Pour ces tests, les CPh ont été utilisés sans avoir subi de procédé permettant de modifier les terminaisons de surfaces du diamant. Leur état de surface n'était donc pas connu lors de la réalisation de ces tests mais sans doute majoritairement dans un état oxydé compte-tenu des procédés utilisés en salle blanche.

Résolution

La figure 4.12 présente plusieurs mesures du spectre en transmission autour de la longueur d'onde de la résonance de la cavité du CPh, lorsque celui-ci est exposé à un

Chapitre 4. Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

flux d'azote dans un premier temps, puis lorsqu'il est exposé à des vapeurs de pentane ou d'hexanol diluées dans un flux d'azote une fois que l'état stationnaire est atteint dans un second temps. Le spectre en transmission est enregistré toutes les 5 secondes. Une nette distinction est observée sur la réponse des deux gaz en comparaison avec la mesure initiale. Les réponses obtenues sont suffisamment importantes pour pouvoir être distinguées du bruit de mesure dans les conditions du montage. Après la réalisation des fits lorentziens, la résolution du système de détection a été déterminée à partir de la fluctuation de la ligne de mesure et est estimée à +/- 10 pm.

Plusieurs raisons peuvent expliquer l'origine de ces fluctuations. D'une part, les données constructeur de la source laser utilisée donnent une précision de valeur de la longueur d'onde relative à +/- 10 pm, soit finalement l'équivalent du bruit de mesure observé. D'autre part, la légère réflexion des rayons lumineux sur les fenêtres de la CmF peut être à l'origine d'un Fabry-Perot venant se superposer à la courbe de résonance, perturbant de ce fait la forme du signal. Dès lors, la précision du fit lorentzien, qui détermine la valeur de la longueur d'onde de résonance, est également perturbée.

Enfin, il faut considérer les aspects environnementaux. En effet, l'environnement exerce une influence sur la réponse du système, et celle-ci est plus ou moins importante en fonction du matériau utilisé. Une fluctuation éventuelle de la pression des gaz par exemple pourrait entraîner une légère variation de leur indice. Cependant, étant donné que leur indice est très faible, il est peu probable que cela induise une variation comme celle mesurée. En revanche, le matériau support, d'indice beaucoup plus élevé, contribue davantage à perturber le signal. Une variation de la température du diamant peut engendrer des fluctuations plus importantes, mais comme nous allons le voir, celles-ci restent très faibles en comparaison avec le silicium par exemple.

Dès que les densités de puissance deviennent importantes ou lorsque les mesures sont effectuées dans des conditions de température non contrôlées, l'augmentation de température peut être suffisamment significative pour conduire à une modification conséquente des indices de réfraction du matériau, que l'on quantifie par les coefficients thermo-optiques $\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T}$. On comprend alors la nécessité d'un contrôle minutieux de la température lors des mesures pour optimiser au mieux le système optique donné.

Dans le cas des biocapteurs optiques sans marqueurs, cela permet de prédire la sensibilité des CPh vis à vis des sollicitations extérieures mais aussi de délimiter de manière objective leur domaine d'utilisation, c'est à dire les plages de température et de contraintes à l'intérieur desquelles les performances de la structure à CPh sont garanties. Dans le cas du silicium, le coefficient thermo-optique est estimé à 5.10^{-5} [273]. Cela signifie que toute variation de température entraîne un décalage de la position de

4.3. Réactivité des cristaux photoniques en diamant à une chimie de surface contrôlée en environnement gazeux

la résonance vers les plus grandes longueurs d'onde. A titre d'exemple, Scullion *et al* ont évalué, pour leur cavité à CPh à fente en silicium, le décalage en longueur d'onde qui serait induit par une fluctuation de température de 0.5 °C sur tout le temps de mesure. Ces derniers ont considéré une sensibilité de 500 nm/RIU, ce qui correspond à un décalage de plus de 30 pm, une valeur non négligeable [160]. Dans le cas de la mesure de détection de pentane par exemple, cela représente 20 % du signal total mesuré, ce qui est bien trop élevé pour pouvoir espérer de faibles limites de détection, d'autant plus qu'ici nous travaillons avec des concentrations élevées. Toutefois, cette valeur n'est pas totalement exacte dans la mesure où la sensibilité utilisée ici correspond à une variation de l'indice de réfraction de l'environnement, et non pas celle du matériau.

En gardant la même logique pour le diamant, si l'on considère par défaut une sensibilité de 350 nm/RIU et un coefficient thermo-optique de 4.10^{-6} [274], le décalage de la longueur d'onde de la résonance tombe à 3 pm pour une variation de 0.5°C, soit une différence d'un ordre de grandeur avec le silicium. Cette valeur devient même inférieure au bruit de mesure estimé. L'effet de la température est alors dans ce cas négligeable et peut être ignoré pour les mesures. Pour une mesure plus exacte, il faudrait considérer le coefficient thermo-optique de l'air, qui est de -1.10^{-6} , mais nous pouvons constater que dans le cas du diamant les valeurs sont du même ordre de grandeur. Enfin, considérons le cas le plus défavorable où tout le champ serait localisé dans la membrane de diamant. Alors une variation de température de 0.5°C entrainerait un décalage en longueur d'onde de $\Delta\lambda = \lambda \frac{\partial n}{n\partial T} \Delta T = 3.2 \text{ pm}$, une valeur finalement équivalente à celle déterminée précédemment. Dans le cas du silicium, cette valeur passe à 40 pm. Dès lors, l'effet de la température est compensé seulement pour la détection de gaz dont le coefficient thermo-optique est de signe opposé au matériau utilisé (l'air compense déjà un peu), ce qui n'est pas toujours le cas. En cela le diamant constitue alors un choix idéal pour la détection puisque tout type de gaz (ou liquide) peut être considéré, et ce dans des conditions de température qui n'ont pas besoin d'être contrôlées. A terme cela peut s'avérer fort utile dans le cas de mesures de détection sur le terrain par exemple.

Limite de détection

La valeur de la limite de détection LD évaluée à partir de la résolution et de la sensibilité et telle que $LD = \frac{R}{S}$, a ensuite pu être déterminée pour les CPh à fente en diamant :

$$LD = \frac{R}{S} = \frac{10.10^{-3}}{350} = 3.10^{-5}$$

Chapitre 4. Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

En comparant cette valeur à celles données dans la littérature, cette valeur est inférieure d'un ordre de grandeur à ce qu'ont pu obtenir Jagerska *et al* par exemple pour des cavités à CPh en silicium à modulation de fente [185]. Cette différence provient du fait que la résolution de leur système n'est que de 3 pm, et ce probablement parce qu'ils utilisent des cavités ayant des facteurs de qualité plus élevés (environ 30000). Cependant, Sünner *et al* ont quant à eux proposé des cavités à CPh en GaAs basées sur une modulation des trous présentant une sensibilité de 80 nm/RIU, soit une LD équivalente à celle qui a été obtenue ici avec les CPh en diamant si l'on suppose une résolution de 3 pm [275].

Il apparaît dès lors évident qu'une amélioration de la résolution de notre système permettra de gagner assez facilement un ordre de grandeur sur la LD.

4.3.4.3 Réponse du cristal photonique au pentane

La sensibilité et la réponse temporelle au pentane de CPh hydrogénés ou oxydés en surface sont ici étudiées.

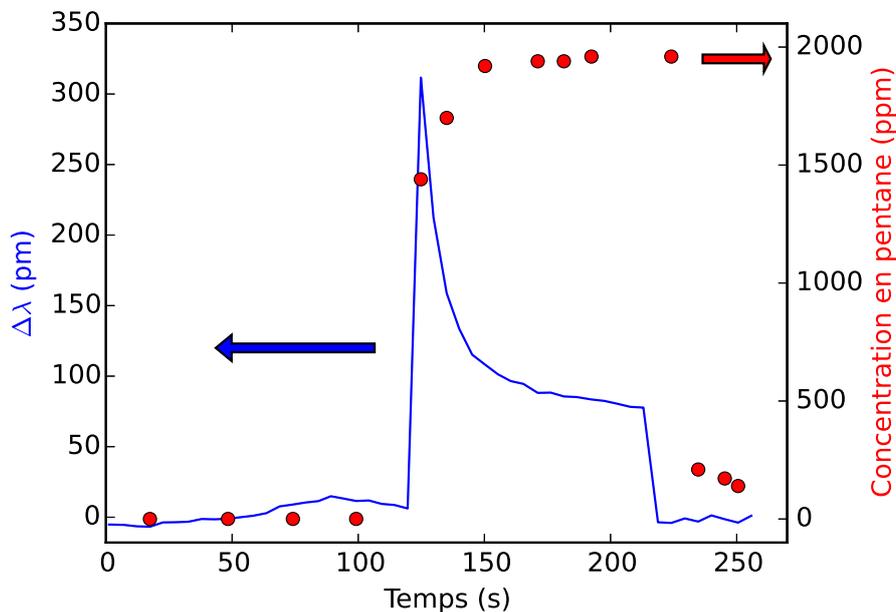


FIGURE 4.13 – En bleu : Décalage en longueur d'onde de la résonance d'un cristal photonique fendu en diamant en réponse à un flux de pentane dilué dans de l'azote pendant un temps d'exposition de 100 s. En rouge : mesure de la concentration de pentane par le PID dans le ballon

La figure 4.13 présente la réponse en longueur d'onde du CPh dont la surface est oxydée à des expositions aux vapeurs de pentane diluées dans l'azote. Le CPh est d'abord exposé à un flux constant d'azote pendant 120 secondes puis les vannes sont

4.3. Réactivité des cristaux photoniques en diamant à une chimie de surface contrôlée en environnement gazeux

ouvertes afin d'envoyer les vapeurs de pentane dans la CmF. Il est exposé pendant un temps fixé ici à 100 secondes, puis les vannes sont fermées afin d'exposer de nouveau le CPh à l'azote. Comme précédemment, le spectre en transmission est enregistré pendant l'exposition. Simultanément, la concentration est mesurée avec le PID à la sortie de la CmF. La détection du pentane par un CPh dont la surface est hydrogénée a ensuite été réalisée dans les mêmes conditions que pour une surface oxydée. Un facteur de 3500 a été mesuré après hydrogénation, contre 5000 initialement, laissant supposer que la surface du CPh n'a été hydrogénée que partiellement. Une réponse identique à celle d'un CPh dont la surface est oxydée a été obtenue.

Cette observation n'est pas surprenante dans la mesure où, du fait du caractère hydrophobe du pentane, seule une faible interaction est attendue entre celui-ci et les groupements à la surface du diamant, qu'elle soit hydrogénée ou oxydée. Le CPh n'est alors sensible qu'au changement de l'indice de réfraction dans son environnement proche. Le pentane ayant un indice de réfraction plus élevé que celui de l'azote, le décalage vers les longueurs d'onde du rouge est clairement associé au changement global de l'indice de réfraction de l'environnement du CPh. La comparaison entre les deux courbes obtenues par le PID et le CPh montre que la dynamique de réponse du CPh semble bien plus rapide que celle du PID. Cela peut être attribué au faible volume sondé par le CPh, contrairement au PID qui lui analyse un volume de 200 mL.

La pression de vapeur saturante du pentane étant très basse, le pic initial mesuré est attribué à la surpression des vapeurs de pentane qui existe lorsque les vannes sont ouvertes. La pression et le flux de gaz se stabilise ensuite, et un décalage en longueur d'onde total de 80 pm est mesuré. Lorsque le flux est coupé, la position de la résonance retourne à son état initial en quelques secondes. La concentration mesurée par le PID est de 2000 ppm (parties par million). De cela il est possible de déduire de la précédente mesure que la sensibilité du CPh oxydé à fente est de 0.04 pm/ppm de pentane. Étant donné que la résolution est de +/- 10 pm, une concentration de 200 ppm de pentane dilué dans de l'azote peut ainsi être détectée facilement par le CPh.

4.3.4.4 Réponse du cristal photonique à l'hexanol

Surface oxydée

La faible sensibilité du CPh au pentane vient du fait qu'il n'existe qu'une faible interaction entre la surface oxydée ou hydrogénée du diamant et cette molécule. De ce fait, une meilleure sensibilité est attendue dans le cas de molécules polaires, comme l'hexan-1-ol par exemple, puisqu'une interaction est attendue avec les terminaisons oxydées de la surface du diamant via des liaisons hydrogène notamment. Le CPh oxydé

Chapitre 4. Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

a ainsi été exposé pendant 380 s à un flux d'azote dans lequel des vapeurs d'hexanol ont été diluées.

Dans les conditions du montage, et l'hexanol ayant une pression de vapeur saturante beaucoup plus faible que celle du pentane, il faut plus de temps pour atteindre un équilibre de vapeurs de gaz, et la concentration estimée par le PID est de 80 ppm, c'est à dire 25 fois plus faible que dans le cas du pentane. Comme il est possible de le voir sur la figure 4.14a, le décalage en longueur d'onde est d'un peu moins de 600 pm. Cette valeur est 5 fois plus grande que celle induite par les vapeurs de pentane. Le temps de réponse du CPh est également plus long, et le palier de stabilisation est atteint approximativement après 150 secondes contrairement au cas du pentane où quelques secondes suffisaient.

Lorsque le flux d'hexanol est coupé, une phase de décroissance est amorcée. La première partie est rapide et correspond, comme dans le cas du pentane, au changement d'indice de réfraction global de l'environnement qui passe de celui de l'hexanol à celui de l'azote. Comme nous le verrons plus tard sur la mesure de détection de l'hexanol à partir d'une surface hydrogénée, la contribution de ce changement d'indice global sur le décalage en longueur d'onde de la résonance est estimé à une valeur de plus d'une centaine de picomètres environ. La seconde partie est une phase de décroissance lente correspondant à la désorption progressive des molécules d'hexanol à la surface du CPh. Cette désorption constatée sur le spectre du CPh est un phénomène de surface qui va dépendre de la nature des interactions à la surface et de la quantité de matière adsorbée. Dans les conditions de ce montage, il est difficile d'analyser le phénomène.

L'adsorption à la surface du diamant est en parallèle confirmée notamment par la figure 4.14b qui montre l'évolution du facteur de qualité pendant la mesure de détection. Dans le cas de ce cristal photonique, celui-ci passe d'une valeur de 5500 à moins de 5000 lorsque le flux de vapeurs d'hexanol est ouvert. Cette diminution du facteur de qualité peut s'expliquer par le fait que les molécules d'hexanol, présentes à la surface du CPh, doivent légèrement absorber à 1.55 μm .

A partir du spectre, il est possible d'en déduire une sensibilité de 7.5 pm/ppm à l'hexanol avec un CPh à fente en diamant dont la surface est oxydée, ce qui correspond à une limite de détection de $\frac{c}{\Delta\lambda} \times R = \frac{80 \times 10}{600} = 1.3$ ppm, soit une amélioration de plus d'un facteur de 150 par rapport au pentane.

Un point de comparaison de cet effet d'adsorption/désorption sur une surface peut être fait avec des travaux ayant été réalisés sur des cavités 1D en silicium. Chen *et al* ont utilisé une cavité de type « nanobeam » recouverte d'un polymère sensible au salicylate de méthyle gazeux et les structures ont montré des sensibilités 10 fois

4.3. Réactivité des cristaux photoniques en diamant à une chimie de surface contrôlée en environnement gazeux

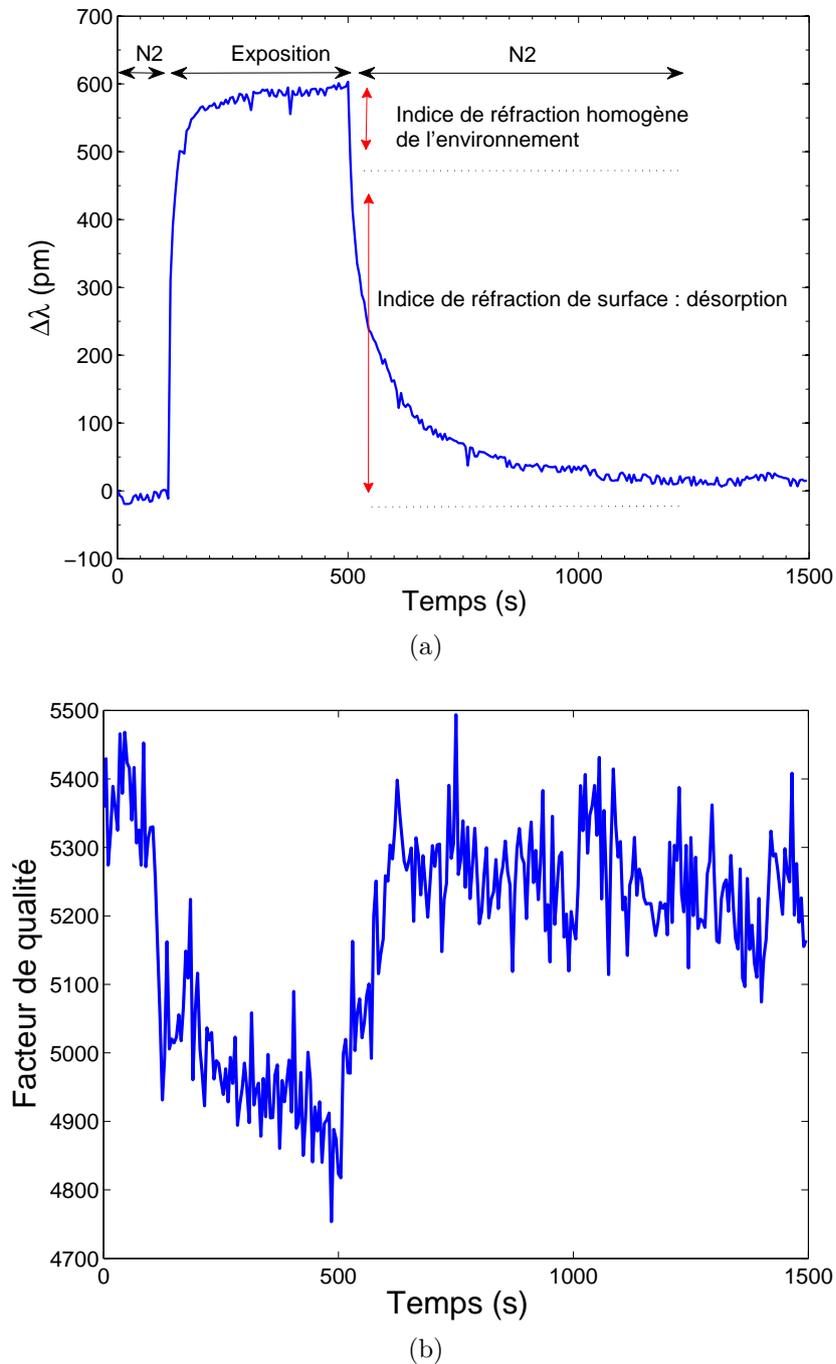


FIGURE 4.14 – (a) Décalage en longueur d'onde de la résonance d'un cristal photonique fendu en diamant dont la surface est oxydée en réponse à un flux d'hexanol dilué dans de l'azote à une concentration de 80 ppm. Le retour à l'état initial se fait en deux temps : 1) diminution suite au changement global de l'indice de réfraction de l'environnement du CPh et 2) diminution progressive suite à la désorption des molécules de gaz en surface du CPh. (b) Évolution du facteur de qualité de la cavité pendant la mesure.

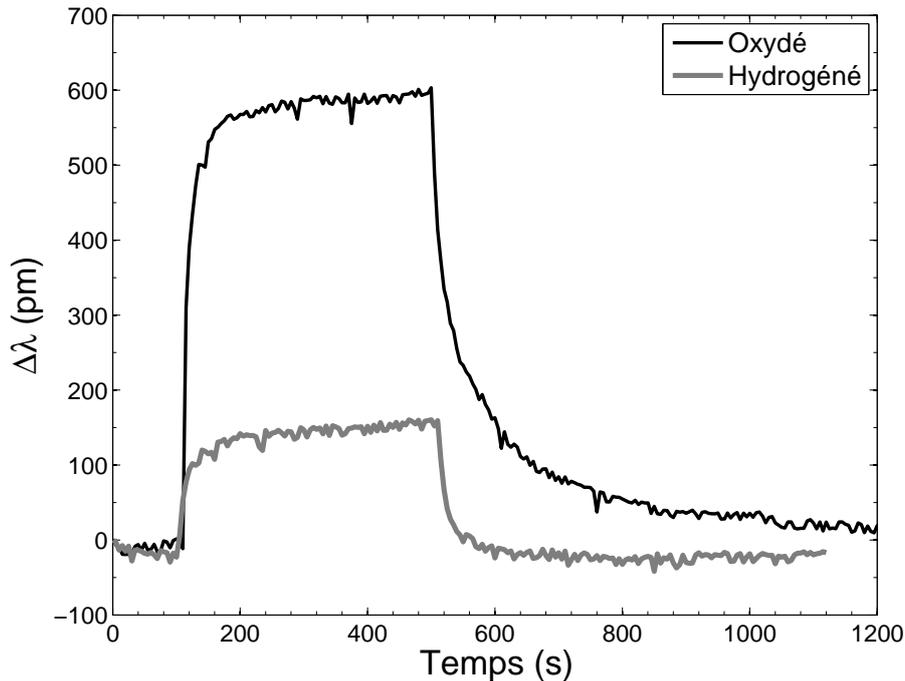


FIGURE 4.15 – Décalage en longueur d'onde d'un cristal photonique fendu en diamant ayant différents états de surface à un flux d'hexanol dilué dans de l'azote à une concentration de 80 ppm. La durée d'exposition est de 380 s. Noir : état non contrôlé tel qu'il est en sortie de fabrication, principalement oxydé. Gris : hydrogéné.

plus élevées [276]. Cette sensibilité plus élevée est due au polymère utilisé de 70 nm d'épaisseur qui piège les molécules dans son volume au contraire des CPh en diamant qui piègent réellement les molécules en surface. En corollaire, le système de détection proposé par Chen *et al* présente un temps de réponse (que l'on prendra égal au t_{90} , c'est à dire le temps au bout duquel 90 % de la réponse est atteinte) caractéristique de 150 secondes dû aux phénomènes de diffusion du salicylate de méthyle dans le polymère [276]. Ce temps est plus long que celui qui a pu être mesuré avec les CPh en diamant, qui est de l'ordre de 50 secondes. Toujours avec une cavité 1D en polymère mais fonctionnant aux longueurs d'onde du visible, Clevenson *et al* ont quant à eux montré une sensibilité aux vapeurs d'isopropanol d'1 pm/ppm, cette fois-ci bien en deçà de ce qui peut être obtenu avec les CPh à fente en diamant oxydé [277].

Surface hydrogénée

Le CPh a ensuite été hydrogéné puis a été de nouveau utilisé pour la détection d'hexanol. Le suivi de la position de la résonance est présenté sur la figure 4.15 en gris. Le décalage en longueur d'onde mesuré dans ce cas est inférieur à celui mesuré lorsque la surface est oxydée, dont la courbe de réponse est représentée en noir pour référence, mais équivalent à celui mesuré dans le cas du pentane. Une faible désorption semble

4.3. Réactivité des cristaux photoniques en diamant à une chimie de surface contrôlée en environnement gazeux

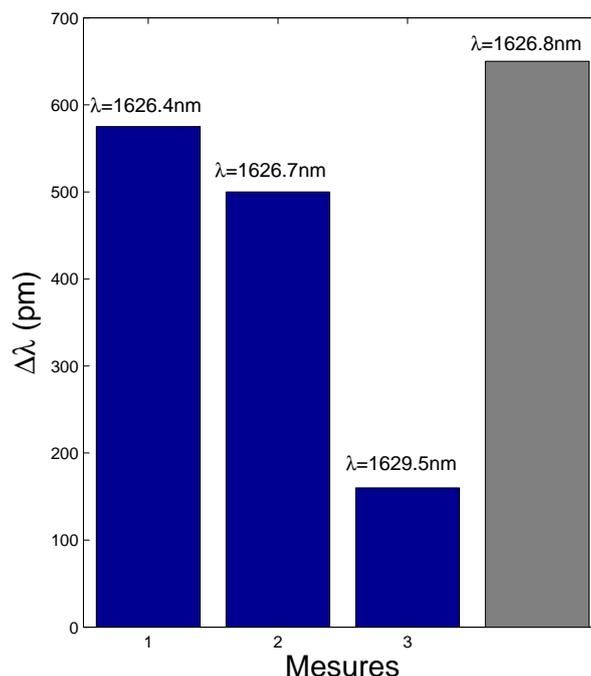


FIGURE 4.16 – Décalages en longueur d’onde de la résonance de la cavité d’un cristal photonique fendu en diamant oxydé en réponse à un flux d’hexanol lors de mesures distribuées dans le temps. La longueur d’onde de la résonance est indiquée en haut. De gauche à droite : (1) Première mesure de référence $J=0$ (2) Mesure après 7 jours (3) Mesure après 80 jours. En gris, le CPh est ré-oxydé par un traitement UV/ozone. La valeur initiale du décalage en longueur d’onde est retrouvée.

toutefois persister. L’hypothèse la plus plausible pour expliquer ce phénomène consiste à supposer qu’il reste encore un faible pourcentage de groupements oxygène du fait d’une hydrogénation partielle, mais qui permet de conserver un facteur de qualité de quelques milliers comme indiqué précédemment.

Stabilité

L’évolution de la réponse du CPh en diamant oxydé aux vapeurs d’hexanol a été suivie sur une période de temps s’étendant sur plusieurs mois. Au fur et à mesure du temps, il a été constaté d’une part que la position du pic de résonance est fortement décalée vers les plus grandes longueurs d’onde, soit un décalage de 3 nm au total après 3 mois. D’autre part, le décalage mesuré en réponse à l’hexanol est de plus en plus faible, passant de 600 pm à la première mesure à 150 pm après 3 mois, comme l’indique la figure 4.16. Ces résultats supposent que l’état oxydé de la surface du CPh en diamant favorise l’adsorption au cours du temps jusqu’à saturation de molécules à sa surface qui seraient présentes dans l’environnement proche du CPh, les échantillons ayant été conservés à l’air dans une boîte en plastique. Ce constat soulève donc la question

Chapitre 4. Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

de la réutilisation des CPh oxydés sur du long terme. Ce phénomène est d'ailleurs souvent rencontré pour tous les systèmes utilisant des couches sensibles qui peuvent être saturées par leur environnement (phénomène de fouling), mais très souvent la régénération de surface n'est pas étudiée.

Pour vérifier cela, le CPh a de nouveau subi une oxydation sous UV/ozone afin de désorber les espèces et régénérer sa surface. Un nouveau test de détection de vapeurs d'hexanol a été effectué et il en résulte un décalage de plus de 600 pm, une valeur similaire à celle obtenue initialement, tout comme un retour à la valeur initiale de la position du pic de résonance (*cf* colonne grisée sur la figure 4.16). Les performances de départ ont donc été retrouvées. L'utilisation du diamant est ici un réel avantage pour l'utilisation de CPh pour des applications capteurs, dans la mesure où cette technique pour régénérer la surface est simple et rapide.

Par ailleurs, un autre aspect concerne l'impact de cette absorption progressive de surface du point de vue des performances pour la photonique diamant. Dans le cas où les molécules n'absorbent pas ou peu aux longueurs d'onde considérées, ce qui semble être le cas ici étant donné que le facteur de qualité n'a pratiquement pas varié, ce décalage en longueur d'onde n'apparaît pas gênant pour les mesures puisqu'il se stabilise dans le temps. Dans le cas contraire, des facteurs de qualité élevés ne pourraient plus être mesurés longtemps après la fabrication des CPh.

4.3.5 Conclusion sur la réactivité des CPh en phase gaz

Les CPh à fente en diamant ont montré une grande sensibilité à des changements d'indice de réfraction environnants grâce au fort recouvrement du mode avec le milieu environnant, et ce sans qu'une fonctionnalisation spécifique n'ait été mise en place. Une sensibilité de 350 nm/RIU a été mesurée expérimentalement pour une limite de détection de l'ordre de 10^{-5} RIU, une valeur comparable aux autres systèmes de détection équivalents en silicium [278, 275]. Ce résultat pourrait être encore amélioré avec des facteurs de qualité bien plus élevés, ce qui permettrait d'augmenter la précision de mesure de la position de la résonance. Par ailleurs, rappelons que le volume de détection est évalué à une centaine d'attolitres, soit un équivalent de 3 millions de molécules. Étant donnée la sensibilité et la limite de résolution allouées aux CPh en diamant, le système de détection considéré se trouve à peine à un ordre de grandeur du régime mésoscopique, où les effets des fluctuations statistiques deviennent significatifs et fixent les limites physiques du système. Le faible volume de détection reste cependant un atout. Il permet non seulement de diminuer la quantité d'analyte nécessaire, mais aussi d'envisager une intégration massive de tels systèmes pour un multiplexage

4.3. Réactivité des cristaux photoniques en diamant à une chimie de surface contrôlée en environnement gazeux

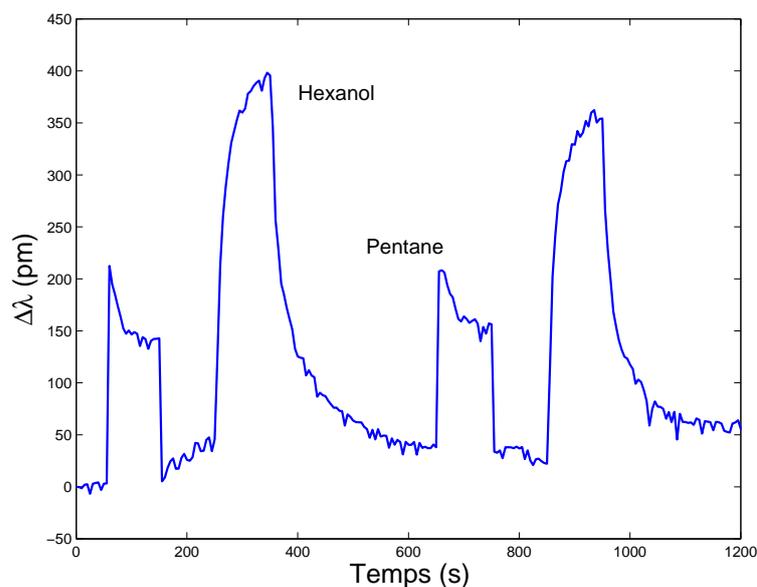


FIGURE 4.17 – Décalage en longueur d’onde de la résonance d’un cristal photonique fendu en diamant en réponse à des expositions de 100 s à des flux de pentane et d’hexanol en alternance.

ou une détection parallèle.

Très souvent dans la littérature, les auteurs mentionnent que dans le cas de mesures de détection réalisées par mesure d’indice de réfraction, de nombreux paramètres influencent le décalage en longueur d’onde de la résonance et limitent leurs performances. La température a par exemple déjà été mentionnée, mais il faut aussi considérer l’humidité, les molécules d’eau pouvant s’adsorber sur les parois des trous et de la fente. Enfin, dans le cas du silicium un phénomène important à prendre en compte est l’oxydation progressive de la surface. Des décalages en longueur d’onde de plus de 45 pm/heure ont pu être expérimentés à cause de cela [185]. La stabilité de l’interface diamant, sur plusieurs jours au moins, représente alors un atout pour pallier ce genre de difficulté, d’autant plus que l’état de surface peut être régénéré facilement par une exposition UV, du moins dans le cas des surfaces oxydées.

Ces essais de détection constituent une première preuve de principe de réactivité des CPh en diamant pour la détection de gaz, notamment avec une mesure de sensibilité de surface. Ceci n’avait jamais été réalisé auparavant à notre connaissance avec des CPh. Jusque-là, il s’agissait toujours de mesure à l’aide de couches sensibles comme des polymère mesurant des sensibilités de volume. Les études présentées ici ont été réalisées sur des surfaces fonctionnalisées simplement mais qui ont démontré une sensibilité qui dépend des propriétés des molécule sondées. Par exemple, la figure 4.17 illustre la signature particulière de la réponse des CPh à fente en diamant aux deux

Chapitre 4. Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

molécules testées dans ces travaux. Le plus souvent, les études de détection optiques surfaciques concernent un seul type de molécule. Ces résultats sont donc particulièrement intéressants pour le développement de capteurs optiques.

Des études complémentaires plus systématiques sur les limites de détection et les performances des CPh en diamant sont nécessaires. Il faudrait pouvoir réaliser ces tests dans des conditions contrôlées, et ce pour différents gaz de différentes polarités. Par ailleurs, la détection de gaz réducteurs sur une surface de diamant hydrogéné, à l'instar de ce qui a été réalisé par Helwig *et al* avec l'ammoniac par exemple [272], aurait pu s'avérer être une autre voie intéressante à étudier d'un point de vue optique.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la réactivité des cristaux photoniques à fente en diamant a été étudiée. La première partie a consisté à évaluer la sensibilité de telles structures à une modification chimique de leur état de surface qui se traduit par une modification de l'indice de surface du diamant. Il a été montré que les performances optiques des CPh sont fortement dépendantes de la terminaison de surface, et notamment dans le cas des surfaces hydrogénées ou oxydées. Nous avons pu observer un décalage en longueur d'onde de la résonance de la cavité ainsi qu'une diminution du facteur de qualité lorsque la surface passe d'un état oxydé à hydrogéné. Ce phénomène est réversible et le facteur Q retrouve sa valeur initiale lorsque la surface est réoxydée. Ce résultat est relié à une propriété inhérente au diamant hydrogéné, à savoir l'apparition d'une couche conductrice à sa surface. Cet effet électronique modifie fortement les caractéristiques spectrales des CPh en diamant, ce qui en fait un système de mesure original pour la détermination de l'indice optique de la couche conductrice de surface de type p. Ces travaux ont d'ailleurs donné lieu à la publication d'un article.

Étant donné la grande sensibilité des CPh à un changement d'indice de réfraction induit par une modification chimique de l'environnement, la deuxième partie de ce chapitre a consisté à étudier leur réactivité à différents gaz en fonction des terminaisons de surface caractérisées auparavant. Les mesures réalisées sous différentes atmosphères ont montré qu'un phénomène d'absorption a lieu pour un état de surface oxydé du CPh en réponse à un gaz polaire, ce qui se traduit par une augmentation de la sensibilité au gaz considéré. En supposant qu'une fonctionnalisation sélective soit réalisée à la surface du diamant, de meilleures sensibilités sont espérées. Le prochain chapitre abordera notamment les notions de greffage d'espèces sur les CPh en diamant, mais l'étude

aura davantage une finalité de détection en phase liquide pour des applications de biodétection.

Chapitre 4. Étude des propriétés d'un cristal photonique en diamant : influence du matériau et de la chimie de surface

Chapitre 5

Application à la biodétection en phase liquide et perspectives de développement aux longueurs d'onde du visible

5.1 Introduction

Dans le précédent chapitre, la possibilité d'utiliser les cristaux photoniques en diamant pour la détection en milieu gazeux a été démontrée. Ces CPh ont présenté des sensibilités significatives à des changements d'état de surface induits par la reconnaissance de molécules. Ce chapitre vise ici à démontrer la faisabilité, via la validation de preuves de concept, de l'utilisation des cristaux photoniques à fente en diamant pour la biodétection dans un milieu analytique.

Pour ce faire, le choix de la méthode de fonctionnalisation du diamant devra satisfaire à un certain nombre de critères pour un greffage optimal des sondes de reconnaissance biologique sur les CPh. Notamment, il s'agira de vérifier par une technique simple que la fente est bien fonctionnalisée malgré ses faibles dimensions. La deuxième partie abordera la détection en milieu liquide. Tout d'abord, les performances optiques des CPh dans l'eau devront être évaluées. Les résultats préliminaires des tests de détection en temps réel de protéines en milieu liquide dans la cellule milli-fluidique (CmF) seront ensuite présentés. Pour cela, nous nous intéresserons au modèle biologique simple que constitue le couple biotine/avidine. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de cristaux photoniques à fente en diamant destinés à fonctionner aux longueurs d'onde du visible. Les premiers résultats de caractérisation des

structures présentées au chapitre 3 peuvent servir de point de départ à la réalisation de plateformes de biodétection à lecture optique.

5.2 Validation du principe de biodétection

5.2.1 Fonctionnalisation des cristaux photoniques en diamant

Comme cela a pu être introduit au chapitre 1, le système de détection doit pouvoir présenter une grande sélectivité. Pour cela, la surface du dispositif doit permettre la reconnaissance spécifique de l'espèce cible ainsi que la convertir en un signal mesurable. Pour s'assurer d'une interaction permettant une transduction spécifique, fiable et réversible, les molécules biochimiques doivent être immobilisées correctement à la surface du système de détection via une couche sensible obtenue par fonctionnalisation. Le choix de la méthode de fonctionnalisation est donc un élément crucial. Un travail a donc dû être effectué afin d'identifier la meilleure voie de greffage de la surface des cristaux photoniques en diamant pour l'accroche de fonctions sondes permettant de cibler des objets biologiques, en vue de la réalisation d'un capteur biochimique.

5.2.1.1 Le modèle biologique biotine/avidine

Les interactions biomoléculaires de type ligand-analyte font l'objet de nombreuses études de détection par les cristaux photoniques, et notamment via la reconnaissance antigène-anticorps [54, 23], l'interaction protéine/peptide-protéine [25, 24], l'immobilisation de brins d'ADN [279, 280], la détection de l'activité cellulaire [281], *etc.* Depuis une trentaine d'années, le système biologique de reconnaissance biotine/avidine est l'un des plus étudiés pour le développement de nouvelles ingénieries aux applications variées, notamment des applications biomédicales [282, 283], biochimiques [284], immunologiques [285], nanotechnologiques [286], ou encore destinées à l'étude de l'adressage des protéines [287].

La biotine est la vitamine H ou B8, de masse molaire 244 Da. Elle est constituée d'un noyau imidazolidone et d'un cycle tetrahydrothiophène porteur d'une chaîne latérale à cinq atomes de carbone. Elle a l'avantage d'être stable à la chaleur et à l'oxydation. Sa structure chimique est présentée dans la figure 5.1a.

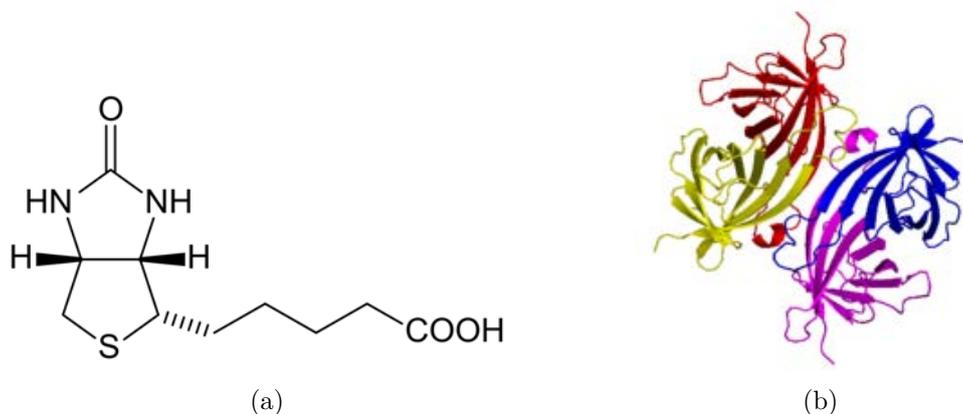


FIGURE 5.1 – (a) Structure chimique de la biotine (b) Structure de l'avidine

L'avidine, représentée figure 5.1*b*, est quant à elle une glycoprotéine homotétramérique d'environ 62 kDa, que l'on retrouve dans le blanc d'œuf. Elle appartient à la famille des « biotin-binding proteins », puisque chaque monomère constitue un site de reconnaissance pour une molécule de biotine.

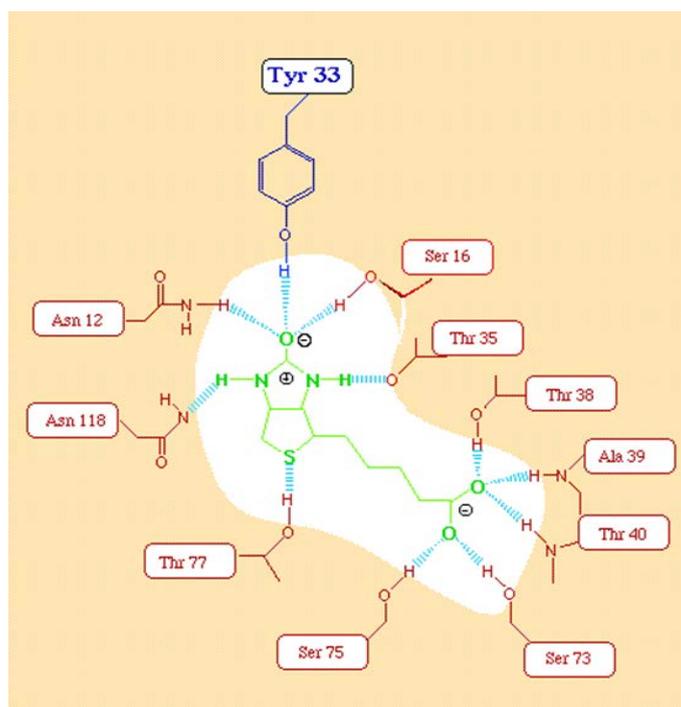


FIGURE 5.2 – Schéma d'un des quatre sites de liaison de la biotine avec l'avidine illustrant les différents acides aminés impliqués dans la reconnaissance

Le couple biotine-avidine constitue ainsi un modèle idéal pour les études de bioconjugaison [288] en raison de sa très forte constante d'affinité ($K_a = 10^{15} \text{ M}^{-1}$, contre généralement 10^9 M^{-1} pour les autres couples antigène/anticorps), et donc de la stabilité

relative de l'interaction non-covalente via les liaisons hydrogène (*cf* figure 5.2), ainsi que de sa grande spécificité [289]. La biotine et l'avidine peuvent toutes deux être couplées à d'autres protéines ou marqueurs fluorescents sans perte d'affinité, ce qui représente un grand avantage, particulièrement pour l'immobilisation d'objets biologiques et la caractérisation des interactions. C'est pourquoi ce modèle a été utilisé pour les études de greffage et de détection à la surface des CPh à fente en diamant.

5.2.1.2 Fonctionnalisation d'espèces biochimiques sur silicium

Nous avons évoqué au chapitre 1 les matériaux couramment utilisés pour la fabrication de biocapteurs optiques monolithiques, parmi lesquels le silicium reste incontestablement le plus exploité. De nombreux procédés de fonctionnalisation peuvent être mis en œuvre pour l'immobilisation des sondes à la surface du silicium [290, 291, 292].

Parmi ces systèmes, la réaction dite d'hydrosilylation (insertion d'une liaison insaturée carbone-carbone dans la liaison silicium-hydrogène) est très souvent utilisée pour le greffage covalent d'espèces organiques à partir de surfaces de silicium hydrogénées. Elle permet notamment l'obtention de couches denses et ordonnées, et la liaison covalente Si-C assure à ces dispositifs une bonne stabilité chimique associée à des propriétés électroniques meilleures que celles des interfaces Si/SiO. Cependant, la faible polarité de la liaison Si-H la rend peu réactive et nécessite toujours une étape d'activation afin d'initier la réaction. Cette activation peut se faire par voie catalytique, photochimique, ou thermique, mais empêche alors toute possibilité de greffage direct d'objets biologiques.

Toutefois, depuis le premier exemple de monocouche organique greffée par une liaison covalente Si-C sur une surface de silicium hydrogénée obtenu par Lindsay *et al* dans les années 1990 [293], les techniques sont maintenant largement maîtrisées. La réaction d'hydrosilylation peut être initiée à température ambiante et sans apport d'énergie en présence d'un acide de Lewis de type EtAlCl_2 , mais le greffage requiert quand même plusieurs heures pour être amorcé.

La silanisation est l'autre voie la plus répandue pour la fonctionnalisation des surfaces de silicium oxydées. Les agents de couplages à base de silane permettent d'obtenir des liaisons fortes et stables entre les composés organiques et la surface des matériaux inorganiques via la formation de liaisons Si-O-Si. Le principal intérêt de ce procédé de fonctionnalisation est qu'il nécessite des surfaces oxydées possédant un pourcentage élevé de groupements hydroxyles -OH, lesquelles peuvent être obtenues à partir de nombreux traitements, comme une solution piranha par exemple. Ces groupements sont ensuite convertis en une liaison de type oxane (liaison métal-oxygène-silicium) stable après réaction avec le silane.

5.2. Validation du principe de biodétection

Néanmoins, de telles surfaces fonctionnalisées présentent fréquemment des limitations importantes du point de vue de l'homogénéité des greffages, que ce soit lié à la répartition en surface ou au contraire au problème de multicouches [294]. En effet, très souvent la fonctionnalisation des surfaces oxydées du silicium est réalisée par l'APTES ((3-Aminopropyl)triéthoxysilane), et des études ont montré que la silanisation est très sensible aux conditions expérimentales et que l'état de surface final du substrat modifié dépend fortement de la température, de la présence d'eau, de la concentration d'APTES et de la durée de l'étape de greffage [295]. Quoi qu'il en soit, à notre connaissance, la majorité des groupes dont les études portent sur la biodétection par des CPh en silicium a choisi cette deuxième méthode [54, 23, 25, 296].

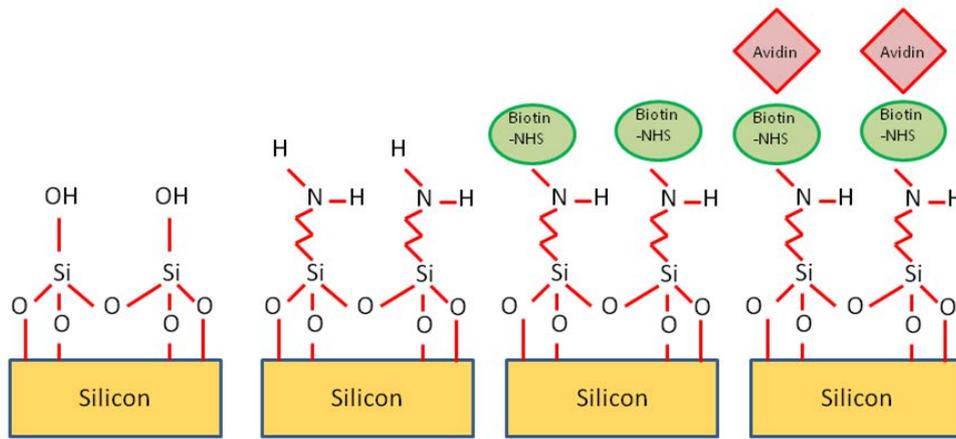


FIGURE 5.3 – Différentes étapes de fonctionnalisation de la biotine à la surface du silicium par l'APTES. De gauche à droite : Oxydation de la surface par une solution piranha pour obtenir des fonctions OH en surface - L'APTES se lie aux groupes alcools, laissant les liaisons amines libres - La biotine terminée NHS se lie aux groupes NH₂ - Biorecognition entre l'avidine et la biotine immobilisée [160]

La figure 5.3 présente par exemple les différentes étapes du procédé de fonctionnalisation de la biotine utilisé par Scullion *et al* dont le but est assez similaire au nôtre, c'est à dire la réalisation de cristaux photoniques fonctionnalisés pour la détection d'avidine, mais sur silicium [160]. La première étape consiste à oxyder la surface pendant 20 minutes avec une solution piranha afin d'obtenir des groupes fonctionnels hydroxyles utiles pour le greffage de l'APTES. L'aminosilanisation est ensuite effectuée pendant 19 heures. Une solution de biotine terminée NHS (N-HydroxySuccinimide) est ensuite mise en contact avec l'échantillon pendant au moins 12 heures afin d'obtenir des CPh fonctionnalisés prêt pour la biorecognition. Ainsi, le protocole dans son ensemble, demande au final pas moins de deux jours, ce qui dans le cas d'un développement pour des applications industrielles de biopuces peut se révéler être un inconvénient

majeur. La technique employée pour la fonctionnalisation sur diamant offre alors de bien meilleures potentialités.

5.2.1.3 Fonctionnalisation d'espèces biochimiques sur diamant : greffage spontané des amines

Bien que les protocoles de greffage sur silicium soient de nos jours bien maîtrisés, le silicium présente toutefois une interface très peu stable et dont les procédés de fonctionnalisation sont longs. Nous avons vu que le diamant présente une interface avantageuse pour le greffage d'espèces biochimiques. Cependant, les stratégies de fonctionnalisation proposées ne permettent pas toutes des conditions optimales de greffages. La stabilité des molécules n'est pas identique selon les méthodes, la quantité de molécules greffées n'est pas toujours maîtrisée, et la plupart du temps les procédés de fonctionnalisation nécessitent plusieurs étapes, d'autant plus lorsque certains groupes fonctionnels doivent être protégés pour poursuivre le greffage de l'espèce biologique [66]. Enfin, très souvent les processus sont longs.

L'estérification par exemple est une technique simple souvent employée sur diamant pour des applications biologiques. Elle consiste en la réaction entre un groupement carboxylique et un alcool pour former un ester. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'opérer dans des conditions tamponnées et à pH neutre, à partir d'une surface hydroxylée. La biotine a notamment déjà pu être immobilisée sur du diamant par cette technique [248]. Toutefois, les liaisons ester formées ont l'inconvénient de pouvoir s'hydrolyser en milieu acide ou basique.

Ainsi, pour fonctionnaliser la surface des cristaux photoniques en diamant, la technique de greffage sur diamant développée par Agnès *et al* a été utilisée [107]. L'atout considérable de cette méthode est qu'elle permet d'immobiliser rapidement et directement la plupart des espèces biologiques sur des surfaces de diamant hydrogéné, dans des conditions compatibles avec les milieux biologiques. Les CPh étant mécaniquement fragiles du fait de leur structure suspendue, l'avantage majeur de cette technique réside dans le fait que l'immobilisation de molécules biologiques (peptides, protéines, enzymes...) est réalisée en une seule étape. Les échantillons sont donc très peu manipulés.

Cette méthode de fonctionnalisation consiste à mettre en contact dans une solution aqueuse basique un composé comportant un groupement partant avec la surface du diamant hydrogéné. La liaison formée est une liaison C-C très stable. Parmi les groupements partants, on citera par exemple les amines. Ces dernières sont les plus intéressantes car il s'agit de groupements fonctionnels présents sur un grand nombre de

5.2. Validation du principe de biodétection

molécules organiques ou inorganiques modifiées par une amine aliphatique, ce qui permet de nombreuses possibilités de greffage [297]. Les amines sont également présentes sur la plupart des espèces biologiques.

Agnès *et al* ont par exemple optimisé les conditions de greffage d'une biotine aminée sur diamant hydrogéné [107]. Par marquage fluorescent, il a été montré que le greffage présente une très bonne stabilité, démontrant son caractère covalent. Par caractérisation électrochimique, il a également été montré qu'une monocouche est greffée. Nous avons utilisé ce même protocole pour le greffage en deux heures d'une biotine aminée sur les CPh hydrogénés. Les différentes étapes de la fonctionnalisation sont présentées sur la figure 5.4.

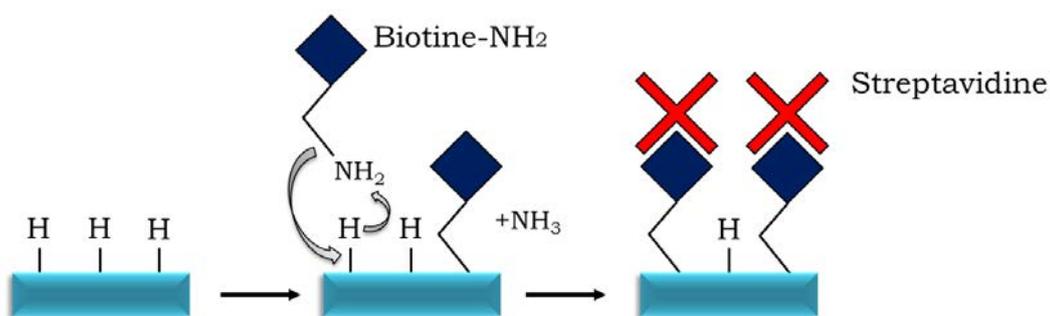


FIGURE 5.4 – Différentes étapes de fonctionnalisation de la biotine à la surface du diamant par des amines primaires, puis reconnaissance par l'avidine

5.2.2 Application à l'étude de la diffusion des espèces

5.2.2.1 Révélation par microscopie électronique à balayage

L'étape de fonctionnalisation est une étape critique dans la réalisation d'un biocapteur. Il ne s'agit pas seulement de déterminer d'un point de vue réactionnel la meilleure procédure de greffage. Techniquement parlant, il faut s'assurer que le procédé de fonctionnalisation est adapté à l'architecture de la plateforme, et notamment, vérifier que l'architecture du cristal photonique, composée de trous et d'une fente au centre, permet un greffage efficace des espèces au niveau du transducteur. En effet, lorsque les dimensions des structures sont aussi petites que celles des cristaux photoniques, on peut se poser la question de la diffusion des solutions liquides à travers les motifs submicroniques du CPh du fait de la tension de surface de l'eau et de la faible mouillabilité du diamant et notamment lorsqu'il est hydrogéné, et donc partiellement hydrophobe. Ce point sera particulièrement critique puisqu'une bonne sensibilité du CPh sera conditionnée par la fonctionnalisation des parois de la fente.

Ainsi, afin de vérifier l'efficacité du greffage et de visualiser les zones greffées à

Chapitre 5. Application à la biodétection en phase liquide et perspectives de développement aux longueurs d'onde du visible

l'échelle de la cavité du cristal photonique, une étude par microscopie de fluorescence a d'abord été envisagée. La littérature propose par exemple l'utilisation de streptavidine conjuguée à des fluorophores, *e.g.* la Streptavidine-R-Phycoérythrine [298]. Néanmoins, même avec un microscope ayant des objectifs à fort grossissement, il sera difficile de pouvoir distinguer deux zones greffées séparées de moins de 250 nm dans le cas d'un fluorophore émettant dans le vert, une distance bien trop grande par rapport à la taille de la fente des CPh. Par ailleurs, bien qu'il existe des techniques de microscopie de fluorescence permettant de distinguer deux émetteurs séparés de moins de 50 nm, il semble difficile de les utiliser pour la caractérisation des CPh. En effet, ces techniques requièrent des surfaces planes ; la structure 3D des CPh pourraient alors rendre difficile la mesure et l'interprétation des résultats. Enfin, comme il s'agit de diamant polycristallin, la diffusion du fluorophore empêche également de pouvoir évaluer si le greffage a bien lieu préférentiellement sur les grains de diamant plutôt qu'au niveau des joints de grains.

En conséquence, une méthode simple mais efficace basée sur la caractérisation par microscopie électronique à balayage semble mieux adaptée. Grâce à l'immobilisation de nanoparticules d'or (Au-NP) à la surface de substrats en utilisant la méthode de fonctionnalisation présentée avant, le greffage pourra être mis en évidence visuellement. Ce type d'approche est classique, notamment pour la biodétection [95] : les Au-NP peuvent servir à amplifier le signal ou encore à apporter une structuration à la surface [299, 300]. Elles sont généralement reliées à la surface par le biais de molécules intermédiaires dont les terminaisons permettent une forte interaction chimique ou électrostatique [301, 302, 303].

Dans notre cas, cette méthode permettra de caractériser visuellement le greffage des CPh, car contrairement aux fluorophores, il est possible de repérer avec une grande résolution au MEB la position des Au-NP à l'endroit même du greffage. En utilisant des Au-NP de petite taille, il sera possible de vérifier l'efficacité du greffage sur les parois de la fente et des premiers trous. Des particules de 10 nm ont été choisies : elles permettront de justifier que même pour des géométries de 100 nm, la diffusion reste possible pour de telles solutions.

Dans un premier temps, l'étude du greffage d'une petite molécule a été réalisée (typiquement, inférieure au nanomètre). Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude du complexe biologique biotine/avidine, dont l'épaisseur totale après reconnaissance est d'un peu moins de 8 nm.

Préparation des cristaux photoniques

Avant greffage, les cristaux photoniques doivent être activés chimiquement. Ils ont d'abord été exposés à un plasma hydrogène. Les conditions d'hydrogénation sont les mêmes que celles présentées dans le chapitre 4. L'architecture de la plateforme photonique utilisée présente l'inconvénient d'être très fragile étant donné que les guides sont suspendus par de très fines nanopoutrelles, dont le point d'accroche est seulement de 75 nm. De ce fait, les échantillons demandent à être manipulés avec soin.

5.2.2.2 Reconnaissance Cystéamine/Au

Dans le cas des biocapteurs à résonance plasmonique de surface (SPR) par exemple, l'interface de greffage est un métal comme l'or par exemple. Les surfaces d'or sont souvent utilisées car elles présentent une bonne stabilité chimique en solutions aqueuses, et une chimie de surface largement référencée pour le développement de procédures de fonctionnalisation à partir de fonctions thiol. Un thiol est un composé organique comportant un groupement sulfhydryle -SH lié à un atome de carbone. Cette fonction présente un intérêt pour l'immobilisation des biomolécules réceptrices sur toute surface métallique grâce à un attachement direct et fort via la liaison métal-soufre.

Ainsi, notre choix s'est porté sur le greffage d'une molécule possédant une fonction thiol d'une part, et une fonction amine d'autre part. La cystéamine est le plus simple des aminothiols stables, dont la formule est C_2H_7NS , et dont la taille totale est inférieure à 1 nm. L'avantage d'utiliser une fonction thiol est qu'elle ne réagit pas avec les amines, ce qui ne nécessite pas d'étape supplémentaire de protection de la fonction lors du greffage de l'amine sur la surface hydrogénée. Le principe de la procédure est présenté sur la figure 5.5.

Procédure de greffage

La solution de greffage de la cystéamine a été préparée à une concentration de 250 mM. Le milieu de greffage utilisé est une solution tampon d'hydrogénophosphate de sodium 0.2 M dont le pH a été ajusté à 10.2. Le CPh hydrogéné est ensuite immergé pendant une heure, puis rincé plusieurs fois à l'eau ultrapure pour éliminer les molécules non greffées. Il est alors immergé dans une solution d'Au-NP de 10 nm d'une concentration de $1,2 \cdot 10^{12}$ particules/mL pendant une heure, puis rincé plusieurs fois à l'eau ultra pure pour éliminer les Au-NP non liées à une fonction thiol, puis séché à l'azote. Un échantillon témoin n'ayant pas subi l'étape de greffage nous a servi de contrôle pour vérifier que les Au-NP ne sont pas présentes à la surface.

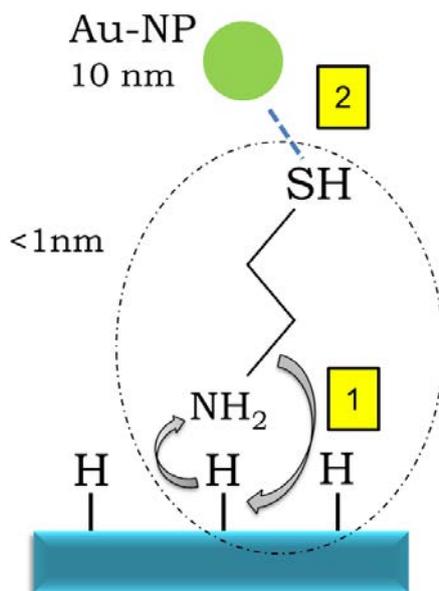


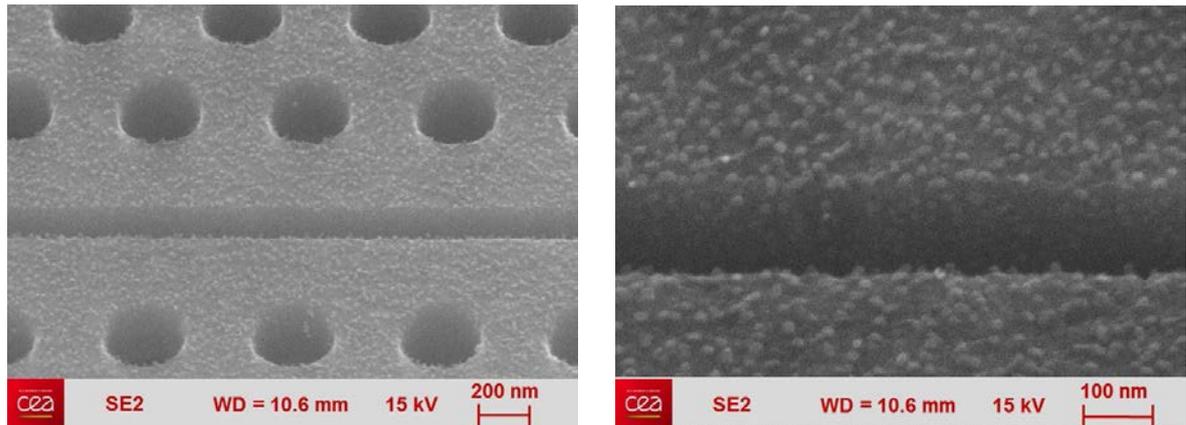
FIGURE 5.5 – Représentation schématique du principe de caractérisation par MEB du greffage d'un thiol sur un substrat hydrogéné de diamant, basé sur l'affinité du groupement thiol avec l'or. Etape (1) : greffage de la cystéamine. Etape (2) : les Au-NP se lient aux groupements thiol.

Caractérisation MEB

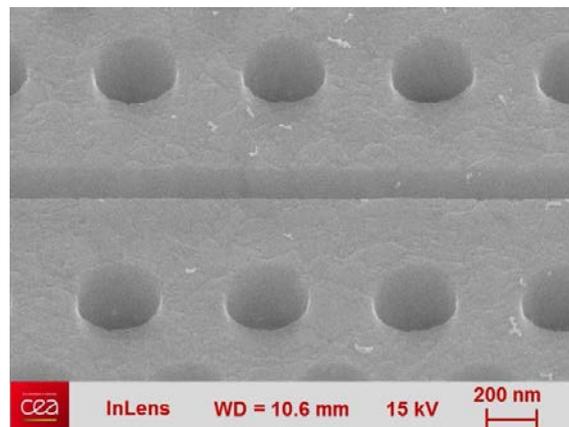
La figure 5.6a présente deux images MEB centrées sur la fente d'un CPh en diamant après fonctionnalisation par la cystéamine et mise en contact avec les Au-NP. Celle-ci montre que les particules d'or sont aléatoirement réparties sur l'ensemble de l'échantillon, y compris sur les parois de la fente bien que la densité y soit plus faible, ce que nous cherchions à vérifier. Le contraste observé entre le matériau foncé et les particules blanches nous indique qu'il s'agit bien de particules métalliques. La figure 5.6b représente l'échantillon témoin.

Sun *et al* ont évalué que lors du greffage d'une monocouche compacte d'une molécule peu encombrante sur diamant hydrogéné, seul un atome de carbone sur 10 est lié à une molécule appartenant à la monocouche, ce qui correspond à une densité maximale moyenne de 10^{14} molécules/cm² [98]. A partir d'un comptage statistique approximatif, il est estimé qu'un millier de Au-NP est immobilisé par μm^2 . Cela correspond à un nombre total de 10^{11} Au-NP/cm² immobilisées à la surface. Plusieurs raisons justifient la différence observée. Etant donnée la densité apparente des Au-NP sur les images MEB, il s'agit avant tout d'un problème d'encombrement stérique : il est impossible de pouvoir immobiliser jusqu'à 10^{14} Au-NP/cm² dans la mesure où les NP font 10 nm. En fait, 1 cm² peut contenir jusqu'à $1,3 \cdot 10^{12}$ Au-NP au maximum, soit un ordre de grandeur plus petit que ce qui a été obtenu. Cela montre que nous ne sommes qu'à

5.2. Validation du principe de biodétection



(a)



(b)

FIGURE 5.6 – (a) Images MEB d'un cristal photonique à fente en diamant après fonctionnalisation par la cystéamine et immersion dans une solution de nanoparticules d'or. Les billes d'or, représentées par les points blanc d'un diamètre de 10 nm, sont visibles surtout sur la surface mais aussi à l'intérieur de la fente (b) Référence : CPh non greffé par la cystéamine et mis en contact avec la solution d'Au-NP

un facteur 10 de la saturation de la surface, et atteste ainsi de l'efficacité du greffage. Ajouté à cela, il est fort probable que toutes les molécules de cystéamine greffées ne soient pas reliées à une Au-NP. Enfin, étant donné que les échantillons sont caractérisés par MEB, ils doivent être bien rincés et séchés avant de pouvoir être introduits dans la chambre sous vide. Il se peut alors que certaines des Au-NP se soient décrochées pendant cette dernière étape.

5.2.2.3 Reconnaissance Biotine/Streptavidine-Au

Sur le même principe que pour la cystéamine, le greffage de la biotine a été étudié et observé par MEB grâce à la reconnaissance par l'avidine. La streptavidine est l'homologue bactérien de l'avidine possédant la même affinité avec la biotine. Elle a l'avantage de permettre moins d'interactions non-spécifiques que l'avidine, c'est pourquoi elle a été choisie. Comme pour l'étude précédente, afin de pouvoir observer le couplage biotine/avidine, une streptavidine terminée par des Au-NP, que nous noterons Streptavidine-Au, a été utilisée. Le principe de la procédure est présenté sur la figure 5.7.

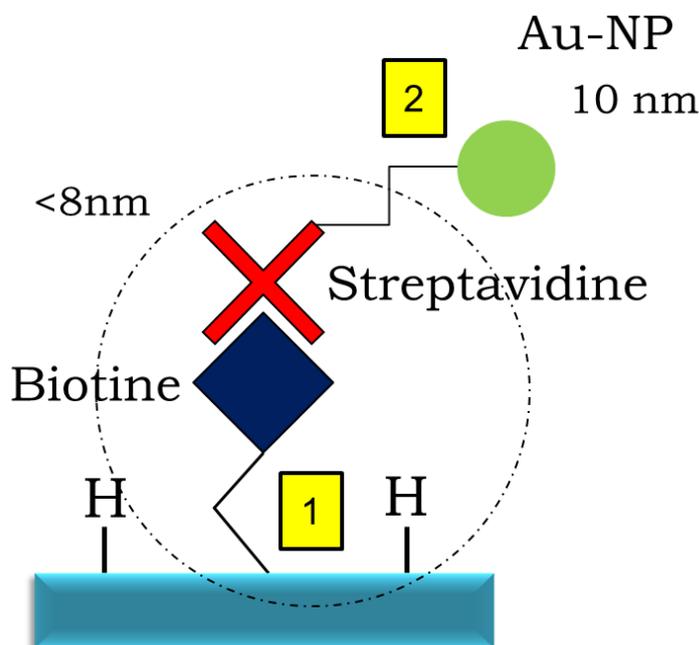


FIGURE 5.7 – Représentation schématique du principe de caractérisation par MEB du greffage d'une espèce biotinylée sur un substrat hydrogéné de diamant, basé sur les propriétés de reconnaissance Biotine/Streptavidine-Au. Etape (1) : greffage de la biotine aminée. Etape (2) : reconnaissance par la Streptavidine-Au.

Après hydrogénation, le greffage direct de la biotine a été réalisé sur les CPh. La biotine seule ne possédant pas naturellement de fonction amine aliphatique pouvant

5.2. Validation du principe de biodétection

réagir (*cf* figure 5.1a), une biotine modifiée avec une fonction PolyEthylene Glycol aminé (PEG₂-NH₂) a été utilisée. Sa structure chimique est représentée sur la figure 5.8. De plus, la présence d'un bras PEG présente l'avantage de pouvoir également augmenter la solvatation de la biotine en milieux aqueux ainsi que de servir de bras espaceur entre la biotine et la surface facilitant ainsi l'arrimage du conjugué avidiné pendant la reconnaissance. En effet, du fait de la présence d'un long bras PEG, la biotine devient alors plus mobile à la surface et peut donc se mouvoir pour se lier avec le conjugué. Par ailleurs, l'affinité ne baisse pas de manière significative lorsque la fonction carboxylique de la biotine est utilisée pour lui adjoindre le bras PEG-NH₂.

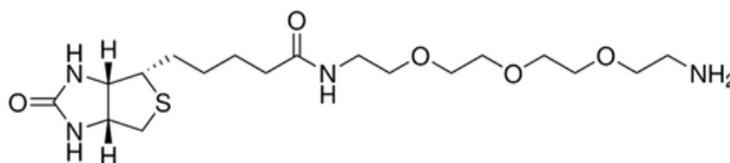


FIGURE 5.8 – Structure chimique de la biotine-PEG₂-NH₂

Procédure de greffage et reconnaissance

La solution de greffage de la biotine a été préparée à une concentration de 1mM. Le milieu de greffage utilisé est le même que pour la cystéamine, c'est à dire une solution d'hydrogénophosphate de sodium 0.2 M dont le pH a été ajusté à 10.2. L'échantillon est d'abord immergé dans la solution de greffage pendant 2 heures puis rincé au moins 5 fois à l'eau ultrapure. Afin d'éviter l'adhésion non-spécifique des molécules de streptavidine à la surface du diamant, il est essentiel de saturer la surface. De la BSA (pour Bovine Serum Albumine) est donc utilisée à cet effet. L'échantillon est alors plongé 30 minutes dans une solution de BSA à 10 mg/mL dans du tampon phosphate salin (ou PBS pour Phosphate Buffered Saline), puis rincé abondamment au PBS plusieurs fois. Finalement, celui-ci est mis en contact dans 40 μ L de solution commerciale de streptavidine-Au diluée dans du PBS (concentration en Au $> 10^{16}$ particules/mL, soit une concentration équivalente en streptavidine de 1 mg/mL si l'on considère que toutes les streptavidine sont reliées à une Au-NP). L'échantillon reste une nuit dans cette solution, puis est rincé plusieurs fois au PBS, et à l'eau DI, et enfin séché à l'azote juste avant caractérisation au MEB.

Caractérisation MEB

La figure 5.9 présente des images MEB de différentes zones de la plateforme à cristal photonique en diamant dont la surface a été fonctionnalisée par la biotine, après l'étape de biorecognition par la streptavidine-Au. Les Au-NP sont clairement

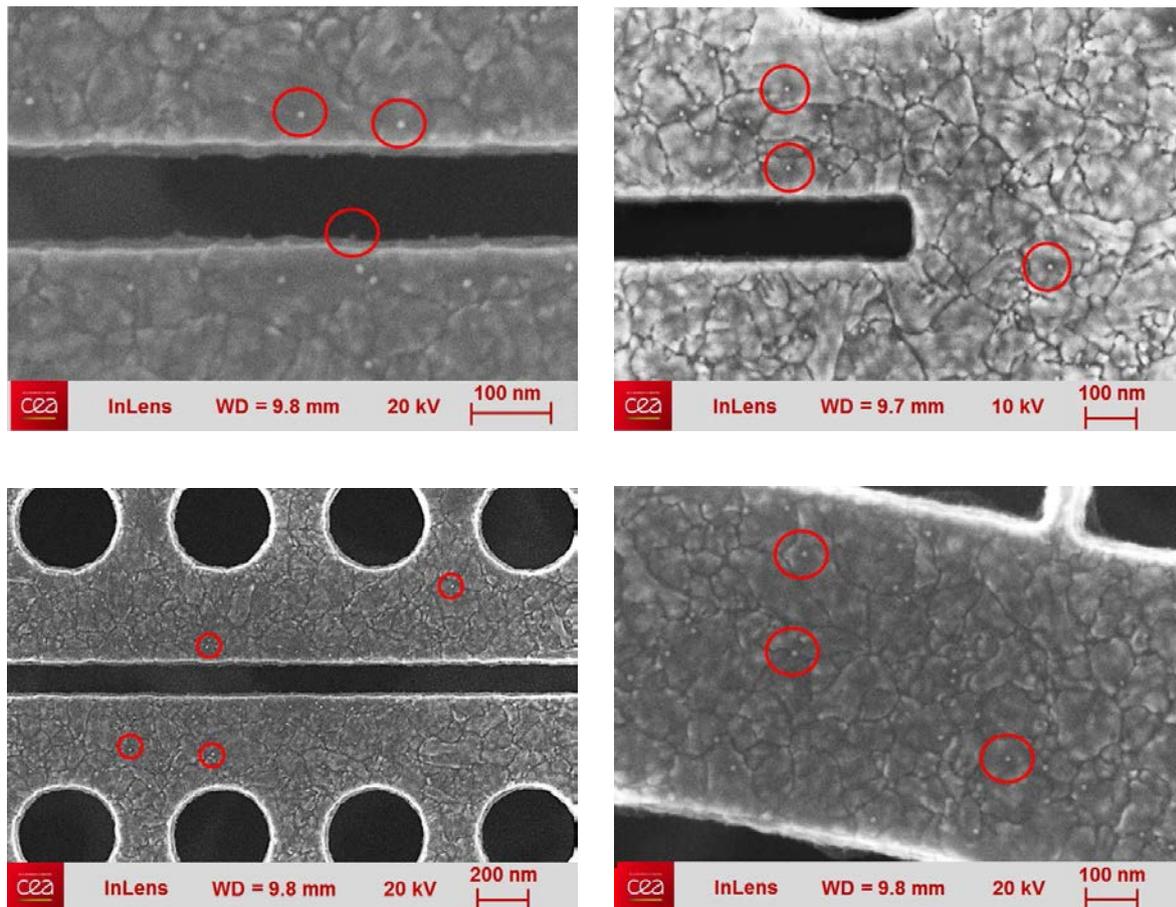


FIGURE 5.9 – Images MEB d'un cristal photonique à fente en diamant biotinylé après reconnaissance par des molécules de streptavidine-Au. Les billes d'or, représentées par les points blanc d'un diamètre de 10 nm, sont visibles sur la surface et aussi à l'intérieur de la fente. Certaines d'entre elles sont entourées en rouge pour plus de visibilité.

visibles à la surface, mais surtout à l'intérieur de la fente, comme l'illustrent les deux images du haut. Ainsi, même pour des objets biologiques de plus grandes tailles, les conditions opératoires du greffage permettent de conclure que la fonctionnalisation a bien lieu là où l'interaction avec le champ est maximale.

En revanche, nous pouvons constater que la densité d'Au-NP est bien inférieure à celle observée dans le cas de la cystéamine. L'estimation statistique du nombre de Au-NP indique que la densité de surface est moindre d'un ordre de grandeur plus bas que pour la cystéamine, c'est-à-dire 10^{10} Au-NP/cm², soit un facteur 100 de différence par rapport à la quantité maximale de Au-NP qu'il est possible d'immobiliser.

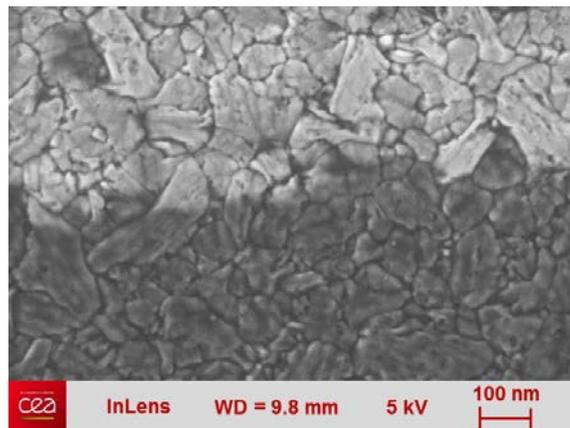
Comme pour la cystéamine, plusieurs raisons peuvent expliquer la différence observée. Premièrement, des études ont montré l'influence de la fonction et de la longueur de chaîne de la molécule greffée sur la densité de NP attachées [304]. La nature de la molécule sonde, ici la biotine, joue un rôle important sur la quantité d'espèces greffées

5.2. Validation du principe de biodétection

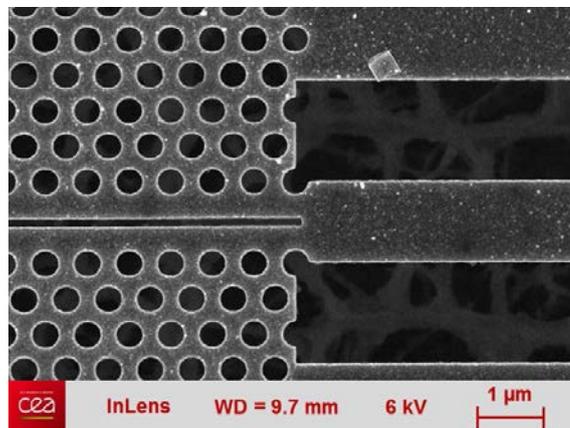
à la surface. L'encombrement stérique de la biotine-PEG₂-NH₂ est bien plus important que celui de la cystéamine : le bras intermédiaire PEG empêche la formation d'une monocouche compacte organisée. Nous pouvons ainsi supposer que la quantité de biotine immobilisée à la surface est de ce fait inférieure à celle de la cystéamine. Deuxièmement, étant donné que les Au-NP représentent une énorme charge pour la streptavidine, la diffusion dans la solution et donc la reconnaissance est probablement beaucoup plus longue que dans le cas d'une streptavidine classique. Il est ainsi peu probable que toutes les molécules de streptavidine-Au présentes en solution puissent se coupler avec une molécule de biotine en surface du diamant pour le temps de greffage correspondant. D'autre part, il est possible que l'étape de séchage engendre la dénaturation de la protéine, ou encore le décrochage d'une partie des Au-NP comme dans le cas de la cystéamine. Par ailleurs, il est aussi possible que les protéines de la solution commerciale ne possèdent pas toutes une Au-NP en fin de chaîne. La streptavidine peut aussi se trouver fortement adsorbée à la surface des Au-NP et diminue ainsi le nombre de sites de reconnaissance disponibles pour la biotine. Enfin, la saturation de la surface par la BSA ne contribue pas à améliorer la reconnaissance de la streptavidine, dont l'accessibilité des sites est déjà fortement réduite par les Au-NP.

La faible densité de Au-NP observée est donc cohérente avec les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons travaillé. Ici la présence des Au-NP ne permet pas de conclure quant à l'efficacité de la reconnaissance de la streptavidine à la surface du CPh en diamant mais suffit pour affirmer que les parois de la fente sont bien fonctionnalisées.

En parallèle, nous avons cherché à vérifier l'homogénéité du greffage de la biotine à la surface du diamant. Pour cela, il est possible de réaliser une simple caractérisation au MEB, sans forcément passer par l'utilisation des Au-NP. Bien que les épaisseurs mises en jeu lors de la fonctionnalisation ne soient seulement que de quelques nanomètres, il est possible d'observer, avec une faible tension d'accélération des électrons incidents (5 kV), une légère différence de contraste entre les zones fonctionnalisées, plus sombres, et les zones non fonctionnalisées. Cette diminution des électrons secondaires émis par le substrat de diamant au travers de la couche peut être expliquée par le fait que ceux-ci sont ralentis par la couche désorganisée. Ainsi, le détecteur récolte moins d'électrons et donc l'image est plus sombre.



(a)



(b)

FIGURE 5.10 – Images MEB de la surface d'une couche de diamant lissée après greffage de la biotine et reconnaissance par la streptavidine. (a) Zoom sur une partie greffée de façon non homogène. La zone en gris foncé représente la partie correctement greffée, en contraste avec la zone non greffée en gris clair (b) Greffage homogène d'une cavité à CPh : aucune zone blanche n'est visible.

Ainsi, à l'instar de plusieurs groupes ayant utilisé cette méthode pour valider l'homogénéisation des greffages [305, 306], le greffage de la biotine a été observé au MEB après reconnaissance avec la streptavidine-Au. La figure 5.10a présente l'observation d'une partie qui a été correctement greffée, en gris foncé, et d'une partie non greffée, apparaissant en gris clair. Dans les conditions de greffage précédemment présentées, aucune zone non fonctionnalisée n'est apparue pour un échantillon de $500 \mu\text{m} \times 2.5 \text{ cm}$, ce qui valide ainsi, ajouté aux précédents résultats obtenus avec les Au-NP, que le protocole de greffage permet de greffer de façon homogène la surface et les motifs (*cf* figure 5.10b). L'étude du modèle biotine/avidine peut ainsi être envisagée par une caractérisation optique en transmission.

5.2.3 Preuve de concept : application à la détection de streptavidine

Le modèle de fonctionnalisation des CPh étant validé, il s'agit maintenant d'établir la preuve de concept quant à l'utilisation des cristaux photoniques en diamant pour les systèmes optiques de détection biomoléculaire. Pour cela, toujours sur le même modèle biologique de la biotine/streptavidine, une première caractérisation optique des CPh fonctionnalisés a été réalisée.

Détection dans l'air

Lorsque l'on travaille avec des espèces d'origine biologique, il est plus adapté de travailler en milieu liquide afin d'éviter les étapes de séchage qui peuvent dénaturer les protéines. Cependant, la caractérisation de CPh fonctionnant dans l'eau est plus complexe. Etant donné que jusqu'ici nous nous sommes intéressés aux performances des CPh en phase gaz, il est plus pertinent de commencer par présenter les mesures réalisées dans l'air.

Nous devons nous assurer dans un premier temps de la faisabilité d'une détection d'espèces biologiques par les CPh en diamant et qu'une réponse peut être mesurée. Pour cela, plusieurs CPh d'un même échantillon ont été caractérisés optiquement aux différentes étapes de la procédure, c'est à dire, dans leur état initial en sortie de fabrication, puis une fois fonctionnalisés par la biotine, et enfin après reconnaissance par la streptavidine. Au total, plus d'une dizaine de CPh a été caractérisée. Ils sont définis par un facteur de qualité moyen de 2800 pour une longueur d'onde de résonance autour de 1600 nm.

La figure 5.11a présente un exemple de spectre en transmission d'un des CPh de l'échantillon ayant servi à l'étude dont la surface n'a encore subi aucune modification chimique. Il est caractérisé par un facteur de qualité de 2200 pour une longueur d'onde de résonance à 1604.5 nm. Le greffage de la biotine sur l'échantillon a ensuite été réalisé selon le même protocole présenté précédemment à un détail près. Usuellement, la caractérisation en transmission est réalisée sur des supports optiques sur lesquels les CPh sont collés à l'aide d'une résine dont la température de fusion est de 70°C. A cette température, la biotine peut être dénaturée et ainsi diminuer ses propriétés de reconnaissance avec la streptavidine. Par conséquent, pour cette expérience, les CPh ont d'abord été collés sur leur support optique juste après hydrogénation, et la procédure de greffage de la biotine a été appliquée. Pour l'étape de reconnaissance, une solution de streptavidine à une concentration de 100 µg/mL été utilisée : dans le cas des études de détection, il s'agit très souvent de la concentration maximale étudiée.

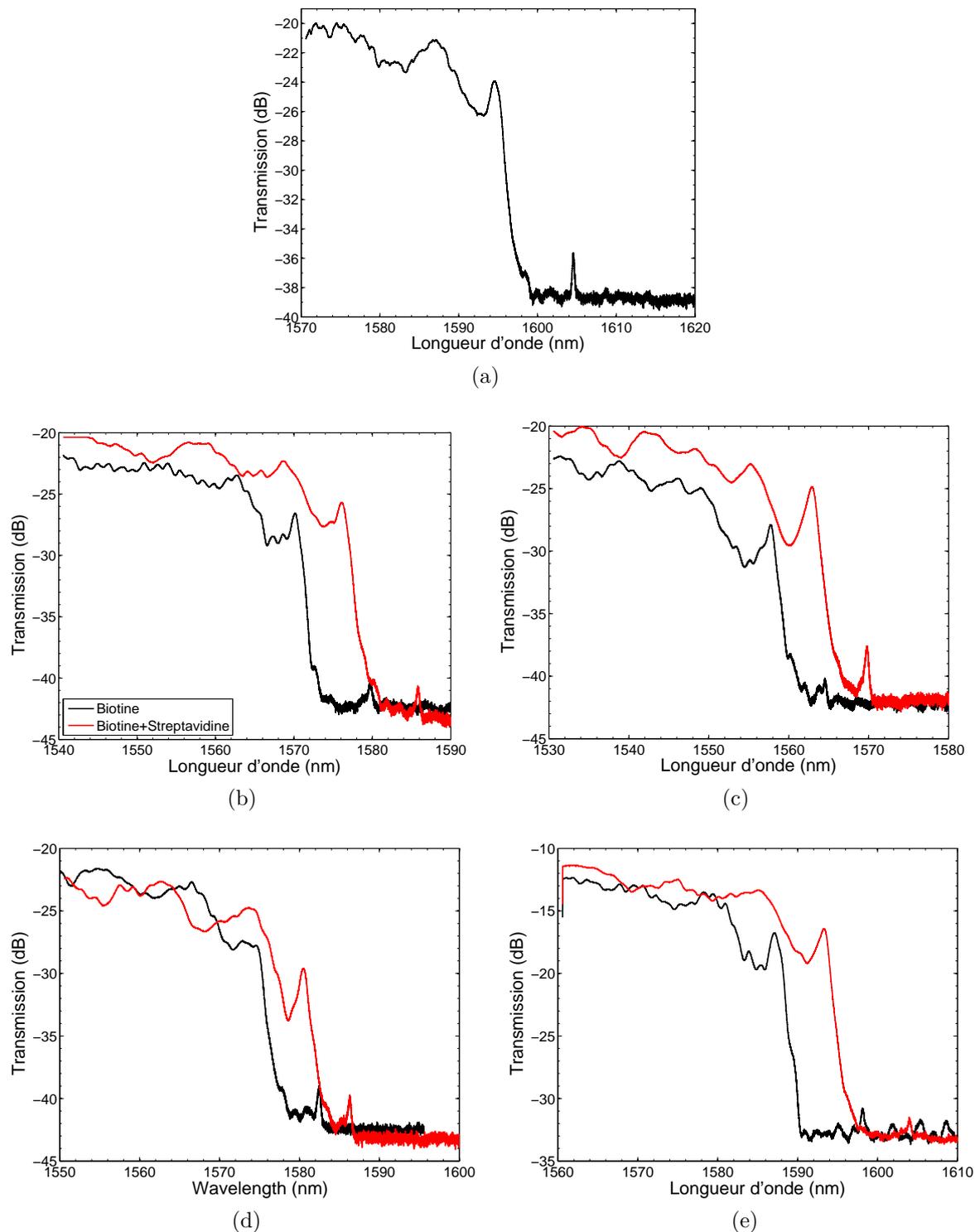


FIGURE 5.11 – (a et b) Spectres en transmission de cristaux photoniques ayant une période a de 620 nm, une fente l de 80 nm, pour un décalage central d de 21 nm et une barrière de 9 trous. (a) Spectre enregistré lorsque le CPh est dans son état initial en sortie de fabrication, avant fonctionnalisation. (b) Spectre enregistré après greffage de la biotine en surface (noir) puis après reconnaissance avec la streptavidine (rouge). (c), (d) et (e) Spectres en transmission après fonctionnalisation par la biotine et après reconnaissance par la streptavidine de plusieurs autres cavités. Un décalage de plus de 5 nm en moyenne est observé en moyenne sur les spectres mesurés.

5.3. Vers la détection de protéines en milieu liquide

Les spectres en transmission de la même cavité après fonctionnalisation par une monocouche de biotine, puis après reconnaissance, sont présentés sur la figure 5.11*b*. Le facteur de qualité mesuré est d'un peu moins de 800, pour une longueur d'onde de résonance de 1579.7 nm. Comme mentionné précédemment, lors du greffage de la biotine à la surface du diamant hydrogéné, seul un atome de carbone sur 10 est lié. On peut donc supposer que le phénomène de conductivité de surface reste présent, même si celui-ci est réduit. L'effet de la couche conductrice de surface présenté au chapitre précédent peut ainsi expliquer la diminution du facteur de qualité. Par ailleurs, il est également possible que ces molécules absorbent un peu à cette longueur d'onde. La diminution de la longueur d'onde de résonance entre celle du CPh en sortie de fabrication et celle du CPh après greffage de la biotine est liée quant à elle à une légère gravure pendant le plasma hydrogène.

Un décalage en longueur d'onde après reconnaissance moyen de 5.2 nm a été mesuré sur l'ensemble des CPh en diamant à fente testés, soit une dizaine en tout, pour un écart-type de 0.6 nm (*cf* figure 5.11*c,d,e*). Ces résultats montrent bien que la streptavidine a été adsorbée spécifiquement de façon homogène sur les différentes cavités et constituent une première preuve de concept quant à la détection complexe d'espèces biologiques sur CPh en diamant.

A ce stade, il n'est cependant pas pertinent de comparer ces résultats avec la littérature étant donné qu'aucune étude quantitative ne peut être réalisée. D'une part, il faudrait pouvoir évaluer la réponse d'un cristal photonique pour toute une gamme de concentrations, et d'autre part, les exemples relevés dans la littérature concernent tous des mesures effectuées en milieu liquide, c'est à dire dans des conditions réelles d'évaluation où les protéines ne risquent pas d'être dénaturées. C'est d'ailleurs pour cette raison que le banc de caractérisation avec la cellule fluide a initialement été développé.

5.3 Vers la détection de protéines en milieu liquide

Nous avons pu vérifier que le greffage de la biotine sur les CPh en diamant est possible et efficace à l'intérieur de la fente, et que ceux-ci sont sensibles à une reconnaissance biologique spécifique de surface dans l'air. Il est donc maintenant intéressant d'aborder l'étude et la caractérisation de cristaux photoniques fonctionnant dans l'eau, ou dans un milieu dont l'indice optique est proche de celui de l'eau. Il s'agit alors d'évaluer les performances optiques que nous pouvons espérer pour les cavités à CP à fente en diamant pour ensuite pouvoir envisager leur utilisation pour des mesures de biodétection.

5.3.1 Cristaux photoniques dans l'eau

5.3.1.1 Détermination des performances par simulation

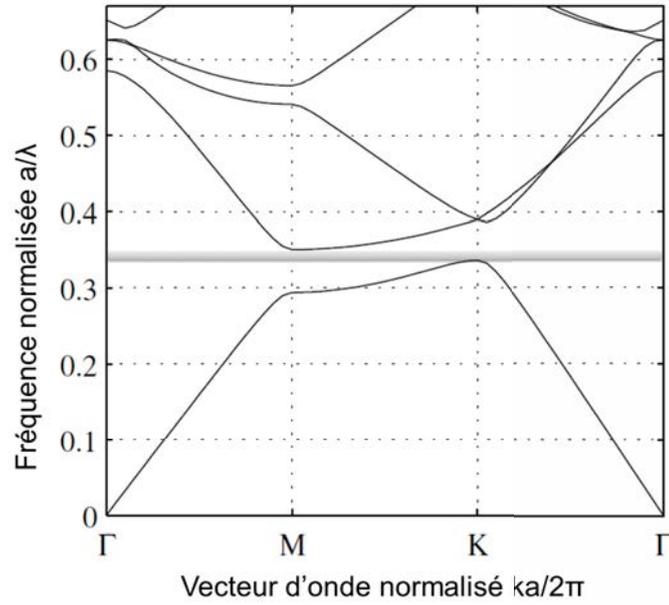
Lorsque le milieu d'analyse passe de l'air à un liquide dont l'indice de réfraction est proche de celui de l'eau, la propagation des modes de lumière dans le CPh se trouve fortement perturbée. Les cavités qui ont été développées précédemment ne sont alors plus adaptées. En effet, l'indice de réfraction du diamant étant plus faible que celui du silicium, la bande interdite qui en résulte est plus étroite. Dans la mesure où leur fonctionnement est basé sur l'existence d'une bande interdite suffisamment large, il s'agit de vérifier que celle-ci subsiste lorsque le CPh est immergé dans l'eau.

La figure 5.12 présente le résultat d'une simulation de la structure de bande pour la polarisation TE d'un cristal photonique 2D lorsque le milieu environnant est l'eau. Nous pouvons constater qu'une bande interdite existe toujours pour les modes TE, bien que celle-ci soit beaucoup plus faible que dans l'air. Dès lors, nous pouvons penser que la réalisation de cavités à fort facteur de qualité et de faible volume modal peut s'avérer compliquée pour ce dessin de cavité. Toutefois, l'optimisation de certains paramètres peut aider à élargir cette bande interdite, comme une augmentation du r/a par exemple.

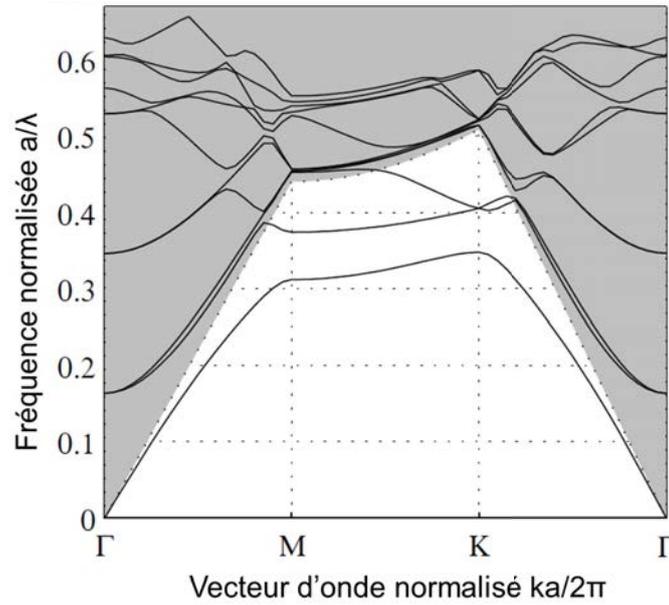
L'indice de l'eau étant plus élevé que celui de l'air, la fréquence de résonance est donc fortement décalée vers les plus grandes longueurs d'onde. Ainsi, il s'agit de recentrer la fréquence de la résonance dans la gamme 1500 - 1685 nm en diminuant la période a par exemple. Des simulations FDTD ont alors été réalisées à partir des paramètres des cavités Kuramochi à fente fonctionnant dans l'air mais pour des périodes plus faibles, soit 600 nm en moyenne au lieu de 630 nm.

Les figures 5.13a et b représentent respectivement l'évolution du facteur de qualité de la cavité en fonction du décalage central des trous pour différents rayons normalisés, pour une fente de largeur 50 nm et 100 nm. L'absorption de l'eau n'a pas été prise en compte dans le résultat de ces simulations. Nous pouvons constater que des facteurs Q de plus de 350000 peuvent être obtenus, soit seulement 3 fois moins que des cavités similaires dans l'air. Bien entendu, comme pour les CPh dans l'air, ces résultats correspondent aux limites hautes qu'il est possible d'atteindre théoriquement dans du diamant monocristallin. Les valeurs attendues sont plus faibles. Cependant, notons que ces valeurs restent encore supérieures à celles qu'il est possible d'atteindre dans l'air avec d'autres dessins de cavité. Ces résultats confirment ainsi la robustesse de la géométrie employée.

En pratique, une série de paramètres (*cf* tableau 5.1) a également été balayée pour la fabrication des CPh afin d'obtenir des cavités présentant le meilleur facteur de



(a)



(b)

FIGURE 5.12 – Diagrammes de bande d'un cristal photonique diamant bidimensionnel constitué d'un réseau de trous de taille infinie dans une matrice de diamant immergée dans l'eau. Le diamètre des trous vaut $0.3a$. (a) Calcul au moyen d'une décomposition en ondes planes bi-dimensionnelle (indice effectif de 2,08). La zone grisée représente la bande interdite du CPh (b) Calcul au moyen d'une décomposition en ondes planes tri-dimensionnelle. Le cône de lumière est représenté en gris.

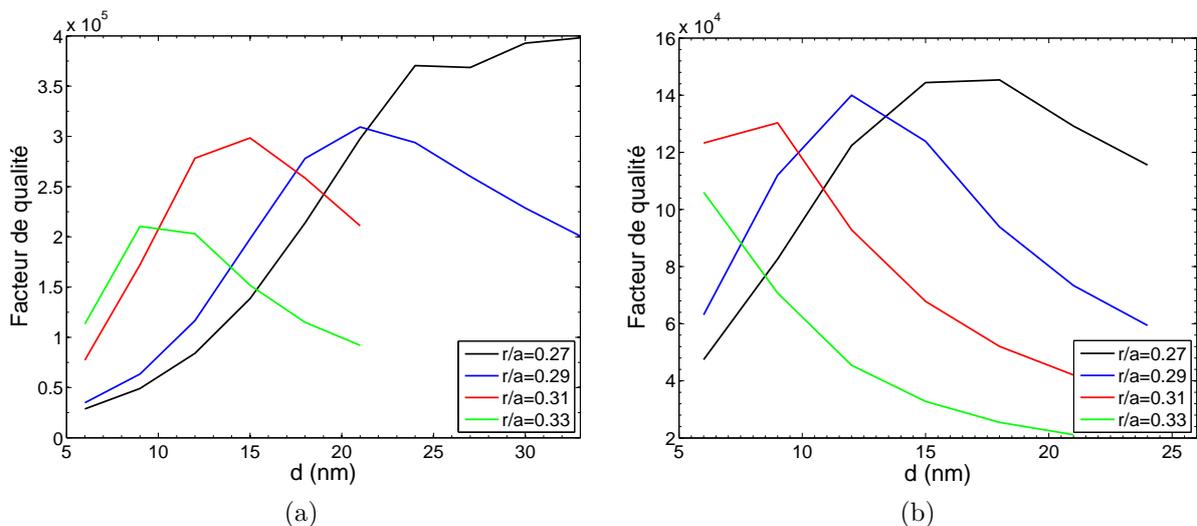


FIGURE 5.13 – Simulations des facteurs de qualité dans l'eau ($n = 1.33$) en fonction du décalage des trous pour des cavités de type Kuramochi à fente pour un guide $W1.15$ et une période $a = 590$ nm pour différents rayons normalisés r/a . (a) largeur de fente de 50 nm (b) largeur de fente de 100 nm.

Paramètres	Unité	Plage de valeurs utilisées
épaisseur de la membrane	nm	340 - 360
largeur de fente l	nm	50 - 100
période a	nm	590 - 610
décalage des trous d	nm	6 - 33
rayon des trous $\frac{r}{a}$	-	0.285 - 0.305
largeur de guide W	$a\sqrt{3}$	1.15
longueur de barrière	nombre de trous	8 - 10

TABLE 5.1 – Jeu de paramètres utilisés pour la conception de cavités Kuramochi à fente fonctionnant dans l'eau

qualité possible.

5.3.1.2 Caractérisation en transmission

Après fabrication, quelques CPh ont été caractérisés dans la cellule milli-fluidique remplie d'eau. Le spectre en transmission d'une cavité ayant une période $a = 600$ nm et une largeur de tranchee $l = 100$ nm est présenté figure 5.14.

Le cristal photonique agit comme un guide d'onde pour des longueurs d'onde inférieures à 1650 nm (ici, le signal est saturé). En deçà de 1590 nm, la transmission diminue. Cette gamme de longueurs d'onde coïncide avec une bande d'absorption de l'eau autour de 1.5 μm , comme il est possible de le voir sur le spectre présenté figure

5.3. Vers la détection de protéines en milieu liquide

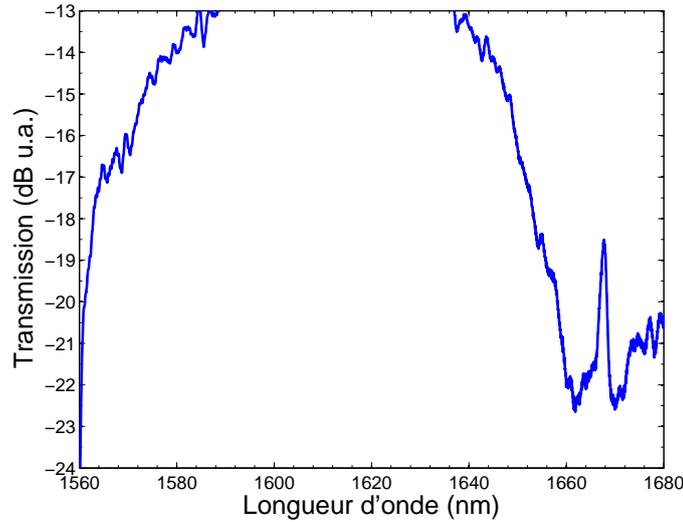


FIGURE 5.14 – Spectre en transmission dans l'eau d'une cavité à cristaux photoniques à fente en diamant ayant un facteur de qualité de 1200. Le signal entre 1590 et 1640 nm est ici saturé et non représenté.

5.15. L'absorption est estimée à 35 dB/cm à 1.55 μm . La bande interdite TE du cristal photonique en diamant est étroite et visible pour des longueurs d'ondes à partir de 1660 nm. Au-delà de 1675 nm, la transmission commence à réaugmenter. La résonance de la cavité correspond au pic de transmission à la longueur d'onde 1668 nm et un facteur de qualité de 1200 est mesuré pour cette structure, parmi les meilleurs mesurés.

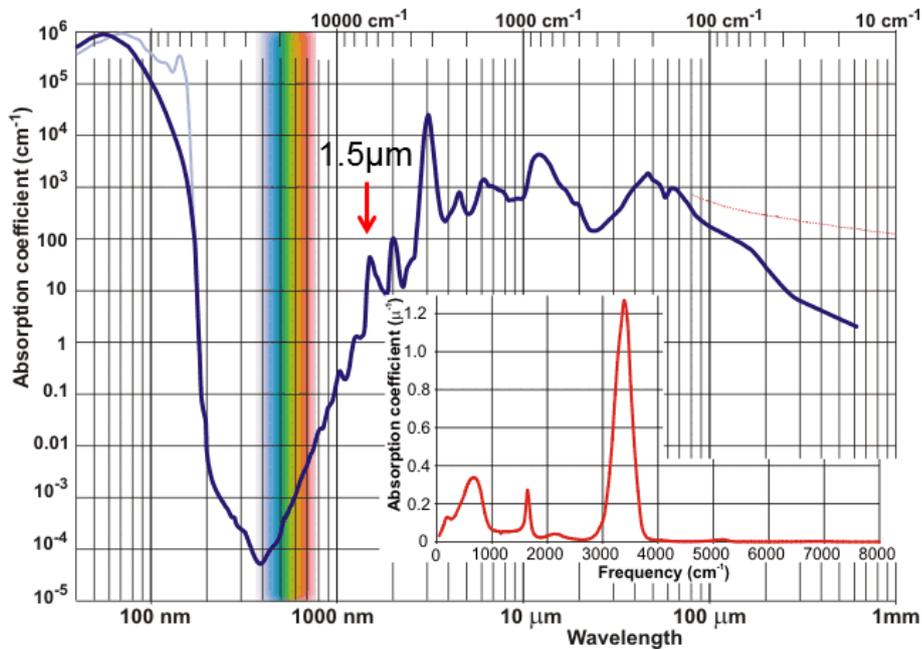


FIGURE 5.15 – Spectre d'absorption de l'eau de l'UV au lointain IR [307]

Comme dans l'air, il existe une différence de plusieurs ordres de grandeurs entre

les facteurs de qualité théoriques calculés à partir des simulations réalisées et les facteurs de qualités expérimentaux. Cette valeur est ici seulement 5 fois plus faible que pour une caractérisation dans l'air. En comparaison, les CPh en silicium présentent des valeurs jusqu'à 10 fois plus faibles dans l'eau que dans l'air [25, 50]. Toutefois, ce résultat est attendu du fait que dans le cas du diamant l'on parle de facteurs de qualité plus faibles.

Dans la mesure où $\frac{1}{Q_{total}} = \frac{1}{Q_{cavité}} + \frac{1}{Q_{absorption}}$, l'absorption de l'eau prédomine et limite ici l'obtention de valeurs supérieures à celles obtenues dans la littérature ($Q_{total} = 5000$ dans le cas du silicium). En effet, en supposant que le champ soit complètement localisé dans l'eau, alors $Q_{absorption} = \frac{2\pi n}{\alpha\lambda} = 6700$, où α représente l'absorption de l'eau ($\alpha = 8 \text{ cm}^{-1}$) et n l'indice de l'eau ($n_{eau}=1.33$).

5.3.2 Premiers tests de détection en temps réel en milieu liquide

A la fin de ces travaux de thèse, l'occasion s'est présentée de réaliser des premiers essais *in situ* de biodétection de streptavidine dans la CmF. Les résultats présentés ici sont les tous premiers qui ont été réalisés après la fabrication des CPh destinés à fonctionner dans l'eau et visent à déterminer leurs capacités comme biodétecteurs, mais aussi définir les points limitant l'obtention de meilleurs performances. Ces résultats constituent une première et une bonne base sur laquelle s'appuyer pour la suite du développement.

Un échantillon de $2.5 \text{ cm} \times 500 \text{ }\mu\text{m}$ contenant plusieurs dizaines de CPh à fente a été fonctionnalisé par la biotine-PEG₂-NH₂ selon le même protocole de greffage présenté au paragraphe 5.2.2.3. Celui-ci a ensuite été introduit dans la CmF, puis celle-ci a été remplie par du PBS. Malgré les précédentes caractérisation déjà réalisées dans l'eau, il se trouve qu'aucun spectre pleinement exploitable n'a pu être obtenu de nouveau sur cet échantillon. En effet, le spectre de celui-ci présente une oscillation de type Fabry-Perot, comme représenté figure 5.16a, rendant difficile l'obtention d'un signal non bruité permettant de distinguer la résonance des autres pics. L'origine de ce signal reste encore inexplicée, celle-ci pouvant hypothétiquement être due aux parois déformées de la CmF, à la solution de PBS ou encore peut-être à tout effet lié au greffage de la biotine. Cependant, la raison la plus probable serait liée à l'échantillon, soit un défaut de fabrication, soit une détérioration des tapers ou des nanopoutrelles lors du greffage ou de sa mise en place dans la CmF.

Le spectre a donc été filtré en supprimant la fréquence de l'oscillation correspondante, celle-ci ayant été déterminée à partir de la transformée de Fourier du signal. Le

5.3. Vers la détection de protéines en milieu liquide

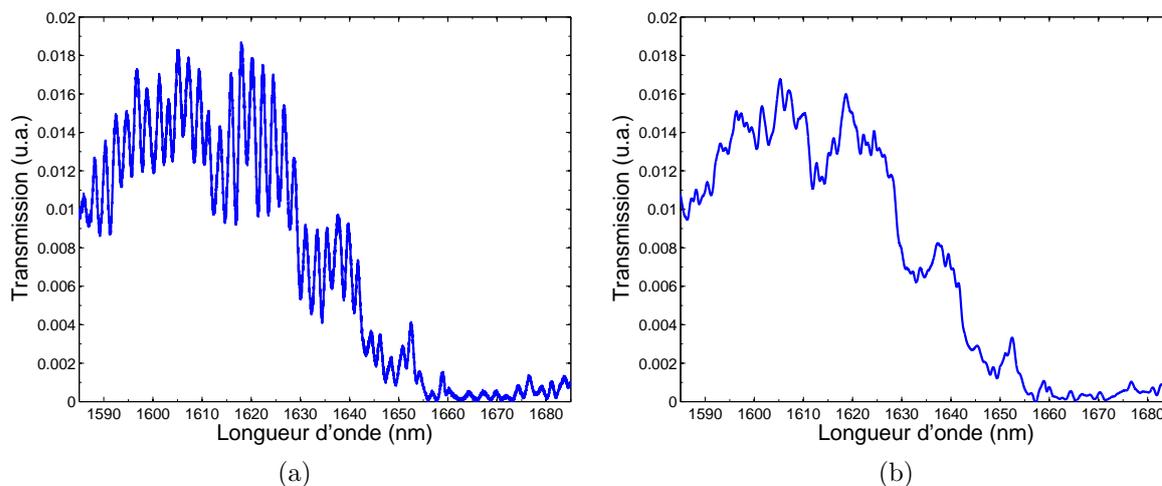


FIGURE 5.16 – Spectres du CPh fonctionnalisé par la biotine utilisé pour la détection de streptavidine en milieu liquide (a) Spectre brut (b) Spectre filtré

spectre filtré est présenté figure 5.16b. L'identification d'un mode de résonance de la cavité de manière non ambiguë ne peut toujours pas se faire. Dès lors, faute d'avoir une résonance visible, l'un des pics dans la coupure de bande interdite (correspondant à un des modes du guide dont la vitesse de groupe est lente et donc où l'interaction est encore assez importante) a donc été utilisé comme référence pour le suivi du décalage en longueur d'onde. Il a été vérifié que des résultats similaires à ceux présentés ici sont obtenus à partir de différents pics proches de la bande interdite, afin d'être certain que les décalages mesurés sont bien liés à une reconnaissance biologique et pas davantage au bruit de mesure qui perturbe déjà le signal.

La première étape du protocole de détection consiste à introduire une solution de BSA à l'aide d'une seringue de façon à remplir toute la CmF, et ce dans le but de venir saturer les sites non greffés par la biotine à la surface du diamant pour éviter toute interaction non spécifique. La CmF est ensuite vidée puis rincée pendant 10 minutes au PBS. La seconde étape consiste à injecter successivement différentes solutions de concentrations massiques croissantes de streptavidine diluée dans le PBS, en commençant par la concentration la plus faible. Des solutions de concentrations allant de 1 ng/mL jusqu'à 100 $\mu\text{g/mL}$ ont été utilisées. Pour chaque concentration, le spectre de la cavité est enregistré toutes les minutes pendant 30 minutes avant que la solution suivante ne soit injectée.

5.3.2.1 Analyse des données

La figure 5.17 présente les valeurs moyennes de la position de la longueur d'onde du pic suivi sur les différents spectres relevés pour chaque concentration après 30 mi-

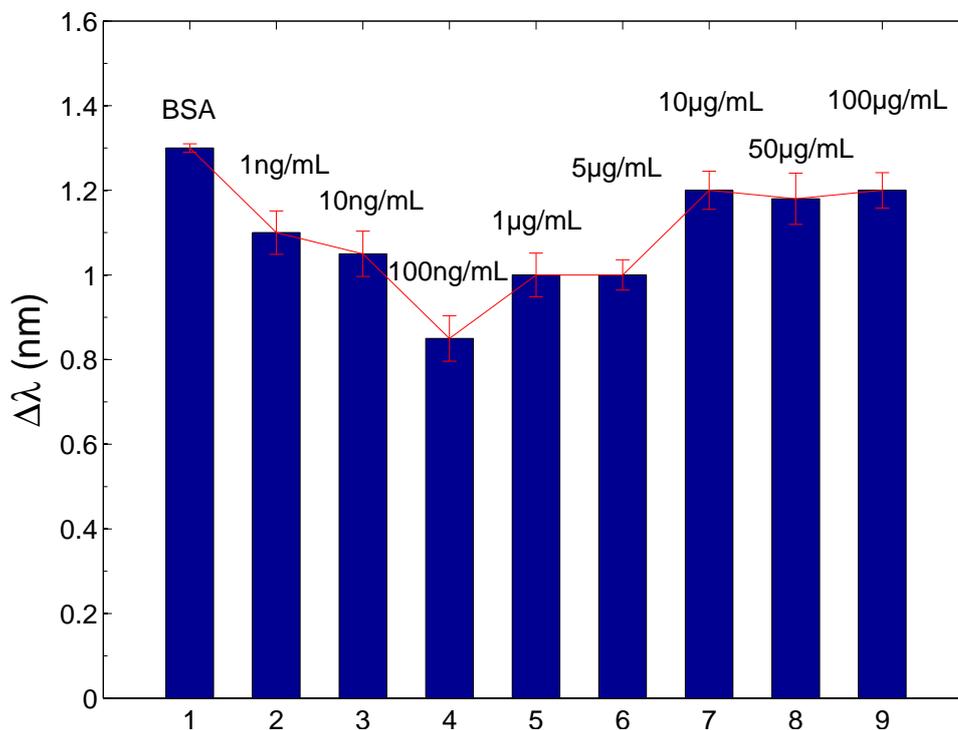


FIGURE 5.17 – Évolution du décalage en longueur d'onde du maximum d'un pic proche de la coupure de bande interdite du CPh utilisé pour la détection de différentes concentrations de streptavidine après saturation par la BSA. La référence correspond à la position du pic du CPh fonctionnalisé par la biotine avant l'étape de saturation par la BSA.

nutes d'observation.

Après l'ajout de la solution de BSA, nous pouvons constater un décalage de plus de 1 nm vers les plus grandes longueurs d'onde, ce qui atteste bien que la BSA vient saturer la surface du CPh. Après l'étape de BSA, la position du pic se décale vers les plus courtes longueurs d'ondes jusqu'à l'injection de la solution de streptavidine à 100 ng/mL. A partir de 1 μg/mL, un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde est de nouveau observé progressivement.

Dans la mesure où l'indice de réfraction de la streptavidine est supérieur à celui du PBS ($n_{\text{strep}} = 1.4$ vs $n_{\text{PBS}} = 1.35$), deux cas de figure se présentent lors de l'ajout des solutions de streptavidine :

- aucun décalage en longueur d'onde : la concentration en streptavidine est trop faible pour être détectée et le CPh ne « voit pas » ce qu'il y a, ni à la surface, ni en solution ; la limite de détection n'est pas atteinte.
- un décalage positif en longueur d'onde à partir du moment où la limite de détection est atteinte

5.3. Vers la détection de protéines en milieu liquide

Dès lors, le résultat du décalage en longueur d'onde des trois premières concentrations ne peut s'expliquer ainsi. Une hypothèse serait que la diminution de la position de la résonance soit liée au fait que la surface n'ait pas été correctement rincée et que toute la BSA non adsorbée n'ait pas été éliminée par les rinçages effectués immédiatement après. Les concentrations telles que 1 ng/mL et 10 ng/mL pouvant être assimilées à du PBS pur, elles agissent comme des rinçages supplémentaires à la surface du CPh. On peut en effet supposer que la quantité de streptavidine injectée (nous le verrons un peu plus loin, cela correspond tout juste au nombre de molécules nécessaire pour la reconnaissance d'une monocouche de streptavidine) ne suffit pas à contrecarrer l'effet de la désorption de la BSA, d'autant plus qu'une absorption de la streptavidine sur les parois de la CmF peut certainement aussi avoir lieu.

Cependant, à partir de 1 $\mu\text{g/mL}$, le pic se décale bien vers les plus grandes longueurs d'onde. La concentration à partir de laquelle la mesure peut être réellement attribuée à une biorecognition, et définissant ainsi la limite de détection du système pour ce lot de mesures, est 10 $\mu\text{g/mL}$. En effet, les mesures correspondant aux concentrations de 1 et 5 $\mu\text{g/mL}$ présentent un bruit de mesure du même ordre de grandeur que la mesure elle-même et ne sont donc pas fiables. Ainsi, en tenant compte des limitations décrites précédemment, nous retiendrons cette limite de détection de notre système.

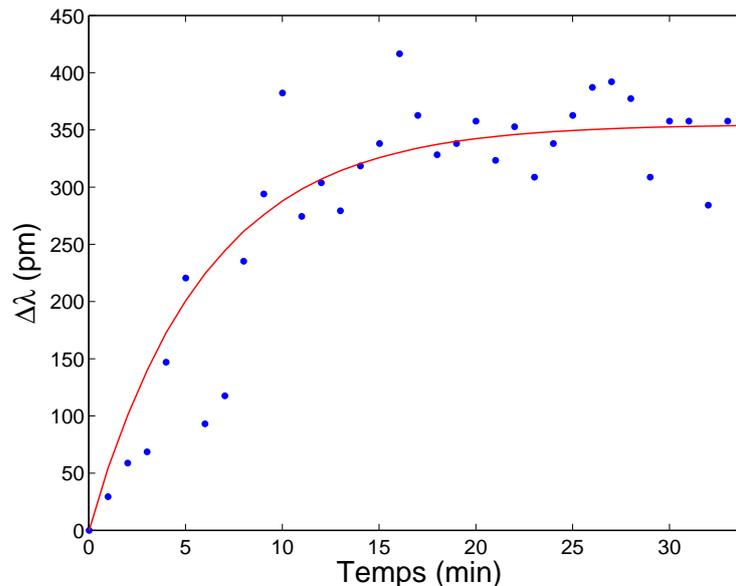


FIGURE 5.18 – Test de détection de streptavidine à une concentration de 10 $\mu\text{g/mL}$ - Suivi en temps réel de la position d'un pic près de la fréquence de coupure. La référence est prise par rapport à la dernière valeur de la fréquence enregistrée après injection de la concentration précédente, c'est à dire 5 $\mu\text{g/mL}$.

Chapitre 5. Application à la biodétection en phase liquide et perspectives de développement aux longueurs d'onde du visible

Les résultats présentés sur la figure 5.18 montrent la réponse en fonction du temps, de type exponentielle inversée, du CPh analysé à la solution de streptavidine ayant une concentration de 10 $\mu\text{g/mL}$. Cette réponse est limitée par la diffusion, et une durée de 30 minutes suffit pour atteindre la saturation. La reconnaissance de la streptavidine par la biotine conduit à une réponse optique correspondant à un décalage en longueur d'onde moyen de 350 pm.

5.3.2.2 Discussion

De ces résultats expérimentaux, la réponse du système peut être analysée pour démontrer que le CPh présente une grande sensibilité spatiale de surface, et non de volume, qui s'atténue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface diamant/milieu analytique, là où a lieu le changement d'indice de réfraction maximal. En supposant que le CPh possède la même sensibilité dans le volume qu'à la surface, estimée expérimentalement à 350 nm/RIU au chapitre précédent, alors dans ce cas la réponse optique devrait être identique, que les molécules soient liées aux sites de reconnaissance ou soient libres juste au dessus dans le milieu analytique. D'après les mesures, le décalage en longueur d'onde observé de 350 pm correspondrait à une variation d'indice $\Delta n = 0.001$ en supposant que la sensibilité reste de l'ordre de 350 nm/RIU comme dans le cas de l'air. Or, l'indice de réfraction d'une solution est fonction de sa concentration en protéine, tel que [308] :

$$n_{tot} = n_{PBS} + \frac{dn}{dc} c_{strep} \quad (5.1)$$

avec $n_{PBS} = 1.35$, et où $\frac{dn}{dc}$ et c_{strep} représentent respectivement l'incrément d'indice de réfraction et la concentration massique de la streptavidine. Pour un grand nombre de protéines, $\frac{dn}{dc}$ vaut environ 0.183 mL/g [309]. Ce ratio décrit la variation de l'indice de réfraction d'une solution par rapport au solvant en fonction de sa concentration en protéines.

Ainsi, la variation d'indice de 0.001 serait équivalente à une solution de concentration en streptavidine de 5 mg/mL, soit 500 fois plus que la concentration réelle utilisée de 10 $\mu\text{g/mL}$. Inversement, la quantité de streptavidine en solution conduirait à une variation d'indice de l'ordre de 10^{-6} RIU (à partir de l'équation 5.1, l'indice de la solution vaudrait approximativement $n_{tot} = 1.35000092$), une valeur 10 à 100 fois plus faible que la valeur de variation d'indice mesurable, évaluée à plus de 10^{-5} RIU au chapitre précédent. Un effet de surface est donc bien présent, et dès lors l'expression d'une sensibilité en RIU, associée au volume, n'a plus de sens. Le CPh fait bien une distinction entre les protéines adsorbées et celles restant en solution.

5.3. Vers la détection de protéines en milieu liquide

Comparons maintenant les résultats qui ont été obtenus, avec d'autres tirés de la littérature. Une des principales références sur lesquelles ces travaux ont été comparés est celle du groupe Scullion *et al* qui a réalisé la détection de streptavidine avec des cavités similaires à fente mais en silicium [25]. Avec un protocole identique au nôtre, ils ont démontré une limite de détection de 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Par ailleurs, à concentration identique de 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de streptavidine, ils ont mesuré un décalage en longueur d'onde de la résonance de 1.5 nm. Cette valeur est certes 5 fois plus élevée que la nôtre, mais il existe deux autres paramètres dont il faut tenir compte pour pouvoir comparer ce résultat. D'une part, la surface fonctionnalisée disponible de l'échantillon est un paramètre essentiel, car plus celle-ci est petite, plus les chances que les molécules en solution rencontrent un site de reconnaissance proche de la cavité analysée sont grandes. Idéalement le CPh seul devrait être fonctionnalisé, permettant ainsi une détection optimisée. Le montage présenté dans la référence [25] permet d'analyser une surface qui est au moins 4 à 5 fois plus faible ($200\ \mu\text{m} \times < 1.5\ \text{cm}$) que la nôtre ($500\ \mu\text{m} \times 2.5\ \text{cm}$). Les résultats que nous avons présentés paraissent dès lors tout à fait cohérents. D'autre part, le volume de solution mis en contact avec l'échantillon est également un paramètre important. A concentration égale, plus le volume est faible, plus les temps de diffusion sont courts. Scullion *et al* ayant développé un système de microfluidique adapté pour les mesures de détection, il est normal qu'ils obtiennent des limites de détection plus faibles : les volumes sont certes plus faibles, mais le flux du liquide à la surface du CPh permet surtout de favoriser la biorecognition en amenant les espèces plus proches de la surface.

L'importance de ces paramètres est également justifiée par les résultats démontrés par Yang *et al* ayant utilisé un échantillon possédant des cavités à CPh type « quadrabeam 1D » isolées [310]. Grâce à leur système microfluidique, une surface de seulement $2\ \text{mm} \times 100\ \mu\text{m}$ peut être mise en contact avec la solution analytique. Par ailleurs, s'agissant d'une cavité de silicium isolée sur une membrane de silice, seule la cavité a pu être fonctionnalisée, si bien que la surface fonctionnalisée est de $1\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$. Ce groupe a ainsi démontré une limite de détection record de streptavidine à 10 ag/mL . Pourtant, leurs cavités présentent une sensibilité de 450 nm/RIU et un facteur de qualité de 7000, des valeurs équivalentes aux nôtres.

A partir de ces observations, la question se pose de savoir s'il est judicieux d'exprimer les limites de détection sous forme de concentration pour comparer les performances des structures photoniques entre elles, puisque cela va fortement dépendre du montage expérimental. En toute logique, il suffirait d'attendre plus longtemps pour qu'une quantité donnée dans une solution de volume plus grand soit détectée pour une même surface sensible. Il est ainsi préférable dans ce cas d'évaluer les masses surfaciques

Chapitre 5. Application à la biodétection en phase liquide et perspectives de développement aux longueurs d'onde du visible

des protéines adsorbées.

La sensibilité de surface peut aussi s'exprimer sous la forme suivante :

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\sigma} \quad (5.2)$$

où $\Delta\lambda$ représente le décalage en longueur d'onde associé à la plus faible concentration détectée, et σ la densité de surface d'une monocouche de la protéine à détecter. La densité de surface peut notamment être estimée à partir de la taille moyenne de la protéine selon l'expression (méthode 1) [60] :

$$\sigma = \frac{MM_{strepta}}{Na \times d^2} \quad (5.3)$$

où $MM_{strepta} = 60000$ Da est la masse moléculaire de la streptavidine, Na le nombre d'Avogadro, et d la taille de la streptavidine, soit 6 nm approximativement.

A partir de cette expression, la densité de surface d'une monocouche de streptavidine est alors estimée à 2.7 ng/mm^2 (soit $0.03 \text{ molécules/nm}^2$), une valeur moyenne en accord avec les résultats donnés dans la littérature pour l'immobilisation d'une monocouche de streptavidine, c'est-à-dire des valeurs autour de 10^{-12} à $10^{-13} \text{ mol/cm}^2$ ($0.006 \text{ molécules/nm}^2$) [311, 312]. Par conséquent, la sensibilité correspondante pour notre CPh est évaluée à $S_{strepta} = 130 \text{ pm/ng/mm}^2$. Dès lors, il est possible d'en déduire une limite de détection dans ces conditions, telle que $LD = \frac{R}{S}$. Pour ce montage expérimental, la résolution est de l'ordre de 100 pm, une valeur sans doute facilement améliorable d'un facteur au moins 10 lorsque l'origine du Fabry-Pérot sera identifiée; ainsi, la limite de détection est évaluée à 760 pg/mm^2 pour les CPh à fente en diamant pour la reconnaissance d'une monocouche de streptavidine.

Afin d'avoir une idée de ce que cela représente, cette valeur est 1 à 2 ordres de grandeur plus élevée que ce qui a pu être démontré sur d'autres structures photoniques destinées à la biodétection, telles que celle obtenue sur des résonateurs en anneaux (28 pg/mm^2) [60], ou des cavités à CPh en silicium 1D (7.5 pg/mm^2) [51] et 2D (0.8 pg/mm^2 , 7.5 pg/mm^2) [296, 25].

Cependant, il faut rester critique sur ces valeurs, car celles-ci sont relatives à la méthode employée pour le calcul de la densité de protéines adsorbées en surface. Scullion *et al*, par exemple, ont évalué la limite de détection de leurs CPh 2D à fente en silicium pour la détection de streptavidine à partir de l'expression suivante (méthode 2) [25] :

5.3. Vers la détection de protéines en milieu liquide

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \sigma_p \alpha_{ex} \frac{2\pi\sqrt{n_m^2 - n_s^2} n_m}{\varepsilon_0 \lambda^2} \frac{S}{n_s^2} \quad (5.4)$$

où α_{ex} représente la polarisabilité de la molécule, n_m l'indice du matériau, n_s l'indice du solvant, $\delta\lambda$ la plus petite variation en longueur d'onde mesurée, S la sensibilité en nm/RIU et ε_0 la permittivité du vide. Ces derniers estiment une densité de surface en streptavidine adsorbée en surface maximale de σ_p de 60 pg/mm², soit une limite de détection correspondante estimée au plus à 7.5 pg/mm². Il faut toutefois noter que cette formule est issue d'une étude où la détection optique de biomolécules s'effectue par le champ évanescent de modes de galerie à la surface de microsphères [313]. Dans le cas des CPh à fente où une partie de l'interaction se fait entre une interface plane et un champ non évanescent localisé dans la fente, cette formule n'est donc plus tout à fait applicable.

Quoi qu'il en soit, afin d'effectuer une comparaison avec leur cavité à CPh en silicium, une estimation de la densité de surface adsorbée dans le cas des CPh à fente en diamant a été calculée en utilisant la même formule. En prenant la sensibilité de 350 nm/RIU déterminée au chapitre précédent, un indice optique de 2.4 pour le diamant, et un décalage minimal mesuré de 350 pm, la densité de surface en streptavidine vaut alors 120 pg/mm². Par conséquent, la valeur de la limite de détection à prendre en compte est cette fois de 35 pg/mm², une valeur environ 5 fois plus grande. Cette valeur diffère de plus d'un facteur 20 avec celle qui a été précédemment calculée, et laisse supposer que la méthode de détermination des limites de détection n'est pas clairement définie, même dans la littérature, pour ce type de capteurs.

Limite de détection	NOTRE GROUPE	SCULLION ET AL [25]
Méthode 1 $\sigma_p = 2.7$ ng/mm ²	760 pg/mm ²	340 pg/mm ²
Méthode 2	35 pg/mm ²	7.5 pg/mm ²

TABLE 5.2 – Tableau comparatif des différentes valeurs de limites de détection obtenues en fonction de la méthode de détermination

Ainsi, si la limite de détection du groupe de Scullion *et al* est recalculée à partir de la méthode 1, nous obtenons alors une valeur d'environ 340 pg/mm², soit finalement une différence d'un facteur 2 seulement par rapport à notre structure. Ces résultats ont été résumés dans le tableau 5.2 et attestent bien la difficulté de statuer quant aux performances finales du détecteur en se fiant simplement aux valeurs données dans la littérature sans connaître la méthode de calcul sous-jacente.

5.3.3 Limites et perspectives de développement

Ces résultats constituent l'aboutissement d'un tout premier travail sur la détection en milieu liquide par les CPh en diamant. A ce stade, il est évidemment difficile de conclure formellement sur les CPh en diamant pour la fabrication de biocapteurs optiques, du fait des nombreuses données manquantes. Toutefois, les points limitant l'obtention de meilleures performances ont pu être identifiés : un travail de développement pourra donc être mis en place afin de répondre à ces problèmes.

Une précision bien meilleure est attendue avec des cavités présentant une résonance mieux définie. Dans la mesure où des cavités ont précédemment été mesurées dans l'eau et une fonctionnalisation homogène ayant été montrée, le problème de mesure rencontré lors de ces premiers essais de détection devrait pouvoir facilement être résolu. La résolution serait nettement diminuée et contribuerait à améliorer la limite de détection. Il sera également essentiel de réaliser des tests de détection sur des cavités non biotinylées (références) afin de confirmer la spécificité de la réponse. Ces études sont rarement rencontrées dans la littérature dans le cas de mesures de détection par les CPh où l'espèce à détecter est la seule présente en solution.

Nous l'avons vu, un autre paramètre important est le rapport surface d'échantillon/volume de détection. La petite surface de détection des CPh est un réel avantage par rapport aux autres systèmes plus grands (anneaux, *etc*). Parfois, c'est aussi un inconvénient dans la mesure où, aux concentrations très faibles notamment, les molécules cibles peuvent ne jamais rencontrer la surface sensible en des temps raisonnables si les volumes sont grands et en régime statique (le capteur doit présenter une réponse rapide pour être compétitif). Les interactions importantes au niveau du biocapteur sont localisées à sa surface sur une épaisseur très faible ; aussi, la conception et la réalisation de systèmes microfluidiques sont des éléments primordiaux pour améliorer les interactions de surface entre la couche bioréceptrice et les espèces biologiques à détecter, ce qui semble être une étape incontournable à l'avenir pour l'amélioration des performances constatées.

En parallèle, il faudra ainsi réaliser des échantillons encore plus petits afin de réduire la surface sensible. Idéalement même, il serait judicieux de venir fonctionnaliser localement la cavité et protéger le reste de la surface de diamant disponible afin de limiter au maximum l'accroche des molécules cibles loin de la cavité. Dans ce cas là, la taille de l'échantillon importerait peu. Pour réaliser cela, une solution technologique simple consisterait à laisser une partie du masque en nitrure comme couche protectrice lors de la fonctionnalisation. Cependant, cela nécessiterait une étape supplémentaire de lithographie optique, et augmenterait les chances d'une adsorption non spécifique

5.4. Développement de cristaux photoniques aux longueurs d'onde du visible

sur la partie en nitrure. Une alternative consisterait alors à utiliser une technique de greffage local par exemple.

Enfin, l'absorption de l'eau à 1.55 μm est un facteur très limitant quant à l'obtention de meilleures performances du système, notamment en réduisant nettement le facteur de qualité. De meilleurs facteurs de qualité sont essentiels pour mesurer des décalages plus faibles en longueurs d'onde, ainsi que pour s'affranchir du Fabry-Perot qui limite l'exploitation des CPh. Des tests préliminaires auraient pu être faits dans de l'alcool dans la mesure où l'absorption est plus faible que celle de l'eau (25 dB/cm à 1.55 μm pour l'alcool, contre 35 dB/cm pour l'eau pour rappel). Toutefois, une solution pour réduire cet effet serait de travailler à des longueurs d'onde plus courtes. L'absorption de l'eau aux longueurs d'onde du visible est atténuée de plus de quatre ordres de grandeur, comme le montre la figure 5.15.

Pour de nombreuses raisons, dont le fait que le diamant n'absorbe pas à ces longueurs d'onde contrairement au silicium, la réalisation de CPh fonctionnant dans le visible constitue une véritable alternative à considérer. La technologie n'étant plus une limitation comme cela a été montré au chapitre 3, les perspectives d'un tel développement sont prometteuses.

5.4 Développement de cristaux photoniques aux longueurs d'onde du visible

5.4.1 Enjeu des structures photoniques pour la détection dans le visible

Les capteurs optiques à l'heure actuelle nécessitent pour la plupart une source de lumière artificielle, une alimentation électrique ainsi que l'instrumentation associée pour détecter le signal. Ces besoins conduisent le plus souvent à des systèmes d'interrogation complexes et leur utilisation demande parfois des opérateurs qualifiés. Une méthode de biodétection entièrement visuelle ne requerrait aucune source de puissance et serait facile à utiliser. Ainsi, ces biocapteurs pourraient être utilisés dans divers environnements ne se limitant pas aux laboratoires : à l'extérieur par exemple, là où il est souvent difficile d'obtenir une source d'énergie. Les tests de contrôles sanitaires des eaux, ou encore les analyses de sang sont des exemples parmi d'autres.

Dès lors, si la détection est établie aux longueurs d'onde du visible, la biodétection peut se baser directement sur l'observation d'un changement de couleur qui, dans l'idéal, serait opéré par l'œil humain à la lumière ambiante. L'avantage d'une telle

détection repose sur la capacité de l'œil à mieux distinguer les changements de couleur que les variations de l'intensité lumineuse, mais surtout sur la simplicité de la détection en elle-même. Ce type de détection a déjà fait ses preuves à partir de structures à CPh pour la réalisation de capteurs fonctionnant en phase liquide ou gazeuse [314] destinés à mesurer des variations de pression [315], de température [316], de pH [317], d'ions [318], et même pour de la détection biochimique [319, 320]. Le plus souvent, il s'agit d'architectures photoniques 3D de type opales, mais l'on trouve aussi des géométries 1D de type empilement de Bragg [321] et 2D de type réseau de trous [322].

A terme, on pourrait alors imaginer réaliser de nombreux capteurs à lecture immédiate et intuitive pour grand public pouvant inclure du texte ou des représentations graphiques simples, comme celles qui sont présentées sur la figure 5.19.

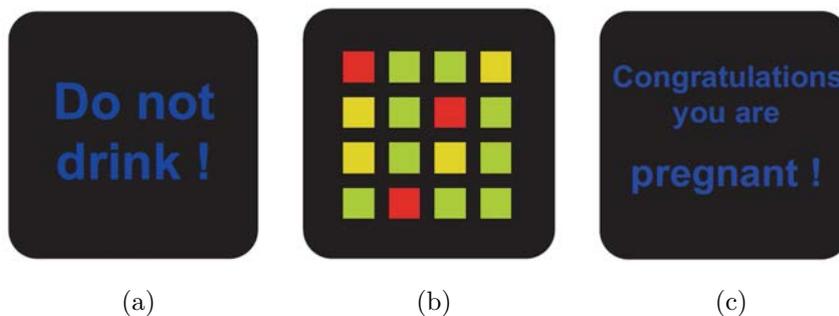


FIGURE 5.19 – Représentations schématiques de capteurs visuels fictifs pour différentes applications (a) Analyse d'eau (b) Détection de drogues (c) Test de grossesse [322]

5.4.2 Cristaux photoniques en diamant dans le visible

A la fin de ces travaux de thèse, nous avons eu la possibilité de réaliser des structures à cristaux photoniques fonctionnant dans le domaine de longueurs d'onde du visible sur des films diamant obtenus à partir du procédé de transfert, et dont l'aspect des structures fabriquées a été présenté au chapitre 3. Les premiers résultats obtenus sur ces structures sont présentés ici.

5.4.2.1 État de l'art

La technologie de réalisation de cavités à CPh en diamant dans le visible est plus contraignante que pour les CPh fonctionnant à 1.55 μm .

Par exemple, nous avons vu au premier chapitre que leur application au traitement de l'information quantique nécessite des facteurs de qualité Q de plusieurs milliers et des volumes modaux très faibles, et en cela le diamant monocristallin reste le choix

5.4. Développement de cristaux photoniques aux longueurs d'onde du visible

premier pour la réalisation de telles cavités. Ainsi, Bayn *et al* mesurent des facteurs de qualité de l'ordre de 500 dans des cavités de type L₃ [323]. Deux ans plus tard, Faraon *et al* démontrent des facteurs de qualité pouvant atteindre 3000 pour le même type de cavité [129]. Avec des cavités L1 et L7, Riedrich-Möller *et al* ont mesuré des valeurs autour de 400 [132, 143]. Enfin, ce n'est que très récemment que des facteurs de qualité approchant les 10⁴ ont pu être atteints [144].

En ce qui concerne le diamant polycristallin, il existe encore moins de références à ce sujet. Depuis les travaux menés par Wang *et al* sur des cavités à CPh de type L7 [146], qui avaient obtenu des facteurs de qualité de 500 en moyenne, aucun groupe ne semble avoir publié de résultat de caractérisation de cavité à CPh à réseau de trous en diamant polycristallin.

5.4.2.2 Dimensionnement et fabrication

Une des spécificités des équations de Maxwell est qu'elles obéissent à une loi d'échelle. En effet si l'on réduit d'un facteur d'échelle s les distances caractéristiques r de la constante diélectrique $\varepsilon(\vec{r})$, les longueurs d'onde propres seront multipliées par le même facteur d'échelle s . De ce fait, les cartographies de champ et les fréquences normalisées sont inchangées si l'on réalise une homothétie spatiale sur la structure. Ces propriétés intéressantes permettent d'explorer expérimentalement les propriétés du cristal photonique soit en modifiant la longueur d'étude, soit en modifiant la période a du cristal photonique. De cette façon, il est possible d'obtenir des matériaux photoniques avec des propriétés semblables pour n'importe quelle gamme de fréquence simplement en faisant varier le paramètre de maille de la structure et l'épaisseur de la membrane pour le cas qui nous intéresse des CPh 2D [31].

Ainsi, les dimensions des CPh en diamant ont été adaptées à partir des résultats obtenus dans l'infrarouge pour viser une longueur d'onde dans le rouge à 637 nm, longueur d'onde correspondant à la raie d'émission à zéro phonon des centres NV⁻. Cette longueur d'onde est aussi proche de celle d'un laser hélium néon (632.8 nm). Pour cette longueur d'onde, a est de l'ordre de 250 nm. Le décalage maximal pour la réalisation d'une cavité de type Kuramochi doit donc être compris entre 3 et 9 nm et le rayon de trous entre 50 et 70 nm. Quant à l'épaisseur de la membrane, nous avons vu que celle-ci doit être de l'ordre de $h = \frac{\lambda}{2n}$ afin qu'elle reste monomode. Cela correspond à 145 nm environ à $\lambda = 637 \text{ nm}$. Le dessin de cavité qui a été utilisé est une structure de type Kuramochi dans sa forme classique, c'est à dire sans l'insertion d'une fente au centre ni élargissement du guide de ce fait.

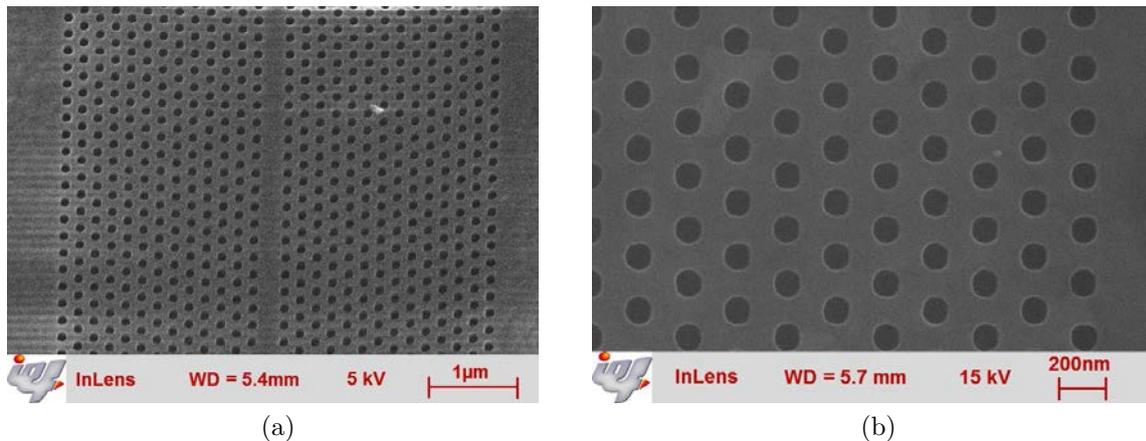


FIGURE 5.20 – Images MEB de cavités à cristaux photoniques dédiées au visible réalisées dans des films minces de 150 nm obtenus à partir du procédé de transfert (a) Cristal photonique entier (b) Zoom sur les trous composant le cristal

Au chapitre 3, nous avons décrit le procédé de transfert qui a été développé durant ces travaux de thèse pour réaliser des films minces de diamant polycristallin dont la proportion de joints de grains est inférieure à celle des films obtenus par croissance classique. Les premiers films reportés sur silice, dont l'épaisseur est de 150 nm, ont été utilisés pour réaliser des cavités à CPh fonctionnant à 637 nm. Les figures 5.20a et b présentent un exemple des structures obtenues après fabrication à partir de tels films. Après libération des membranes par une solution de HF diluée, les CPh sont prêts pour être caractérisés.

5.4.2.3 Caractérisation par photoluminescence

La caractérisation des CPh en diamant a été réalisée par photoluminescence. Sur un échantillon de diamant polycristallin, on s'attend à ce que les joints de grains luminescent, et c'est cette luminescence qui est exploitée pour la caractérisation des cavités. L'avantage de cette méthode de caractérisation est qu'elle ne requiert pas de couplage par la tranche, et donc ne nécessite pas d'étape de découpe lors de la fabrication des structures et ne les fragilise pas. Un laser continu à 532 nm de longueur d'onde de puissance 5 mW est envoyé sur l'échantillon en incidence normale. Un objectif ayant une ouverture numérique de 0.9 est utilisé pour focaliser le faisceau sur l'échantillon. La collection se fait par le même objectif et la luminescence est dispersée dans un spectromètre de résolution meilleure que 0.5 nm.

Tout d'abord, une mesure de photoluminescence de référence a été réalisée sur une couche de diamant non structurée. Elle est présentée en noir sur la figure 5.21. Celle d'une cavité, pour comparaison, est tracée en rouge sur la même figure. Par rapport à

5.4. Développement de cristaux photoniques aux longueurs d'onde du visible

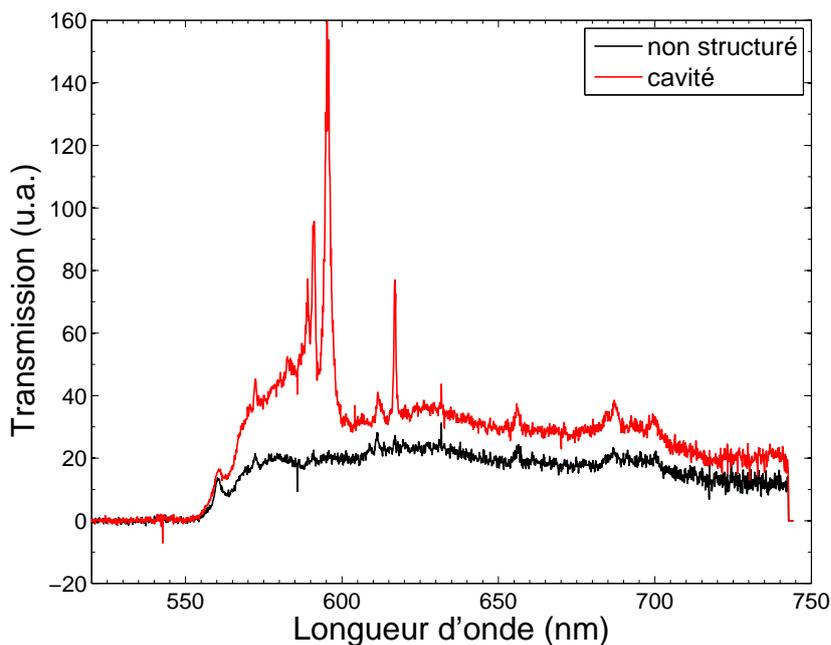
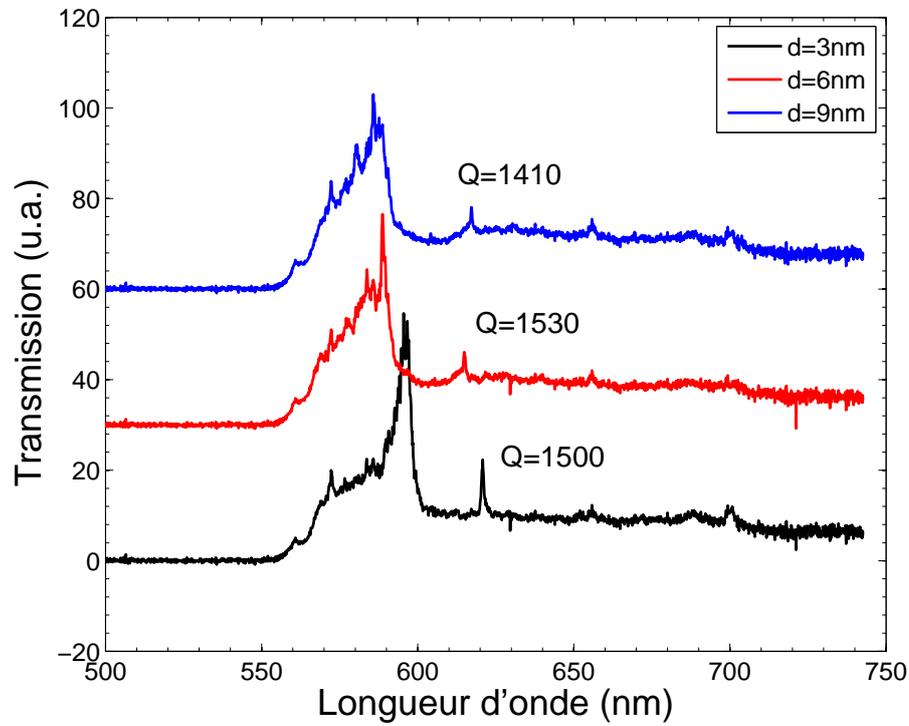


FIGURE 5.21 – Spectres de photoluminescence de deux cavités à CPh. En noir, la référence sur une couche de diamant polycristallin non structuré. En rouge, photoluminescence d'une couche de diamant comportant une cavité à CPh. La résonance de la cavité est visible à 618 nm.

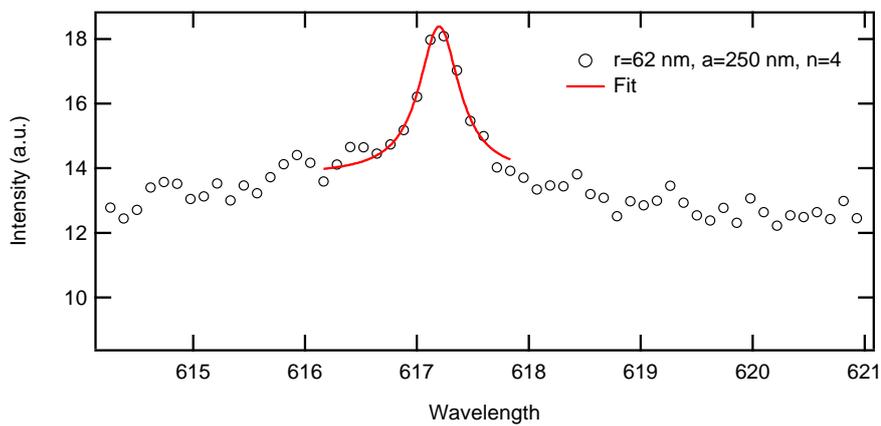
la couche non structurée, les résonances associées aux modes lents du guide contenant la cavité ainsi que la résonance de la cavité se distinguent clairement aux longueurs d'onde respectives de 595 nm et 618 nm.

La figure 5.22 présente 3 mesures de photoluminescence de cavités à CPh. Des facteurs de qualités d'au moins 1500 ont pu être mesurés pour des résonances situées autour de 617 nm, une valeur à l'état de l'art pour la réalisation de CPh en diamant polycristallin fonctionnant dans le visible au vu de ce qui a été présenté au paragraphe précédent. Il est même possible que cette valeur soit sous-estimée, car la mesure du facteur de qualité est ici limitée par la résolution du spectromètre. De meilleurs facteurs de qualité pourront sans doute être mesurés en utilisant un spectromètre ayant une meilleure résolution.

D'autres structures sont en cours de fabrication mais cette fois réalisées dans des films minces obtenus par les méthodes de croissance classiques. L'objectif est ici de valider la pertinence de l'approche du procédé technologique de transfert de couche diamant pour l'amélioration de la qualité cristalline du matériau. Il s'agit d'une part de comparer la luminescence des échantillons réalisés sur les deux types de films de diamant afin de répondre notamment aux interrogations concernant l'influence des joints de grains. D'autre part, la comparaison des facteurs de qualité nous renseignera



(a)



(b)

FIGURE 5.22 – (a) Spectres de photoluminescence de 3 cavités en diamant dont les facteurs de qualité mesurés atteignent 1500. Le rayon vaut 62 nm et la période 250 nm. (b) Zoom sur une résonance

sur les pertes optiques. Ce travail devrait aussi être envisagé à 1.55 μm . A ce stade, il est toutefois difficile de savoir si les facteurs de qualité, plus élevés que ceux de Wang *et al*, ont été obtenus grâce à l'amélioration du matériau ou bien à la meilleure qualité de gravure des trous [146].

En conclusion, ces résultats sont déjà très convaincants et laissent supposer que l'obtention de bien meilleures performances est possible. Il s'agit des tous premiers essais sur couche de diamant transférée à gros grains, dont l'épaisseur de la couche n'est pas encore bien contrôlée dans la mesure où ces films proviennent de couches épaisses de diamant qui présentaient initialement de grandes variations d'épaisseurs. A terme, l'optimisation de ce paramètre permettra d'uniformiser ces résultats. Cet élément est important surtout lorsqu'il s'agit de viser des applications de détection. Une plus grande diminution de la quantité d'azote et de joints de grains des films obtenus permettra sans doute de constituer une approche « équivalent diamant monocristallin » utile pour l'étude de l'émission spontanée des centres colorés uniques. En attendant, l'utilisation de ces cavités pour l'étude et la compréhension de phénomènes physiques, comme l'optique non linéaire est prometteuse.

5.5 Conclusion

Ce chapitre visait à étudier la faisabilité de l'utilisation des cristaux photoniques en diamant pour la biodétection. Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à la détection de protéines en milieu liquide dans l'infrarouge. Une étude qualitative à l'aide de nanoparticules d'or a été entreprise dans le but de valider la méthode de fonctionnalisation la plus adaptée pour les CPh en diamant. Celle-ci a permis de mettre en évidence que la technique de greffage directe du diamant par les amines primaires rend possible l'immobilisation au centre de la cavité de molécules chimiques biologiques, avec une très bonne efficacité de fonctionnalisation, et ce dans des conditions douces et sans en affecter les propriétés biologiques. Cette technique est simple, rapide à mettre en œuvre, ce qui en fait un atout pour la fonctionnalisation de structures fragiles telles que les CPh. En cela l'utilisation du diamant est un atout majeur par rapport au silicium, et valide ainsi l'approche retenue pour la biodétection à base de CPh en diamant. Malgré les faibles dimensions des motifs, l'effet de tension de surface ne limite pas la fonctionnalisation dans la fente, là où l'interaction a lieu. Cela a été confirmé par l'observation d'une réponse optique dans l'air de plus 5 nm après reconnaissance de la streptavidine par la biotine greffée à la surface des CPh.

Dans un second temps, les performances des CPh à fente en phase liquide ont été évaluées. La caractérisation dans l'eau des CPh à 1.55 μm a montré que des facteurs

Chapitre 5. Application à la biodétection en phase liquide et perspectives de développement aux longueurs d'onde du visible

jusqu'à 1200 peuvent être atteints. Dans le cadre d'essais préliminaires de détection *in situ* en temps réel sur un banc de mesure opto-fluidique, nous avons cherché à évaluer le potentiel des CPh en diamant pour la détection de streptavidine par la biotine. Malgré les difficultés pour obtenir un spectre exploitable, une limite de détection à 10 $\mu\text{g/mL}$ a été estimée pour la cavité étudiée. La principale limite vient des grands volumes liés à la taille de la Cmf et à la grande surface spécifique des échantillons. La mise en place d'un système microfluidique et d'une fonctionnalisation localisée sur la cavité permettrait de réduire significativement la limite de détection des structures photoniques étudiées. Par ailleurs, une détection aux longueurs d'onde du visible permettrait de réduire l'absorption due à l'eau, un paramètre également limitant quant à l'obtention de meilleures performances.

Ainsi, la dernière partie du chapitre a consisté à s'intéresser aux premières cavités à CPh réalisées dans des couches de diamant reportées et destinées à fonctionner à des longueurs d'onde autour de 600 nm. Des facteurs de qualité records de 1500 ont pu être mesurés, démontrant ainsi les potentialités du procédé de transfert de couche diamant développé dans cette thèse pour la réalisation de structures photoniques.

Conclusion générale

Les études menées depuis une dizaine d'années sur l'utilisation de cristaux photoniques pour la réalisation de biocapteurs à lecture optique a montré qu'elle pouvait offrir de nombreuses perspectives. Le diamant est un candidat tout désigné comme matériau support car il présente toutes les propriétés nécessaires pour la réalisation des biocapteurs optiques : il est transparent de l'UV jusqu'à l'IR, il est biocompatible et le greffage d'entités biologiques par des liaisons covalentes sur sa surface est possible de manière simple, assurant ainsi une interface très stable. Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour objectif initial la conception de cristaux photoniques en diamant polycristallin pour des applications de biodétection. Différents verrous quant à la possibilité d'un tel objectif ont pu être levés. Pour en arriver à ces résultats, nos travaux se sont articulés autour de quatre grands axes principaux, à savoir :

- la modélisation d'une architecture spécifiquement adaptée à des applications de biodétection et la détermination des paramètres permettant d'obtenir les meilleures performances, c'est à dire, de forts facteurs de qualité pour de faibles volumes modaux, ainsi qu'une grande sensibilité à l'indice optique de l'environnement extérieur.
- le développement technologique de procédés de fabrication de structures photoniques en diamant polycristallin et leur caractérisation.
- l'étude de la réponse optique des CPh en diamant lorsque les terminaisons chimiques de surface sont contrôlées sous différents environnements en phase gaz.
- le greffage de fonctions sondes à la surface des CPh en diamant et l'étude d'une biorecognition spécifique en milieu aqueux.

Dans cette perspective, l'état de l'art nous a permis de contextualiser notre problématique vis-à-vis des recherches actuelles concernant la réalisation de biocapteurs à partir de cristaux photoniques, d'en souligner les avantages et inconvénients, et ce, afin de mieux appréhender la conception des plateformes photoniques sensibles en diamant.

Bien que de nombreuses études numériques et expérimentales aient été décrites sur des cavités en silicium, il existe encore peu de références sur le diamant en terme

Conclusion générale

de cristaux photoniques. Ce constat nous a ainsi incité à reprendre une structure de cavité similaire à celles des travaux sur silicium. Cela nous a permis notamment d'avoir un certain recul vis-à-vis des performances souhaitées afin de l'adapter au diamant pour des applications de détection. Nous avons montré qu'une architecture de cavité à cristal photonique de type Kuramochi à fente dans du diamant permet d'avoir de forts facteurs de qualité et d'exalter l'interaction entre le champ et le milieu analytique afin d'améliorer la sensibilité de la structure photonique. Des simulations par FDTD ont été utilisées pour définir les paramètres géométriques des cavités, et nous avons montré que de forts facteurs de qualité théoriques de l'ordre du million et des volumes de détection aussi faibles que 650 attolitres peuvent être atteints pour ces structures. Les simulations ainsi que les caractérisations expérimentales ont montré une sensibilité de 350 nm/RIU pour les CPh à fente en diamant, la limite de détection étant de l'ordre de 10^{-5} RIU, une valeur finalement comparable aux autres systèmes de détection équivalents en silicium.

D'un point de vue technologique, ces travaux démontrent la possibilité de pouvoir fabriquer en une seule étape lithographique une plateforme à CPh monolithique compacte, intégrable sur silicium et optimisée pour un fonctionnement autour de 1.55 μm . Les procédés de fabrication de cristaux photoniques sur films minces de diamant polycristallin ont pu être fiabilisés, pour aboutir à la réalisation de CPh caractérisés par des facteurs de qualité pouvant atteindre 6500, une valeur se situant à l'état de l'art des cristaux photoniques en diamant polycristallin. Notamment, l'utilisation d'un masque nitrure de silicium dérivé a permis d'obtenir une meilleure sélectivité lors de la gravure du diamant. D'un point de vue plus prospectif, il serait tout à fait envisageable d'adapter ce procédé de fabrication à du diamant monocristallin ou à d'autres matériaux à grand gap, certains des procédés pour la fabrication de cristaux photoniques en diamant ayant déjà été réutilisés dans l'équipe pour la fabrication de CPh en nitrure d'aluminium.

Deux procédés technologiques ont également été développés spécifiquement pour le diamant polycristallin. Initialement conçu pour des besoins de compatibilité avec l'étape de lithographie électronique, l'optimisation du procédé de lissage présenté dans cette thèse a permis de lisser des films allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à plusieurs microns d'épaisseurs, pour finalement obtenir grâce à cette technologie des rugosités RMS inférieures au nanomètre. Cette technique présente l'avantage d'être rapide et permet d'éviter un polissage mécanique fastidieux. A cela s'ajoute le fait que le lissage présente un intérêt technologique qui s'étend bien au-delà de ces travaux. L'efficacité et la polyvalence de ce procédé ont été confirmées à plusieurs reprises au cours de cette thèse dans le cadre de différents projets avec des partenaires extérieurs. Par exemple, nous avons montré que cette technique est tout autant applicable au

diamant UNCD qu'au diamant dopé au bore ; mais aussi que le procédé de lissage n'est pas seulement limité aux substrats de silicium : des premiers essais de lissage ont été réalisés sur des réseaux de motifs de plusieurs microns de large sur quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, et directement déposés sur une couche d'or.

Dans la mesure où nous pensions que le pourcentage élevé de joints de grains des films minces de diamant polycristallin serait un frein quant à l'obtention de forts facteurs de qualité, dans l'IR ou le visible, le développement d'un procédé original de transfert de films de diamant sur silice a été mis en place. Il a été montré que des films de 200 nm d'épaisseur pouvaient avoir des grains jusqu'à cinq fois plus grands que ceux d'un film de diamant non transféré, diminuant ainsi de façon conséquente la proportion de joints de grains et défauts associés. Ce procédé apparaît comme une technologie ouvrant la voie à de nombreuses innovations. Elle vise ainsi par exemple toutes les applications requérant des surfaces de travail plus importantes que celles du diamant monocristallin (quelques mm²) en conservant une bonne qualité cristalline du matériau. Des travaux sont en cours pour réaliser des CPh fonctionnant dans l'IR à partir de couches de diamant transférées sur silice. Les valeurs des facteurs de qualité de telles structures auraient permis de confirmer l'intérêt du développement d'un tel procédé à base de matériaux à plus gros grains.

Compte-tenu de la nouveauté de l'utilisation de CPh en diamant pour l'étude d'interactions surfaciques, nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés à la sensibilité des CPh en diamant à une modification chimique de surface simple. Deux phénomènes distincts liés à la modification de la surface ont été démontrés. D'une part, nous avons montré que les performances optiques des CPh sont fortement dépendantes de la terminaison chimique de surface. Le cas particulier du diamant hydrogéné nous a permis de mettre en évidence qu'un effet électronique modifie fortement les caractéristiques spectrales des CPh en diamant. En particulier, le facteur de qualité diminue lorsque la surface du diamant est hydrogénée, traduisant une absorption optique à la surface du diamant et son attribution à l'apparition d'une couche conductrice en surface, propriété inhérente au diamant hydrogéné. Nous avons également montré que cet effet est réversible dès lors que le diamant est réoxydé. Ce résultat nous a permis d'en déduire une valeur de l'indice optique de la couche conductrice de surface de type p du diamant.

Dans un second temps, une étude de réactivité de CPh hydrogénés et oxydés à deux gaz aux propriétés chimiques différentes, le pentane et l'hexanol, a été réalisée. Pour les besoins de cette étude, une cellule opto-fluidique permettant une caractérisation dans un environnement chimique contrôlé a été développée. Nous avons alors montré qu'un phénomène d'adsorption a lieu pour un état de surface oxydé du CPh

Conclusion générale

en réponse à un gaz polaire, ce qui se traduit par une augmentation de la sensibilité au gaz considéré. Nous avons estimé qu'un CPh à fente en diamant dont la surface est oxydée présente une sensibilité 150 fois plus grande pour l'hexanol que pour le pentane à pression de vapeur standard et à température ambiante. Ces essais de détection ont constitué une première preuve de principe de réactivité des CPh en diamant pour la détection de gaz, notamment avec une mesure de sensibilité de surface. À notre connaissance, une telle sensibilité de surface n'avait jamais été démontrée auparavant avec des CPh, tous matériaux confondus.

Nous avons ensuite entrepris des expériences de détection surfacique de protéines en milieu liquide. Cette méthode de détection permet d'une part d'apporter une spécificité au cristal photonique contrairement à la détection homogène de l'indice de réfraction, et d'autre part de tester à terme le capteur dans un environnement réel plus complexe. Pour ce faire, la surface du CPh, mais surtout les parois de la fente ont dû être fonctionnalisées. L'avantage du diamant ici est que nous avons pu utiliser une technique de greffage directe simple (dite des amines primaires), réalisable en une seule étape, permettant d'obtenir des monocouches denses et stables via la création de liaisons covalentes, et dans des conditions douces ne dénaturant pas les protéines. Cependant, il n'était pas évident que la géométrie de trous et de fente puisse permettre une fonctionnalisation optimale pour une bonne interprétation des résultats de détection. Pour vérifier l'efficacité du greffage, nous avons alors mené une étude de microscopie électronique à balayage : grâce à l'immobilisation de nanoparticules d'or à la surface de substrats via la technique de fonctionnalisation des amines primaires, nous avons visuellement mis en évidence l'homogénéité et la densité du greffage. Des particules de 10 nm ont permis de justifier que la diffusion reste possible pour des géométries de 100 nm comme celles de la fente. La validation de cette étape était importante pour pouvoir envisager une caractérisation optique.

La pertinence d'une détection de molécules biologiques par les CPh via la modification de l'indice de réfraction liée à la biorecognition lors de l'interaction antigène-anticorps a ensuite pu être démontrée. Pour ces études, nous nous sommes intéressés au modèle biologique biotine/streptavidine. Il nous a tout d'abord paru judicieux d'évaluer la réponse des CPh en diamant à la reconnaissance de la streptavidine par la biotine dans l'air avant d'envisager des mesures de détection en phase liquide. Une réponse optique dans l'air de plus de 5 nm après reconnaissance de la streptavidine par la biotine greffée à la surface des CPh a été mesurée, nous permettant alors de valider le principe de détection surfacique. Dans un second temps, nous avons réalisé des CPh en diamant conçus pour fonctionner dans l'eau, et des facteurs de qualité jusqu'à 1200 ont été mesurés. Suite à cela, nous avons mis en évidence la détection de streptavidine.

La limite de détection estimée pour le système est de 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Nous pensons que cette valeur est principalement limitée par les volumes de détection disponibles sur la surface spécifique des CPh.

Enfin, les premiers pas vers une démarche de détection dans le visible a fait l'objet de la dernière partie de ce manuscrit par la réalisation de cavités à CPh fonctionnant à 600 nm. Celles-ci ont été fabriquées à partir de couches minces de diamant obtenues à partir du procédé de transfert. Des facteurs de qualité record dépassant les 1500 ont pu être mesurés, démontrant ainsi le fort potentiel du procédé de transfert.

De ces résultats, il est possible de dégager quelques perspectives intéressantes. D'un point de vue technologique, la photonique sur diamant rencontre encore quelques verrous, dont le principal reste la fabrication de structures de façon reproductible et sur de grandes surfaces. De nouveaux projets scientifiques s'appuient sur les procédés développés durant cette thèse. Un exemple est le développement de structures optomécaniques dans le cadre d'une collaboration entre l'IEF et le LPN ayant débutée récemment dans le cadre d'un projet européen. Le procédé de transfert semble être également une voie à poursuivre : une meilleure compréhension des mécanismes de contraintes exercées lors de l'étape du collage permettrait d'atteindre dans un premier temps des surfaces transférées jusqu'à 2 pouces. Une caractérisation du matériau permettrait notamment de montrer le positionnement de ce nouveau matériau intermédiaire entre du diamant polycristallin et monocristallin. Une première étape, actuellement en cours, est de réaliser des cavités à CPh fonctionnant dans l'IR et le visible à partir de films transférés et à partir de films classiques, et de comparer les facteurs de qualité obtenus. Si, comme l'on s'y attend, les résultats obtenus sont bien meilleurs avec le diamant transféré qu'avec le diamant polycristallin, les procédés développés dans cette thèse permettent d'envisager la fabrication de substrats 2 pouces de type DOI (diamond on insulator) dont les applications à la photonique seront nombreuses, à l'instar des substrats SOI.

Dans le cadre des études de détection, des validations expérimentales peuvent également être effectuées à court terme. Il serait intéressant de chercher à optimiser le système de caractérisation des CPh en diamant, que ce soit en phase gaz ou liquide. En phase liquide en particulier, la mise en place d'un système microfluidique s'avèrerait nécessaire. Dès lors, toutes les étapes nécessaires à l'étude de la reconnaissance de protéines pourront être réalisées : tests de spécificité, mesures précises de la limite de détection, reproductibilité, détermination des temps de réponse, *etc.* En phase gaz également, il serait avantageux de disposer d'un système de caractérisation permettant de se situer dans un environnement aux conditions définies.

Conclusion générale

A moyen terme, il pourrait être judicieux de considérer le développement d'une nouvelle architecture de cristal photonique pour la détection, permettant d'appréhender les limites dues aux contraintes de la fragilité de la structure actuelle qui altère ses performances en milieu liquide. Une possibilité serait de s'intéresser aux détecteurs utilisant les modes de Bloch que possède un cristal photonique bidimensionnel. Ces modes, qui sont aussi sensibles à une variation d'indice, peuvent être excités par la surface. On se rapprocherait d'un système utilisable par des biologistes, le couplage par la tranche n'étant alors plus nécessaire. Cette dernière piste fait partie d'un projet qui a été soumis à l'ANR en octobre dernier et qui associe des physiciens, des chimistes et des biologistes.

Bibliographie

- [1] B.T. Cunningham. Label-free biosensors : Techniques and applications. *Cambridge University Press, New York*, pages 1–28, 2009.
- [2] Arnaldo D’Amico and Corrado Di Natale. A contribution on some basic definitions of sensors properties. *IEEE Sensors Journal*, 1(3) :183–190, 2001.
- [3] K. Matsubara, S. Kawata, and S. Minami. Multilayer system for a high-precision surface plasmon resonance sensor. *Optics Letters*, 15(1) :75–77, Jan 1990.
- [4] A. K. Sharma, R. Jha, and B. D. Gupta. Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance : a comprehensive review. *IEEE Sensors journal*, 7(8) :1118–1129, 2007.
- [5] G. Xiao and W.J.Bock. *Photonic Sensing : Principles and Applications for Safety and Security Monitoring*. John Wiley and Sons, Inc., 2012.
- [6] Biacore. <http://www.biacore.com>.
- [7] A Ymeti, JS Kanger, J Greve, PV Lambeck, R Wijn, and RG Heideman. Realization of a multichannel integrated Young interferometer chemical sensor. *Applied Optics*, 42(28) :5649–5660, OCT 1 2003.
- [8] Aurel Ymeti, Jan Greve, Paul V. Lambeck, Thijs Wink, van Hövell, Beumer, Robert R. Wijn, Rene G. Heideman, Vinod Subramaniam, and Johannes S. Kanger. Fast, ultrasensitive virus detection using a young interferometer sensor. *Nano Letters*, 7(2) :394–397, 2007.
- [9] Thomas Nagel, Eva Ehrentreich-Forster, Mahavir Singh, Katrin Schmitt, Albrecht Brandenburg, Alexander Berka, and Frank F. Bier. Direct detection of tuberculosis infection in blood serum using three optical label-free approaches. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 129(2) :934 – 940, 2008.
- [10] David Hradetzky, Claas Mueller, and Holger Reinecke. Interferometric label-free biomolecular detection system. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 8(7) :S360, 2006.

BIBLIOGRAPHIE

- [11] Albrecht Brandenburg, Ralf Krauter, Christa Künzel, Monika Stefan, and Heinrich Schulte. Interferometric sensor for detection of surface-bound bioreactions. *Appl. Opt.*, 39(34) :6396–6405, Dec 2000.
- [12] A. Densmore, M. Vachon, D.X. Xu, S. Janz, R. Ma, Y.H. Li, G. Lopinski, A. Delâge, J. Lapointe, C. C. Luebbert, Q. Y. Liu, P. Cheben, and J. H. Schmid. Silicon photonic wire biosensor array for multiplexed real-time and label-free molecular detection. *Opt. Lett.*, 34(23) :3598–3600, Dec 2009.
- [13] Romeo Bernini, Genni Testa, Luigi Zeni, and Pasqualina M. Sarro. Integrated optofluidic mach-zehnder interferometer based on liquid core waveguides. *Applied Physics Letters*, 93(1), 2008.
- [14] F Prieto, B Sepulveda, A Calle, A Llobera, C Dominguez, A Abad, A Montoya, and LM Lechuga. An integrated optical interferometric nanodevice based on silicon technology for biosensor applications. *Nanotechnology*, 14(8) :907–912, AUG 2003.
- [15] PV Lambeck, GJ Veldhuis, RG Heideman, and K Worhoff. Integrated optical devices for chemical sensing. *Quimica Analitica*, 18(1) :10–19, 1999.
- [16] B.Y. Shew, C.H. Kuo, and Y.H. Tsail. Ultra-sensitive biosensor based on su-8 planar interferometer planar. *Proceedings of the 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Seoul, Korea, 2005*.
- [17] Farfield. <http://www.farfield.group.com>.
- [18] Katrien De Vos, Irene Bartolozzi, Etienne Schacht, Peter Bienstman, and Roel Baets. Silicon-on-insulator microring resonator forsensitive and label-free biosensing. *Opt. Express*, 15(12) :7610–7615, Jun 2007.
- [19] Chung-Yen Chao and L. Jay Guo. Biochemical sensors based on polymer microrings with sharp asymmetrical resonance. *Applied Physics Letters*, 83(8) :1527–1529, 2003.
- [20] Chung-Yen Chao, W. Fung, and L.J. Guo. Polymer microring resonators for biochemical sensing applications. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 12(1) :134–142, Jan 2006.
- [21] C. F. Carlborg, K. B. Gylfason, A. Kazmierczak, F. Dortu, M. J. Banuls Polo, A. Maquieira Catala, G. M. Kresbach, H. Sohlstrom, T. Moh, L. Vivien, J. Poplewell, G. Ronan, C. A. Barrios, G. Stemme, and W. van der Wijngaart. A packaged optical slot-waveguide ring resonator sensor array for multiplex label-free assays in labs-on-chips. *Lab Chip*, 10 :281–290, 2010.
- [22] Genalyte. <http://www.genalyte.com>.

-
- [23] Sudeshna Pal, Amrita R. Yadav, Mark A. Lifson, James E. Baker, Philippe M. Fauchet, and Benjamin L. Miller. Selective virus detection in complex sample matrices with photonic crystal optical cavities. *Biosensors and Bioelectronics*, 44(0) :229–234, June 2013.
- [24] S.C. Buswell, V.A. Wright, J.M. Buriak, V. Van, and S. Evoy. Specific detection of proteins using photonic crystal waveguides. *Optics Express*, 16(20) :15949–15957, 2008.
- [25] M.G. Scullion, A. Di Falco, and T.F. Krauss. Slotted photonic crystal cavities with integrated microfluidics for biosensing applications. *Biosensors & bioelectronics*, 27(1) :101–5, September 2011.
- [26] Nina Skivesen, Amélie Têtu, Martin Kristensen, Jorgen Kjems, Lars H. Frandsen, and Peter I. Borel. Photonic-crystal waveguide biosensor. *Optics Express*, 15(6) :3169, March 2007.
- [27] Mindy R Lee and Philippe M Fauchet. Two-dimensional silicon photonic crystal based biosensing platform for protein detection. *Optics express*, 15(8) :4530–5, April 2007.
- [28] Bryan Ellis, Marie A. Mayer, Gary Shambat, Tomas Sarmiento, James Harris, Eugen E. Haller, and Jelena Vuckovic. Ultralow-threshold electrically pumped quantum-dot photonic-crystal nanocavity laser. *Nature Photonics*, 5 :297–300, 2011.
- [29] Laurent-Daniel Haret, Xavier Checoury, Zheng Han, Philippe Boucaud, Sylvain Combrié, and Alfredo De Rossi. All-silicon photonic crystal photoconductor on silicon-on-insulator at telecom wavelength. *Opt. Express*, 18(23) :23965–23972, November 2010.
- [30] E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical Review Letters*, 58(20) :2059–2062, 1987.
- [31] J D Joannopoulos, S G Johnson, J N Winn, and R D Meade. *Photonic Crystals : Molding the Flow of Light (Second Edition)*. Press, princeton university edition, 2008.
- [32] S A. Birner, R. B. Wehrspohn, U. M. Gosele, and K. Busch. Silicon-based photonic crystals. *Advanced Materials*, 13(6) :377 – 388, 2001.
- [33] Lydie Ferrier, Ounsi El Daif, Xavier Letartre, Pedro Rojo Romeo, Christian Seassal, Radoslaw Mazurczyk, and Pierre Viktorovitch. Surface emitting microlaser based on 2d photonic crystal rod lattices. *Opt. Express*, 17(12) :9780–9788, Jun 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [34] Ryan McGorty, Jerome Fung, David Kaz, and Vinothan N. Manoharan. Colloidal self-assembly at an interface. *Materials Today*, 13(6) :34–42, 2010.
- [35] Sudeep Mandal and David Erickson. Nanoscale optofluidic sensor arrays. *Opt. Express*, 16(3) :1623–1631, Feb 2008.
- [36] S.Y. Lin, J.G. Fleming, D.L. Hetherington, B.K. Smith, R. Biswasa, K.M. Ho, M.N. Sigalas, W. Zubrzycki, S.R. Kurtz, and J. Bur. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths. *Nature*, 394(6690) :251–253, 1998.
- [37] Yurii A. Vlasov, Xiang-Zheng Bo, James C. Sturm, and David J. Norris. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, 414 :289 – 293, 2001.
- [38] I. Roland, Y. Zeng, Z. Han, X. Checoury, C. Blin, M. El Kurdi, A. Ghrib, S. Sauvage, B. Gayral, C. Brimont, T. Guillet, F. Semond, and P. Boucaud. Near-infrared gallium nitride two-dimensional photonic crystal platform on silicon. *Applied Physics Letters*, 105(1), 2014.
- [39] D. Biallo, A. D’Orazio, M. De Sario, V. Marrocco, and V. Petruzzelli. Photonic crystals sensors. *Proceedings of 2006 International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, 2 :44–48, June 2006.
- [40] Marina Radulaski, Thomas M. Babinec, Sonia Buckley, Armand Rundquist, J Provine, Kassem Alassaad, Gabriel Ferro, and Jelena Vučković. Photonic crystal cavities in cubic (3c) polytype silicon carbide films. *Opt. Express*, 21(26) :32623–32629, Dec 2013.
- [41] Cheng Qian, Yinghui Wang, Yunfei Song, Lu Zou, Yuguang Ma, Yanqiang Yang, and Hanzhuang Zhang. Modulation of spontaneous emission characteristics of alq_3 in three-dimensional pmma photonic crystals. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 52(12) :842–847, 2014.
- [42] Lan Zhou, Guojin Liu, Yujiang Wu, Qinguo Fan, and Jianzhong Shao. The synthesis of core-shell monodisperse P(St-MAA) microspheres and fabrication of photonic crystals Structure with Tunable Colors on polyester fabrics. *Fibers and polymers*, 15(6) :1112–1122, 2014.
- [43] Fei Xue, Zihui Meng, Fengyan Wang, Qiuhong Wang, Min Xue, and Zhibin Xu. A 2-d photonic crystal hydrogel for selective sensing of glucose. *J. Mater. Chem. A*, 2 :9559–9565, 2014.
- [44] B.T. Cunningham, B. Lin, J. Qiu, P. Li, J. Pepper, and B. Hugh. A plastic colorimetric resonant optical biosensor for multiparallel detection of label-free biochemical interactions. *Sensors and Actuators B*, 85(3) :219–226, November 2002.

-
- [45] E. Chow, A. Grot, L. W. Mirkarimi, M. Sigalas, and G. Girolami. Ultracompact biochemical sensor built with two-dimensional photonic crystal microcavity. *Optics Letters*, 29(10) :1093, May 2004.
- [46] M. Lončar, A. Scherer, and Y. Qiu. Photonic crystal laser sources for chemical detection. *Applied Physics Letters*, 82(26) :4648–4650.
- [47] S. Chakravarty, J. Topolancik, P. Bhattacharya, S. Chakrabarti, Y. Kang, and M. E. Meyerhoff. Ion detection with photonic crystal microcavities. *Opt. Lett.*, 30(19) :2578–2580, Oct 2005.
- [48] Mindy R. Lee and Philippe M. Fauchet. Nanoscale microcavity sensor for single particle detection. *Opt. Lett.*, 32(22) :3284–3286, Nov 2007.
- [49] Hongtao Lin, Zou Yi, and Juejun Hu. Double resonance 1-d photonic crystal cavities for single-molecule mid-infrared photothermal spectroscopy : theory and design. *Opt. Lett.*, 37(8) :1304–1306, Apr 2012.
- [50] A. Di Falco, L. O’Faolain, and T. F. Krauss. Chemical sensing in slotted photonic crystal heterostructure cavities. *Applied Physics Letters*, 94(6) :–, 2009.
- [51] S. Mandal, J.M. Goddard, and D. Erickson. A multiplexed optofluidic biomolecular sensor for low mass detection. *Lab chip*, 9 :2924–2932, 2009.
- [52] D. Dorfner, T. Zabel, T. Hörlmann, N. Hauke, L. Frandsen, U. Rant, G. Abstreiter, and J. Finley. Photonic crystal nanostructures for optical biosensing applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(12) :3688 – 3692, 2009.
- [53] Sanja Zlatanovic, Laura W. Mirkarimi, Mihail M. Sigalas, Maggie A. Bynum, Edmond Chow, Karla M. Robotti, Geoffrey W. Burr, Sadik Esener, and Annette Grot. Photonic crystal microcavity sensor for ultracompact monitoring of reaction kinetics and protein concentration. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 141(1) :13 – 19, 2009.
- [54] Swapnajit Chakravarty, Wei-Cheng Lai, Yi Zou, Harry A. Drabkin, Robert M. Gemmill, George R. Simon, Steve H. Chin, and Ray T. Chen. Multiplexed specific label-free detection of NCI-H358 lung cancer cell line lysates with silicon based photonic crystal microcavity biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 43 :50–5, May 2013.
- [55] B.T. Cunningham, P. Li, B. Lin, J. Qiu, and J. Pepper. Colorimetric resonant reflection as a direct biochemical assay technique. *Sensors and Actuators B*, 81 :316–328, January 2002.
- [56] J. Garcia-Ruperez, V. Toccafondo, M. J. Banuls, J. Garcia Castello, A. Griol, S. Peransi-Llopis, and A. Maquieira. Label-free antibody detection using band

BIBLIOGRAPHIE

- edge fringes in soi planar photonic crystal waveguides in the slow-light regime. *Optics Express*, 18 :24276–24286, 2010.
- [57] Geert A.J. Besselink, Rob P.H. Kooyman, Peter J.H.J. van Os, Gerard H.M. Engbers, and Richard B.M. Schasfoort. Signal amplification on planar and gel-type sensor surfaces in surface plasmon resonance-based detection of prostate-specific antigen. *Analytical Biochemistry*, 333(1) :165 – 173, 2004.
- [58] Yuji Teramura and Hiroo Iwata. Label-free immunosensing for a-fetoprotein in human plasma using surface plasmon resonance. *Analytical Biochemistry*, 365(2) :201 – 207, 2007.
- [59] M. Weisser, G. Tovar, S. Mittler-Neher, W. Knoll, F. Brosinger, H. Freimuth, M. Lacher, and W. Ehrfeld. Specific bio-recognition reactions observed with an integrated mach-zehnder interferometer. *Biosensors and Bioelectronics*, 14(4) :405 – 411, 1999.
- [60] Carlos A. Barrios, María José Bañuls, Victoria González-Pedro, Kristinn B. Gylfason, Benito Sánchez, Amadeu Griol, A. Maquieira, H. Sohlström, M. Holgado, and R. Casquel. Label-free optical biosensing with slot-waveguides. *Optics Letters*, 33(7) :708, March 2008.
- [61] A. Ksendzov and Y. Lin. Integrated optics ring-resonator sensors for protein detection. *Optics Letters*, 30(24) :3344–3346, Dec 2005.
- [62] B.T. Cunningham and L.G. Laing. Advantages and application of label-free detection assays in drug screening. *Expert Opinions in Drug Discovery*, 3(8) :891–901, 2008.
- [63] James T. Heeres, Seok-Ho Kim, Benjamin J. Leslie, Erich A. Lidstone, Brian T. Cunningham, and Paul J. Hergenrother. Identifying modulators of protein-protein interactions using photonic crystal biosensors. *Journal of the American Chemical Society*, 131(51) :18202–18203, 2009. PMID : 19968284.
- [64] Brian T. Cunningham, Peter Li, Stephen Schulz, Bo Lin, Cheryl Baird, John Gerstenmaier, Christine Genick, Frank Wang, Eric Fine, and Lance Laing. Label-free assays on the bind system. *Journal of Biomolecular Screening*, 9(6) :481–490, 2004.
- [65] M. Hosokawa, K.Nogi, M.Naito, and T.Yokoyama. *Nanoparticles Technology Handbook*. Elsevier, oxford edition, 2007.
- [66] W. Yang, O. Auciello, J. E Butler, W. Cai, J. A Carlisle, J.E Gerbi, D. M Gruen, T. Knickerbocker, T. L Lasseter, J. N Russell, L. M Smith, and R. J Hamers. DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates. *Nat Mater*, 1(4) :253–257, December 2002.

-
- [67] Igor Aharonovich, Andrew D Greentree, and Steven Prawer. Diamond photonics. *Nature Photonics*, 5(7) :397–405, 2011.
- [68] Tobias Hertel. Carbon Nanotubes A brighter future. *Nature Photonics*, 4(2) :77–78, 2010.
- [69] Thomas Mueller, Megumi Kinoshita, Mathias Steiner, Vasili Perebeinos, Ageeth A Bol, Damon B Farmer, and Phaedon Avouris. Efficient narrow-band light emission from a single carbon nanotube p-n diode. *Nature Nanotechnology*, 5(1) :27–31, 2010.
- [70] Thomas Mueller, Fengnian Xia, and Phaedon Avouris. Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nature Photonics*, 4(5) :297–301, 2010.
- [71] Alexandre Bongrain. *Nouvelles technologies de capteurs MEMS en diamant pour applications de transduction*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2011.
- [72] J.W. Vandersande. Properties and growth of diamond. 1994.
- [73] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, and R.H. Wentorf. Man-Made Diamonds. *Nature*, 176 :51–55, 1955.
- [74] R.G. Farrer. On the substitutional nitrogen donor in diamond. *Solid State Communications*, 7(9) :685 – 688, 1969.
- [75] W.J.P. van Enckevort and E.H. Versteegen. Temperature dependence of optical absorption by the single-substitutional nitrogen donor in diamond. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 4(9) :2361, 1992.
- [76] Francis P. Bundy. The P and T Phase and Reaction Diagram for Elemental Carbon. *Journal of Geophysical Research*, 85 :6930–6936, 1980.
- [77] John C. Angus. Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition. *Journal of Applied Physics*, 39 :2915, 1968.
- [78] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, and B.V. Derjaguin. Diamond and diamond-like films : Deposition from the vapour phase, structure and properties. 1988.
- [79] A.R. Badzian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier, and K.E. Spear. Crystallization of diamond crystals and films by microwave assisted {CVD} (part ii). *Materials Research Bulletin*, 23(4) :531 – 548, 1988.
- [80] T.R. Anthony. Metastable synthesis of diamond. *Vacuum*, 41 :1356 – 1359, 1990. Selected proceedings of the 11th international vacuum congress (IVC-11) 7th international conference on solid surfaces (ICSS-7).
- [81] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, and Ch. Wild. The reaction of atomic hydrogen with a-c :h and diamond films. *Surface and Coatings Technology*, 47 :156–161, 1991.

BIBLIOGRAPHIE

- [82] J A Venables, G D T Spiller, and M Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4) :399, 1984.
- [83] Greg M. Swain. The susceptibility to surface corrosion in acidic fluoride media : A comparison of diamond, hogg, and glassy carbon electrodes. *Journal of the electrochemical society*, 141(12) :3382–3393, 1994.
- [84] R. Ramesham and M.F. Rose. Electrochemical characterization of doped and undoped {CVD} diamond deposited by microwave plasma. *Diamond and Related Materials*, 6(1) :17 – 26, 1997.
- [85] R. Otterbach and U. Hilleringmann. Reactive ion etching of cvd-diamond for piezoresistive pressure sensors. *Diamond and Related Materials*, 11 :841 – 844, 2002. 12th European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides ; Silicon Carbide.
- [86] Charles Agnès. *Le diamant dopé au bore pour la bioélectronique : biocompatibilité et fonctionnalisation*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2009.
- [87] Christian G. Specht, Oliver A. Williams, Richard B. Jackman, and Ralf Schoepfer. Ordered growth of neurons on diamond. *Biomaterials*, 25 :4073–4078, 2004.
- [88] L. Tang, C. Tsai, W.W. Gerberich, L. Kruckeberg, and D.R. Kania. *biomaterials*, 16 :483–8, 1995.
- [89] Ana Amélia Rodrigues, Vitor Baranauskas, Helder José Ceragioli, Alfredo Carlos Peterlevitz, and William Dias Belangero. In vivo preliminary evaluation of bone-microcrystalline and bone-nanocrystalline diamond interfaces. *Diamond and Related Materials*, 19(10) :1300 – 1306, 2010.
- [90] A. Thalhammer, R. J. Edgington, L. A. Cingolani, R. Schoepfer, , and R. B. Jackman. The use of nanodiamond monolayer coatings to promote the formation of functional neuronal networks. *Biomaterials*, 31 :2097–104, Mars 2010.
- [91] M. Kopecek, L. Bacakova, J. Vacik, F. Fendrych, V. Vorlicek, I. Kratochvilova, V. Lisa, E. Van Hove, C. Mer, P. Bergonzo, and M. Nesladek. Improved adhesion, growth and maturation of human bone-derived cells on nanocrystalline diamond films. *Physica status solidi a*, 205 :2146–2153, 2008.
- [92] A. M. Schrand, H. J. Huang, C. Carlson, J. J. Schlager, E. Osawa, S. M. Husain, and L. M. Dai. Are diamond nanoparticles cytotoxic? *Journal of Physical Chemistry B*, 111(1) :2–7, 2007.
- [93] X. Zhang, W. Hu, J. Li, L. Tao, and Y. Wei. A comparative study of cellular uptake and cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes, graphene oxide, and nanodiamond. *Toxicology Research*, 1 :62, July 2012.

-
- [94] M.C. Estevez, M. Alvarez, and L.M. Lechuga. Integrated optical devices for lab-on-a-chip biosensing applications. *Laser & Photonics Reviews*, 6(4) :463–487, 2012.
- [95] Gonçalo Doria, João Conde, Bruno Veigas, Leticia Giestas, Carina Almeida, Maria Assunção, João Rosa, and Pedro V. Baptista. Noble metal nanoparticles for biosensing applications. *Sensors*, 12(2) :1657–1687, 2012.
- [96] E. Briand. *Fonctionnalisation de surfaces d’or et greffage de protéines pour l’élaboration d’un immunocapteur*. 2007.
- [97] Anke Krüger. Hard and Soft : Biofunctionalized Diamond. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(39) :6426–6427, 2006.
- [98] Bin Sun, Sarah E. Baker, James E. Butler, Heesuk Kim, John N. Russell, Lu Shang, Kiu-Yuen Tse, Wensha Yang, and Robert J. Hamers. Covalent molecular functionalization of diamond thin-film transistors. *Diamond and Related Materials*, 16(8) :1608–1615, August 2007.
- [99] Andreas Hartl, Evelyn Schmich, Jose A Garrido, Jorge Hernando, Silvia C R Catharino, Stefan Walter, Peter Feulner, Alexander Kromka, Doris Steinmuller, and Martin Stutzmann. Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications. *Nat Mater*, 3(10) :736–742, October 2004.
- [100] Anke Kruger, Yuejiang Liang, Gerald Jarre, and Jochen Stegk. Surface functionalisation of detonation diamond suitable for biological applications. *J. Mater. Chem.*, 16 :2322–2328, 2006.
- [101] Zhaoyu Zhang, Tomoyuki Yoshie, Xiaoliang Zhu, Jiajing Xu, and Axel Scherer. Visible two-dimensional photonic crystal slab laser. *Applied Physics Letters*, 89(7) :–, 2006.
- [102] K. Takahashi, M. Tanga, O. Takai, H. Okamura, and Y. Sakai. *Bio. Ind.*, 17 :44, 2000.
- [103] J. A. Shin. Wang, J. Carlisle. Covalent immobilization of glucose oxidase on conducting ultrananocrystalline diamond thin films. *Diamond and Related Materials*, 15 :279–284, 2006.
- [104] Guo-Jun Zhang, Kwang-Soup Song, Yusuke Nakamura, Taro Ueno, Takashi Funatsu, Iwao Ohdomari, and Hiroshi Kawarada. Dna micropatterning on polycrystalline diamond via one-step direct amination. *Langmuir*, 22(8) :3728 – 3734, 2006. PMID : 16584249.
- [105] Hideo Notsu, Taishi Fukazawa, Tetsu Tatsuma, Donald A. Tryk, and Akira Fujishima. Hydroxyl groups on boron-doped diamond electrodes and their modi-

BIBLIOGRAPHIE

- fication with a silane coupling agent. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(3) :H1–H3, 2001.
- [106] Todd Strother, Tanya Knickerbocker, John N. Russell, James E. Butler, Lloyd M. Smith, and Robert J. Hamers. Photochemical functionalization of diamond films. *Langmuir*, 18(4) :968–971, 2002.
- [107] Charles Agnès, Sébastien Ruffinatto, Emma Delbarre, André Roget, Jean-Charles Arnault, Franck Omnès, and Pascal Mailley. New one step functionalization of polycrystalline diamond films using amine derivatives. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 16 :012001, November 2010.
- [108] C.E. Troupe, I.C. Drummond, C. Graham, J. Grice, P. John, J.I.B. Wilson, M.G. Jubber, and N.A. Morrison. Diamond-based glucose sensors. *Diamond and Related Materials*, 7 :575–580, 1998.
- [109] K. Ushizawa, Y. Sato, T. Mitsumori, T. Machinami, T. Ueda, and T. Ando. Covalent immobilization of dna on diamond and its verification by diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 351(1) :105–108, 2002.
- [110] Kojiro Takahashi, Michifumi Tanga, Osamu Takai, and Hiroshi Okamura. {DNA} preservation using diamond chips. *Diamond and Related Materials*, 12(3-7) :572 – 576, 2003.
- [111] Christoph Nebel, Bohuslav Rezek, Dongchan Shin, Hiroshi Uetsuka, and Nianjun Yang. Diamond for bio-sensor applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(20) :6443, 2007.
- [112] Akira Hokazono and Hiroshi Kawarada. Enhancement/depletion surface channel field effect transistors of diamond and their logic circuits. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(12R) :7133, 1997.
- [113] Kwang-Soup Song and Hiroshi Kawarada. Characteristics of diamond electrolyte solution-gate fets (sgfets) and applications to biosensor. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 15(6), 2005.
- [114] Greg M. Swain. Electroanalytical applications of diamond electrodes - chapter 4. In Christoph E. Nebel and Jurgen Ristein, editors, *Thin-Film Diamond II*, volume 77 of *Semiconductors and Semimetals*, pages 121 – 148. Elsevier, 2004.
- [115] Kwang-Soup Song, Munenori Degawa, Yusuke Nakamura, Hirofumi Kanazawa, Hitoshi Umezawa, and Hiroshi Kawarada. Surface-modified diamond field-effect transistors for enzyme-immobilized biosensors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(6B) :L814, 2004.
- [116] A. Bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, G. Lissorgues, S. Saada, and P. Bergonzo. Realization and characterization of diamond micro-transducers for bio-chemical

- sensing. *Procedia Chemistry*, 1(1) :754 – 757, 2009. Proceedings of the Eurosen-
sors {XXIII} conference.
- [117] R. Manai, E. Scorsone, L. Rousseau, F. Ghassemi, M. Possas Abreu, G. Lis-
sorgues, N. Tremillon, H. Ginisty, J-C. Arnault, E. Tuccori, M. Bernabei, K. Cali,
K.C. Persaud, and P. Bergonzo. Grafting odorant binding proteins on diamond
bio-mems. *Biosensors and Bioelectronics*, 60(0) :311 – 317, 2014.
- [118] Element6. <http://www.e6cvd.com>.
- [119] Diamond Materials GmbH. <http://www.diamond-materials.com>.
- [120] Laser XFEL. <http://www.bulletins-electroniques.com>.
- [121] F. Peter. Uber Brechungsindizes und Absorptionskonstanten des Diamanten zwi-
schen 644 und 226 um. *Z. Phys.*, 15 :358–368, 1923.
- [122] Cvd diamond booklet. *Diamond Materials GmbH*, 2008.
- [123] A.M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond : A Data Handbook*. Springer, 2001.
- [124] LA Bunsnl and RW Grusmn. Aggregation and dissolution of small and extended
defect structures in type ia diamond. *American Mineralogist*, 70 :608418, 1985.
- [125] Victor Marcel Acosta. *Optical Magnetometry with Nitrogen-Vacancy Centers in
Diamond*. PhD thesis, Université de Californie, Berkeley, 2011.
- [126] C Kurtsiefer, S Mayer, P Zarda, and H Weinfurter. Stable solid-state source of
single photons. *Physical Review Letters*, 85(2) :290–293, 2000.
- [127] Andrew D Greentree, Barbara A Fairchild, Faruque M Hossain, and Steven Pra-
wer. Diamond integrated quantum photonics. *Materials Today*, 11(9) :22–31,
2008.
- [128] Thomas M Babinec, Birgit J M Hausmann, Mughees Khan, Yinan Zhang, Je-
ronimo R Maze, Philip R Hemmer, and Marko Lončar. A diamond nanowire
single-photon source. *Nature Nanotechnology*, 5(3) :195–199, 2010.
- [129] Andrei Faraon, Charles Santori, Zhihong Huang, Victor M Acosta, and Ray-
mond G Beausoleil. Coupling of Nitrogen-Vacancy Centers to Photonic Crystal
Cavities in Monocrystalline Diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 109(033604) :2–6, 2012.
- [130] B. J. M. Hausmann, B. J. Shields, Q. Quan, Y. Chu, N. P. de Leon, R. Evans,
M. J. Burek, A. S. Zibrov, M. Markham, D. J. Twitchen, H. Park, M. D. Lu-
kin, and M. Lončar. Coupling of nv centers to photonic crystal nanobeams in
diamond. *Nano Letters*, 13(12) :5791–5796, 2013.
- [131] S. Castelletto, J. P. Harrison, L. Marseglia, C. Stanley-Clarke, B. C. Gibson,
B. Fairchild, J. P. Hadden, Y-L D. Ho, M. P. Hiscocks, K Ganesan, S. T. Hun-
tington, F. Ladouceur, D. Greentree, S. Praver, J. L. O’Brien, and J. G. Rarity.

BIBLIOGRAPHIE

- Diamond-based structures to collect and guide light. *New Journal of Physics*, 13(2) :025020, February 2011.
- [132] Janine Riedrich-Möller, Laura Kipfstuhl, Christian Hepp, Elke Neu, Christoph Pauly, Frank Mücklich, Armin Baur, Michael Wandt, Sandra Wolff, Martin Fischer, Stefan Gsell, Matthias Schreck, and Christoph Becher. One- and two-dimensional photonic crystal microcavities in single crystal diamond. *Nature nanotechnology*, 7(1) :69–74, January 2012.
- [133] Andrei Faraon, Charles Santori, Zhihong Huang, Kai-Mei C Fu, Victor M Acosta, David Fattal, and Raymond G Beausoleil. Quantum photonic devices in single-crystal diamond. *New Journal of Physics*, 15(2) :025010, February 2013.
- [134] Loic Rondin. *Réalisation d'un magnétomètre à centre coloré NV du diamant*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2012.
- [135] Yi-Ren Chang, Hsu-Yang Lee, Kowa Chen, Chun-Chieh Chang, Dung-Sheng Tsai, Chi-Cheng Fu, Tsong-Shin Lim, Yan-Kai Tzeng, Chia-Yi Fang, Chau-Chung Han, Huan-Cheng Chang, and Wunshain Fann. Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 3(5) :284–288, 2008.
- [136] I Bayn and J Salzman. High-Q photonic crystal nanocavities on diamond for quantum electrodynamics. *The European physical journal applied physics*, 37 :19–24, 2007.
- [137] S Tomljenovic-Hanic, M J Steel, C Martijn de Sterke, and J Salzman. Diamond based photonic crystal microcavities. *Optics Express*, 14(8) :3556–62, April 2006.
- [138] Christine Kreuzer, Janine Riedrich-Möller, Elke Neu, and Christoph Becher. Design of photonic crystal microcavities in diamond films. *Optics express*, 16(3) :1632–44, February 2008.
- [139] Snjezana Tomljenovic-Hanic, Andrew D Greentree, C Martijn de Sterke, and Steven Prawer. Flexible design of ultrahigh-Q microcavities in diamond-based photonic crystal slabs. *Opt. Express*, 17(8) :6465–6475, 2009.
- [140] Janine Riedrich-Möller, Elke Neu, and Christoph Becher. Design of microcavities in diamond-based photonic crystals by Fourier- and real-space analysis of cavity fields. *Photonics and Nanostructures-fundamentals and Applications*, 8(3) :150–162, 2010.
- [141] Thomas M Babinec, Jennifer T Choy, Kirsten J M Smith, Mughees Khan, and Marko Lončar. Design and focused ion beam fabrication of single crystal diamond nanobeam cavities. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 29(1) :10601, 2011.

-
- [142] Jonathan C. Lee, Andrew P. Magyar, David O. Bracher, Igor Aharonovich, and Evelyn L. Hu. Fabrication of thin diamond membranes for photonic applications. *Diamond and Related Materials*, 33 :45–48, 2013.
- [143] Janine Riedrich-Möller, Carsten Arend, Christoph Pauly, Frank Mücklich, Martin Fischer, Stefan Gsell, Matthias Schreck, and Christoph Becher. Deterministic coupling of a single silicon-vacancy color center to a photonic crystal cavity in diamond. *Nano Letters*, 14(9) :5281–5287, 2014. PMID : 25111134.
- [144] Michael Burek, Yiwen Chu, Madelaine Liddy, Parth Patel, Jake Rochman, Mikhail Lukin, and Marko Lončar. High-q optical nanocavities in bulk single-crystal diamond. In *CLEO : 2014*, page SM4M.3. Optical Society of America, 2014.
- [145] Jeffrey W. Baldwin, Maxim Zalalutdinov, Tatyana Feygelson, James E. Butler, and Brian H. Houston. Fabrication of short-wavelength photonic crystals in wide-band-gap nanocrystalline diamond films. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24(1) :50–54, 2006.
- [146] C. F. Wang, R. Hanson, D. D. Awschalom, E. L. Hu, T. Feygelson, J. Yang, and J. E. Butler. Fabrication and characterization of two-dimensional photonic crystal microcavities in nanocrystalline diamond. *Applied Physics Letters*, 91(20), 2007.
- [147] Andrei Faraon, Paul E Barclay, Charles Santori, Kai-Mei C Fu, and Raymond G Beausoleil. Resonant enhancement of the zero-phonon emission from a colour centre in a diamond cavity. *Nature Photonics*, 5(5) :301–305, 2011.
- [148] Matt Eichenfield, Jasper Chan, Ryan M Camacho, Kerry J Vahala, and Oskar Painter. Optomechanical crystals. *Nature*, 462(7269) :78–82, 2009.
- [149] Hugues A Girard, Pierre Benayoun, Candice Blin, Adeline Trouvé, Céline Gesset, Jean-Charles Arnault, and Philippe Bergonzo. Encapsulated nanodiamonds in smart microgels toward self-assembled diamond nanoarrays. *Diamond and Related Materials*, 33(0) :32–37, March 2013.
- [150] Chong Pei Ho, Prakash Pitchappa, Piotr Kropelnicki, Jian Wang, Hong Cai, Yuandong Gu, and Chengkuo Lee. Characterization of polycrystalline silicon-based photonic crystal-suspended membrane for high temperature applications. *Journal of Nanophotonics*, 8(1) :084096, 2014.
- [151] M.C. Larson, B. Pezeshki, and Jr. Harris, J.S. Vertical coupled-cavity microinterferometer on gaas with deformable-membrane top mirror. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 7(4) :382–384, April 1995.

BIBLIOGRAPHIE

- [152] Pierre R Villeneuve, Shanhui Fan, JD Joannopoulos, Kuo-Yi Lim, GS Petrich, LA Kolodziejski, and Rafael Reif. Air-bridge microcavities. *Applied physics letters*, 67(2) :167–169, 1995.
- [153] M Kanskar, P Paddon, V Pacradouni, R Morin, A Busch, Jeff F Young, SR Johnson, Jim MacKenzie, and T Tiedje. Observation of leaky slab modes in an air-bridged semiconductor waveguide with a two-dimensional photonic lattice. *Applied physics letters*, 70(11) :1438–1440, 1997.
- [154] P. D. Garcia, S. Smolka, S. Stobbe P., and Lodahl. Density of states controls anderson localization in disordered photonic crystal waveguides. *Physical Review B*, 82 :165103, Oct 2010.
- [155] Juraj Topolancik, Frank Vollmer, Rob Ilic, and Michael Crescimanno. Out-of-plane scattering from vertically asymmetric photonic crystal slab waveguides with in-plane disorder. *Optics Express*, 17(15) :12470–12480, Jul 2009.
- [156] Kyle Preston, Bradley Schmidt, and Michal Lipson. Polysilicon photonic resonators for large-scale 3D integration of optical networks. *Optics Express*, 15(25) :17283–17290, 2007.
- [157] Kyle Preston, Po Dong, Bradley Schmidt, and Michal Lipson. High-speed all-optical modulation using polycrystalline silicon microring resonators. *Applied Physics Letters*, 92(15) :151104, 2008.
- [158] Francois Gourdon. *Laser organique à base de microcavités à cristaux photoniques 2D*. PhD thesis, Université Paris XIII, 2013.
- [159] Vilson R Almeida, Qianfan Xu, Carlos A Barrios, and Michal Lipson. Guiding and confining light in void nanostructure. *Optics Letters*, 29(11) :1209–1211, Jun 2004.
- [160] Mark G. Scullion, Thomas F. Krauss, and Andrea Di Falco. Slotted photonic crystal sensors. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 13(3) :3675–710, January 2013.
- [161] Xiaonan Chen, Yun-Sheng Chen, Yang Zhao, Wei Jiang, and Ray T. Chen. Capacitor-embedded 0.54 pj/bit silicon-slot photonic crystal waveguide modulator. *Opt. Lett.*, 34(5) :602–604, Mar 2009.
- [162] Jan Hendrik Wülbern, Stefan Prorok, Jan Hampe, Alexander Petrov, Manfred Eich, Jingdong Luo, Alex K.-Y. Jen, Martin Jenett, and Arne Jacob. 40 ghz electro-optic modulation in hybrid silicon–organic slotted photonic crystal waveguides. *Opt. Lett.*, 35(16) :2753–2755, Aug 2010.
- [163] Che-Yun Lin, Xiaolong Wang, Swapnajit Chakravarty, Beom Suk Lee, Weicheng Lai, Jingdong Luo, Alex K.-Y. Jen, and Ray T. Chen. Electro-optic polymer

- infiltrated silicon photonic crystal slot waveguide modulator with 23 db slow light enhancement. *Applied Physics Letters*, 97(9) :–, 2010.
- [164] A Di Falco, L O’Faolain, and T F Krauss. Dispersion control and slow light in slotted photonic crystal waveguides. *Applied Physics Letters*, 92(8), 2008.
- [165] Takayuki Yamamoto, Masaya Notomi, Hideaki Taniyama, Eiichi Kuramochi, Yutaka Yoshikawa, Yoshio Torii, and Takahiro Kuga. Design of a high-Q air-slot cavity based on a width-modulated line-defect in a photonic crystal slab. *Opt. Express*, 16(18) :13809–13817, September 2008.
- [166] Jie Gao, James F Mcmillan, Ming-chung Wu, Jiangjun Zheng, and Solomon Assefa. Demonstration of an air-slot mode-gap confined photonic crystal slab nanocavity with ultrasmall mode volumes. *Appl. Phys. Lett.*, 051123 :10–13, 2010.
- [167] Shota Kita, Shoji Hachuda, Shota Otsuka, Tatsuro Endo, Yasunori Imai, Yoshiaki Nishijima, Hiroaki Misawa, and Toshihiko Baba. Super-sensitivity in label-free protein sensing using a nanoslot nanolaser. *Optics express*, 19(18) :17683–90, August 2011.
- [168] M.R. Lee, B.L. Miller, and P.M. Fauchet. Two-dimensional photonic crystal slot microcavity sensor for virus-sized particle detection. In *Proceedings of Integrated Photonics and Nanophotonics Research and Applications Conference, Boston, MA, USA*, 13, July 2008.
- [169] Wei-Cheng Lai, Swapnajit Chakravarty, Xiaolong Wang, Cheyun Lin, and Ray T. Chen. Photonic crystal slot waveguide absorption spectrometer for on-chip near-infrared spectroscopy of xylene in water. *Applied Physics Letters*, 98(2) :–, 2011.
- [170] H Benisty, J M Lourtioz, A Chelnokov, S Combrie, and X Checoury. Recent advances toward optical devices in semiconductor-based photonic crystals. *Proceedings Of The Ieee*, 94 :997–1023, 2006.
- [171] Y Akahane, T Asano, B S Song, and S Noda. High- $\{Q\}$ photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal. *Nature*, 425(6961) :944–947, 2003.
- [172] Christopher Kang, Christopher T Phare, Yurii a Vlasov, Solomon Assefa, and Sharon M Weiss. Photonic crystal slab sensor with enhanced surface area. *Optics express*, 18(26) :27930–7, December 2010.
- [173] Yoshihiro Akahane, Takashi Asano, Bong-Shik Song, and Susumu Noda. Fine-tuned high-q photonic-crystal nanocavity. *Opt. Express*, 13(4) :1202–1214, Feb 2005.
- [174] Takasumi Tanabe, Akihiko Shinya, Eiichi Kuramochi, Shingo Kondo, Hideaki Taniyama, and Masaya Notomi. Single point defect photonic crystal nanocavity

BIBLIOGRAPHIE

- with ultrahigh quality factor achieved by using hexapole mode. *Applied Physics Letters*, 91(2) :021110–021110–3, Jul 2007.
- [175] B S Song, S Noda, T Asano, and Y Akahane. Ultra-high- $\{Q\}$ photonic double-heterostructure nanocavity. *Nature Materials*, 4(3) :207–210, 2005.
- [176] Hiroshi Sekoguchi, Yasushi Takahashi, Takashi Asano, and Susumu Noda. Photonic crystal nanocavity with a q-factor of 9 million. *Optics Express*, 22(1) :916–924, Jan 2014.
- [177] E Kuramochi, M Notomi, S Mitsugi, A Shinya, T Tanabe, and T Watanabe. Ultrahigh-Q photonic crystal nanocavities realized by the local width modulation of a line defect. *Applied Physics Letters*, 88(4), January 2006.
- [178] Eiichi Kuramochi, Hideaki Taniyama, Takasumi Tanabe, Akihiko Shinya, and Masaya Notomi. Ultrahigh-Q two-dimensional photonic crystal slab nanocavities in very thin barriers. *Applied Physics Letters*, 93(11), September 2008.
- [179] Masaya Notomi. Manipulating light with strongly modulated photonic crystals. *Reports On Progress In Physics*, 73(9) :96501, 2010.
- [180] Z Han, X Checoury, D Neel, S David, M El Kurdi, and P Boucaud. Optimized design for 2×10^6 ultra-high Q silicon photonic crystal cavities. *Optics Communications*, 283(21) :4387 – 4391, 2010.
- [181] Z Han. *Vers le laser Raman à cristal photonique en filière silicium*. PhD thesis, Université Paris Sud XI, 2010.
- [182] Nicolas Cazier. Effets d’optique non linéaire d’ordre trois dans les cavités à cristaux photoniques en silicium : auto-oscillations GHz dues aux porteurs libres et diffusion Raman stimulée., 2013.
- [183] Laurent-Daniel Haret. *Détecteur en silicium sur cristal photonique par absorption non linéaire à deux photons*. PhD thesis, Université Paris Sud XI, 2012.
- [184] Soon-Hong Kwon, Thomas Sunner, Martin Kamp, and Alfred Forchel. Optimization of photonic crystal cavity for chemical sensing. *Optics Express*, 16(16) :11709–11717, 2008.
- [185] Jana Jagerska, Hua Zhang, Zhaolu Diao, Nicolas Le Thomas, and Romuald Hourdré. Refractive index sensing with an air-slot photonic crystal nanocavity. *Optics Letters*, 35 :2523–2525, 2010.
- [186] S G Johnson and J D Joannopoulos. Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell’s equations in a planewave basis. *Optics Express*, 8(3) :173–190, 2001.

-
- [187] Kane S. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Trans. Antennas and Propagation*, pages 302–307, 1966.
- [188] Jean-Pierre Berenger. A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *Journal of Computational Physics*, 114(2) :185 – 200, 1994.
- [189] X Checoury, P Boucaud, J M Lourtioz, O Gauthier-Lafaye, S Bonnefont, D Mulin, J Valentin, F Lozes-Dupuy, F Pommereau, C Cuisin, E Derouin, O Drisse, L Legouezigou, F Lelarge, F Poingt, G H Duan, and A Talneau. 1.5 um room-temperature emission of square-lattice photonic-crystal waveguide lasers with a single line defect. *Applied Physics Letters*, 86(15) :151111, 2005.
- [190] X Checoury, P Crozat, J M Lourtioz, C Cuisin, E Derouin, O Drisse, F Poigt, L Legouezigou, O Legouezigou, P Pommereau, G H Duan, O Gauthier-Lafaye, S Bonnefont, D Mulin, F Lozes-Dupuy, and A Talneau. Single-mode in-gap emission of medium-width photonic crystal waveguides on InP substrate. *Optics Express*, 13(18) :6947–6955, 2005.
- [191] Mark P Hiscocks, Chun-Hsu Su, Brant C Gibson, Andrew D Greentree, Lloyd C L Hollenberg, and François Ladouceur. Slot-waveguide cavities for optical quantum information applications. *Opt. Express*, 17(9) :7295–7303, April 2009.
- [192] Steven G. Johnson, Shanhui Fan, Pierre R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, and L. A. Kolodziejski. Guided modes in photonic crystal slabs. *Phys. Rev. B*, 60 :5751–5758, Aug 1999.
- [193] Charlas Caer, Xavier Le Roux, and Eric Cassan. High-q silicon-on-insulator slot photonic crystal cavity infiltrated by a liquid. *Applied Physics Letters*, 103(25), 2013.
- [194] Ian M. White and Xudong Fan. On the performance quantification of resonant refractive index sensors. *Optics Express*, 16(2) :1020, January 2008.
- [195] R.A. Bauer, N.M. Sbrockey, and W.E. Brower. Quantitative nucleation and growth studies of pcvd diamond film formation on (100) silicon. *Journal of Materials Research*, 8 :2858–2869, 11 1993.
- [196] O. A. Williams. Nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 20(5-6) :621–640, May 2011.
- [197] Mathieu Lions, Samuel Saada, Jean-Paul Mazellier, François Andrieu, Olivier Faynot, and Philippe Bergonzo. Ultra-thin nanocrystalline diamond films (<100 nm) with high electrical resistivity. *physica status solidi*, 3(6) :205–207, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [198] J. Philip, P. Hess, T. Feygelson, J. E. Butler, S. Chattopadhyay, K. H. Chen, and L. C. Chen. Elastic, mechanical, and thermal properties of nanocrystalline diamond films. *Journal of Applied Physics*, 93(4) :2164–2171, 2003.
- [199] E. Scorsone, S. Saada, J. C. Arnault, and P. Bergonzo. Enhanced control of diamond nanoparticle seeding using a polymer matrix. *Journal of Applied Physics*, 106(1) :–, 2009.
- [200] Hugues A Girard, Sandrine Perruchas, Celine Gesset, Marc Chaigneau, Laetitia Vieille, Jean-Charles Arnault, Philippe Bergonzo, Jean-Pierre Boilot, and Thierry Gacoin. Electrostatic Grafting of Diamond Nanoparticles : A Versatile Route to Nanocrystalline Diamond Thin Films. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 1(12) :2738–2746, 2009.
- [201] Nicolas Vaissière. *Synthèse de films de diamant de haute qualité cristalline pour la réalisation de dosimètres pour la radiothérapie*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2014.
- [202] Mathieu Lions. *Synthèse et caractérisation de films ultraminces de diamant polycristallin pour les applications Silicon-On-Diamond*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2011.
- [203] S. Saada, S. Pochet, L. Rocha, J.C. Arnault, and P. Bergonzo. Real time investigation of diamond nucleation by laser scattering. *Diamond and Related Materials*, 18(5-8) :707–712, 2009. Proceedings of Diamond 2008, the 19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide.
- [204] N.K. Annamalai, J. Sawyer, P. Karulkar, W. Maszara, and M. Landstrass. Radiation response of silicon on diamond (sod) devices. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 40(6) :1780–1786, Dec 1993.
- [205] Stefan Bengtsson, Mats Bergh, Anders Soderbarg, Bengt Edholm, Jorgen Olsson, Per Ericsson, and Stefan Tiensuu. Integration of silicon and diamond, aluminum nitride or aluminum oxide for electronic materials. volume 535 of *MRS Proceedings*, 1 1998.
- [206] H Y Tsai, C J Ting, and C P Chou. Evaluation research of polishing methods for large area diamond films produced by chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 16(2) :253–261, 2007.
- [207] A.P. Malshe, B.S. Park, W.D. Brown, and H.A. Naseem. A review of techniques for polishing and planarizing chemically vapor-deposited (CVD) diamond films and substrates. *Diamond and Related Materials*, 8(7) :1198–1213, July 1999.

-
- [208] Thomas Schuelke and Timothy a. Grotjohn. Diamond polishing. *Diamond and Related Materials*, 32 :17–26, February 2013.
- [209] H Hocheng and C C Chen. Chemical-Assisted Mechanical Polishing of Diamond Film on Wafer. *Materials Science Forum*, 505-507 :1225–1230, 2006.
- [210] Evan L.H. Thomas, Geoffrey W. Nelson, Soumen Mandal, John S. Foord, and Oliver A. Williams. Chemical mechanical polishing of thin film diamond. *Carbon*, 68(0) :473 – 479, 2014.
- [211] C. Vivensang, L. Ferlazzo-Manin, M.F. Ravet, G. Turban, F. Rousseaux, and A. Gicquel. Surface smoothing of diamond membranes by reactive ion etching process. *Diamond and Related Materials*, 5(6-8) :840 – 844, 1996. Proceedings of the 6th European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Materials Part 2.
- [212] M Rabarot, J Widiez, S Saada, J . P Mazellier, C Lecouvey, J . C Roussin, J Dechamp, P Bergonzo, F Andrieu, O Faynot, S Deleonibus, L Clavelier, and J P Roger. Silicon-On-Diamond layer integration by wafer bonding technology. *Diamond and Related Materials*, 19(7-9) :796–805, 2010.
- [213] J. Widiez, M. Rabarot, S. Saada, J.-P. Mazellier, J. Dechamp, V. Delaye, J.-C. Roussin, F. Andrieu, O. Faynot, S. Deleonibus, P. Bergonzo, and L. Clavelier. Fabrication of silicon on diamond (sod) substrates by either the bonded and etched-back (soi) (besoi) or the smart-cut technology. *Solid-State Electronics*, 54(2) :158 – 163, 2010.
- [214] A.M. Hynes, H. Ashraf, J.K. Bhardwaj, J. Hopkins, I. Johnston, and J.N. Shepherd. Recent advances in silicon etching for {MEMS} using the ase process. *Sensors and Actuators A : Physical*, 74(1-3) :13 – 17, 1999.
- [215] Y. K. Siew, G. Sarkar, X. Hu, J. Hui, A. See, and C. T. Chua. Thermal curing of hydrogen silsesquioxane. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(1) :335–339, 2000.
- [216] M. J. Loboda, C. M. Grove, and R. F. Schneider. Properties of a-sio :h thin films deposited from hydrogen silsesquioxane resins. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(8) :2861–2866, 1998.
- [217] Chang-Chung Yang and Wen-Chang Chen. The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (hsq) films produced by thermal curing. *J. Mater. Chem.*, 12 :1138–1141, 2002.
- [218] C. W. Holzwarth, T. Barwicz, and Henry I. Smith. Optimization of hydrogen silsesquioxane for photonic applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 25(6) :2658–2661, 2007.

BIBLIOGRAPHIE

- [219] Mark P Hiscocks, Kumaravelu Ganesan, Brant C Gibson, Shane T Huntington, François Ladouceur, and Steven Prawer. Diamond waveguides fabricated by reactive ion etching. *Opt. Express*, 16(24) :19512–19519, November 2008.
- [220] Jingchun Zhang, Jerry W. Zimmer, Roger T. Howe, and Roya Maboudian. Characterization of boron-doped micro- and nanocrystalline diamond films deposited by wafer-scale hot filament chemical vapor deposition for {MEMS} applications. *Diamond and Related Materials*, 17(1) :23 – 28, 2008.
- [221] H. Uetsuka, T. Yamada, and S. Shikata. {ICP} etching of polycrystalline diamonds : Fabrication of diamond nano-tips for {AFM} cantilevers. *Diamond and Related Materials*, 17 :728 – 731, 2008. {NDNC} 2007 Proceedings of the International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2007.
- [222] Y. Ando, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao, and K. Oura. Smooth and high-rate reactive ion etching of diamond. *Diamond and Related Materials*, 11(3) :824–827, 2002-03-01T00 :00 :00.
- [223] Clément Hébert, Sébastien Ruffinatto, David Eon, Michel Mermoux, Etienne Gheeraert, Franck Omnes, and Pascal Mailley. A composite material made of carbon nanotubes partially embedded in a nanocrystalline diamond film. *Carbon*, 52(0) :408 – 417, 2013.
- [224] C. Jégou, L. Michalas L, T. Maroutian, G. Agnus, M. Koutsourelis, G. Papaioannou, L. Largeau, A. Leuliet, P. Aubert, and Ph. Lecoeur. Temperature dependence of the conduction mechanisms through a pb(zr,ti)o3 thin film. *Thin Solid Films*, 563 :32–35, 2014.
- [225] A. I. Gusev. Nanomaterials and nanostructures and nanotechnologies. *Fizmatlit, Moscow*, page 416, 2007.
- [226] X Checoury, D Néel, P Boucaud, C Gesset, H Girard, and S Saada. Nanocrystalline diamond photonics platform with high quality factor photonic crystal cavities. *Applied Physics Letters*, 171115(101) :1–5, 2012.
- [227] X. Checoury. Cristaux photoniques : nouvelles applications pour la détection et émission, 2011.
- [228] Maroun Khoury and David K. Ferry. Effect of molecular weight on poly(methyl methacrylate) resolution. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 14(1) :75–79, 1996.
- [229] H. Huang, K.J. Winchester, a. Suvorova, B.R. Lawn, Y. Liu, X.Z. Hu, J.M. Dell, and L. Faraone. Effect of deposition conditions on mechanical properties of low-temperature PECVD silicon nitride films. *Materials Science and Engineering : A*, 435-436 :453–459, November 2006.

-
- [230] Mark Krämer. *Gallium Nitride-based Microwave High-Power Heterostructure Field-Effect Transistors*. 2006.
- [231] T Asano, B S Song, and S Noda. Analysis of the experimental Q factors (similar to 1 million) of photonic crystal nanocavities. *Optics Express*, 14(5) :1996–2002, 2006.
- [232] B J M Hausmann, I B Bulu, P B Deotare, M McCutcheon, V Venkataraman, M L Markham, D J Twitchen, and M Lončar. Integrated High-Quality Factor Optical Resonators in Diamond. *Nano Letters*, 13(5) :1898–1902, February 2013.
- [233] B. J. M. Hausmann, B. Shields, Q. Quan, P. Maletinsky, M. McCutcheon, J. T. Choy, T. M Babinec, A. Kubanek, A. Yacoby, M. D. Lukin, and M. Lončar. Integrated Diamond Networks for Quantum Nanophotonics. *Nano Letters*, 12(3) :1578–1582, 2012.
- [234] Tao Xu, Mark S. Wheeler, Harry E. Ruda, Mohammad Mojahedi, and J. Stewart Aitchison. The influence of material absorption on the quality factor of photonic crystal cavities. *Opt. Express*, 17(10) :8343–8348, May 2009.
- [235] Caterina Ciminelli, Clarissa Martina Campanella, Francesco Dell’ Olio, Carlo Edoardo Campanella, and Mario Nicola Armenise. Label-free optical resonant sensors for biochemical applications. *Progress in Quantum Electronics*, 37(2) :51 – 107, 2013.
- [236] Frank Niklaus, Peter Enoksson, Edvard Kälvesten, and Göran Stemme. Low-temperature full wafer adhesive bonding. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11(2) :100–107, March 2001.
- [237] G. Roelkens. Ultra-thin benzocyclobutene bonding of iii-v dies onto soi substrate. *Electronics Letters*, 41 :561–562(1), April 2005.
- [238] Yong Ma, Seojin Park, Liwei Wang, and Seng Tiong Ho. Low-loss and strongly confined ingaasp-inp optical waveguide fabricated by benzocyclobutene wafer bonding. In *LEOS 99. IEEE Lasers and Electro-Optics Society 1999 12th Annual Meeting*, volume 2, pages 754–755, 1999.
- [239] J. Oberhammer and G. Stemme. BCB contact printing for patterned adhesive full-wafer bonded 0-level packages. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 14(2) :419–425, April 2005.
- [240] C. H. Wang, J. Zeng, K. Zhao, and H. L. Chan. Chip scale studies of BCB based polymer bonding for MEMS packaging. *2008 58th Electronic Components and Technology Conference*, pages 1869–1873, May 2008.
- [241] Hideo Notsu, Ichizo Yagi, Tetsu Tatsuma, Donald A. Tryk, and Akira Fujishima. Introduction of oxygen-containing functional groups onto diamond electrode sur-

BIBLIOGRAPHIE

- faces by oxygen plasma and anodic polarization. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(10) :522–524, 1999.
- [242] Phillip John, Neil Polwart, Clare E. Troupe, and J. I B Wilson. The oxidation of diamond : The geometry and stretching frequency of carbonyl on the (100) surface. *Journal of the American Chemical Society*, 125(22) :6600–6601, 2003.
- [243] Rabah Boukherroub, Xavier Wallart, Sabine Szunerits, Bernadette Marcus, Pierre Bouvier, and Michel Mermoux. Photochemical oxidation of hydrogenated boron-doped diamond surfaces. *Electrochemistry Communications*, 7(9) :937–940, September 2005.
- [244] Riichiro Ohta, Nagahiro Saito, Yasushi Inoue, Hiroyuki Sugimura, and Osamu Takai. Organosilane self-assembled monolayers directly linked to the diamond surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 22(5) :2005–2009, 2004.
- [245] Hideo Notsu, Ichizo Yagi, Tetsu Tatsuma, Donald A Tryk, and Akira Fujishima. Surface carbonyl groups on oxidized diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 492(1) :31 – 37, 2000.
- [246] Marco Hoeb, Marianne Auernhammer, Sebastian J. Schoell, Martin S. Brandt, Jose A. Garrido, Martin Stutzmann, and Ian D. Sharp. Thermally induced alkylation of diamond. *Langmuir*, 26(24) :18862–18867, 2010. PMID : 21090790.
- [247] Christiaan H. Goeting, Frank Marken, Aurora Gutiérrez-Sosa, Richard G. Compton, and John S. Foord. Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes : an x-ray photoelectron spectroscopy study. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6) :390–396, 2000.
- [248] Didier Delabouglise, Bernadette Marcus, Michel Mermoux, Pierre Bouvier, Jerome Chane-Tune, Jean-Pierre Petit, Pascal Mailley, and Thierry Livache. Biotin grafting on boron-doped diamond. *Chem. Commun.*, pages 2698–2699, 2003.
- [249] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo, V. Ralchenko, A. Dementjev, and O. Loginova. Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma treated diamond films. *Diamond and Related Materials*, 11 :845–850, 2002. 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide.
- [250] Jürgen Ristein. Surface science of diamond : Familiar and amazing. *Surface Science*, 600(18) :3677 – 3689, 2006.
- [251] Wayne S. Stanko and John C. Angus. Reaction rate of hydrogen with diamond powder. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 14(2) :223–224, 1969.
- [252] H A Girard, J C Arnault, S Perruchas, S Saada, T Gacoin, J.-P. Boilot, and P Bergonzo. Hydrogenation of nanodiamonds using MPCVD : A new route

- toward organic functionalization. *Diamond and Related Materials*, 19(7–9) :1117–1123, July 2010.
- [253] E Vanhove, J Sanoit, J C Arnault, S Saada, C Mer, P Mailley, P Bergonzo, and M Nesladek. Stability of H-terminated BDD electrodes : an insight into the influence of the surface preparation. *physica status solidi (a)*, 204(9) :2931–2939, 2007.
- [254] B.B. Pate. The diamond surface : atomic and electronic structure. *Surface Science*, 165(1) :83 – 142, 1986.
- [255] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. Van Vechten, and D. E. Eastman. Quantum photoyield of diamond(111)—a stable negative-affinity emitter. *Physical Review B*, 20 :624–627, Jul 1979.
- [256] J. van der Weide, Z. Zhang, P. K. Baumann, M. G. Wensell, J. Bernholc, and R. J. Nemanich. Negative-electron-affinity effects on the diamond (100) surface. *Physical Review B*, 50 :5803–5806, Aug 1994.
- [257] F Maier, J Ristein, and L Ley. Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces. *Physical Review B*, 64(16) :165411, October 2001.
- [258] F Maier, M Riedel, B Mantel, J Ristein, and L Ley. Origin of Surface Conductivity in Diamond. *Physical Review Letters*, pages 14–17, 2000.
- [259] Kazushi Hayashi, Sadanori Yamanaka, Hideyuki Watanabe, Takashi Sekiguchi, and Hideyo Okushi. Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties in chemical vapor deposited on homoepitaxial diamond films Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties. 81(2) :744 – 753, 1997.
- [260] M. P. Seah. Scattering in electron spectrometers, diagnosis and avoidance. i. concentric hemispherical analysers. *Surface and Interface Analysis*, 20(11) :865–875, 1993.
- [261] D. A. Shirley. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, 5 :4709–4714, Jun 1972.
- [262] D Ballutaud, N Simon, H Girard, E Rzepka, and B Bouchet-Fabre. Photoelectron spectroscopy of hydrogen at the polycrystalline diamond surface. *Diamond and Related Materials*, 15(4-8) :716–719, April 2006.
- [263] Sergio Ferro, Maurizio Dal Colle, and Achille Battisti. Chemical surface characterization of electrochemically and thermally oxidized boron-doped diamond film electrodes. *Carbon*, 43(6) :1191–1203, May 2005.

BIBLIOGRAPHIE

- [264] C. E. Nebel, C. Sauerer, F. Ertl, M. Stutzmann, C. F. O. Graeff, P. Bergonzo, O. A. Williams, and R. Jackman. Hydrogen-induced transport properties of holes in diamond surface layers. *Applied Physics Letters*, 79(27) :4541, 2001.
- [265] A. Denisenko, A. Aleksov, A. Pribil, P. Gluche, W. Ebert, and E. Kohn. Hypothesis on the conductivity mechanism in hydrogen terminated diamond films. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6) :1138–1142, April 2000.
- [266] Jürgen Ristein. Surface transfer doping of diamond. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(4) :R71–R81, February 2006.
- [267] E Vanhove. *Electrodes en diamant B-NCD : Optimisation du matériau pour la stabilisation d'une réactivité élevée*. PhD thesis, École nationale supérieure des mines de Paris, 2010.
- [268] S. Ghodbane, D. Ballutaud, F. Omnès, and C. Agnès. Comparison of the XPS spectra from homoepitaxial {111}, {100} and polycrystalline boron-doped diamond films. *Diamond and Related Materials*, 19(5-6) :630–636, May 2010.
- [269] Kwang-Soup Song, Gou-Jun Zhang, Yusuke Nakamura, Kei Furukawa, Takahiro Hiraki, Jung-Hoon Yang, Takashi Funatsu, Iwao Ohdomari, and Hiroshi Kawarada. Label-free DNA sensors using ultrasensitive diamond field-effect transistors in solution. *Physical Review E*, 74(4) :041919, October 2006.
- [270] L.-C. Lora Huang and Huan-Cheng Chang. Adsorption and immobilization of cytochrome c on nanodiamonds. *Langmuir*, 20(14) :5879–5884, 2004. PMID : 16459604.
- [271] Xianglei Kong, L. C. Lora Huang, S.-C. Vivian Liau, Chau-Chung Han, and Huan-Cheng Chang. Polylysine-coated diamond nanocrystals for maldi-tof mass analysis of dna oligonucleotides. *Analytical Chemistry*, 77(13) :4273–4277, 2005. PMID : 15987136.
- [272] A. Helwig, G. Müller, J.a. Garrido, and M. Eickhoff. Gas sensing properties of hydrogen-terminated diamond. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 133(1) :156–165, July 2008.
- [273] J. Komma, C. Schwarz, G. Hofmann, D. Heinert, and R. Nawrodt. Thermo-optic coefficient of silicon at 1550nm and cryogenic temperatures. *Applied Physics Letters*, 101(4), 2012.
- [274] C. Nebel and J. Ristein. *Semiconductors and Semimetals : Thin-Film Diamond I*. Elsevier Academic Press, 2004.
- [275] T. Sünner, T. Stichel, S.-H. Kwon, T. W. Schlereth, S. Höfling, M. Kamp, and A. Forchel. Photonic crystal cavity based gas sensor. *Applied Physics Letters*, 92(26) :261112, 2008.

- [276] Yu Chen, William S Fegadolli, William M Jones, Axel Scherer, and Mo Li. Ultrasensitive gas-phase chemical sensing based on functionalized photonic crystal nanobeam cavities. *ACS nano*, 8(1) :522–7, January 2014.
- [277] Hannah Clevenson, Pierre Desjardins, Xuetao Gan, and Dirk Englund. High sensitivity gas sensor based on high-q suspended polymer photonic crystal nanocavity. *Applied Physics Letters*, 104(24) :–, 2014.
- [278] Xudong Fan, Ian M White, Siyka I Shopova, Hongying Zhu, Jonathan D Suter, and Yuze Sun. Sensitive optical biosensors for unlabeled targets : A review. *Analytica Chimica Acta*, 620(1-2) :8–26, 2008.
- [279] Xiaoyi Lv, Furu Zhong, Zhenhong Jia, Liangliang Chen, Ji Ma, Hongyan Zhang, Zhuangqi Cao, and Jun Zhou. Development of silicon-on-insulator-based nanoporous silicon photonic crystals for label-free dna detection. *Optical Engineering*, 52(6) :064401–064401, 2013.
- [280] A. Candiani, S. Giannetti, A. Bertucci, R.M. Naife, H. Al-Janabi, M. Konstantaki, A. Cucinotta, S. Pissadakis, R. Corradini, and S. Selleri. Pna-modified photonic crystal fibers for dna detection. In *Lasers and Electro-Optics Europe (CLEO EUROPE/IQEC), 2013 Conference on and International Quantum Electronics Conference*, pages 1–1, May 2013.
- [281] Francesca Carpignano, Gloria Silva, Salvatore Surdo, Valentina Leva, Alessandra Montecucco, Francesca Aredia, Anna Ivana Scovassi, Sabina Merlo, Giuseppe Barillaro, and Giuliano Mazzini. A new cell-selective three-dimensional microincubator based on silicon photonic crystals. *PLoS ONE*, 7(11) :e48556, 11 2012.
- [282] Kevin J Hamblett, Brian B Kegley, Don K Hamlin, Ming-Kuan Chyan, David E Hyre, Oliver W Press, D Scott Wilbur, and Patrick S Stayton. A streptavidin-biotin binding system that minimizes blocking by endogenous biotin. *Bioconjugate chemistry*, 13(3) :588–98, 2002.
- [283] D.S. Wilbur, P.M. Pathare, D.K. Hamlin, P.S. Stayton, R. To, L.A. Klumb, K.R. Buhler, and R.L. Vessella. Development of new biotin/streptavidin reagents for pretargeting. *Biomolecular engineering*, 16(1-4) :113–118, 1999.
- [284] Bao-Shiang Lee, Shalini Gupta, Sangeeth Krishnanchettiar, and Syed Salman Lateef. Capturing sds-treated biotinylated protein and peptide by avidin functional affinity electrophoresis with or without {SDS} in the gel running buffer. *Analytical Biochemistry*, 336(2) :312 – 315, 2005.
- [285] W.W. van Osdol, C. Sung, Dedrick R.L., and J.N. Weinstein. A distributed pharmacokinetic model of two-step imaging and treatment protocols : application to streptavidin-conjugated monoclonal antibodies and radiolabeled biotin.

BIBLIOGRAPHIE

- Journal of nuclear medicine : official publication, Society of Nuclear Medicine*, 34(9) :1552–64, 1993.
- [286] H. Fukishima, H. Morgan, and D.M. Taylor. Self-assembly of avidin and streptavidin with multifunctional biotin molecules. *Thin Solid Films*, 244(1-2) :789–793, 1994.
- [287] Colleen Murray, Paul W. Sutherland, Margaret M. Phung, Melissa T. Lester, Richelle K. Marshall, and John T. Christeller. Expression of biotin-binding proteins, avidin and streptavidin, in plant tissues using plant vacuolar targeting sequences. *Transgenic Research*, 11(2) :199–214, 2002.
- [288] M. Wilchek, E.A. Bayer, and O Livnah. Essentials of biorecognition : the (strept)avidin-biotin system as a model for protein-protein and protein-ligand interaction. *Immun. Lett.*, 103(1) :27–32, 2006.
- [289] C.M. Yam, C.M. Pradier, M. Salmain, N. Fischer-Durand, and G. Jaouen. Molecular recognition of avidin on biotin-functionalized gold surfaces detected by fitrras and use of metal carbonyl probes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 245(1) :204–207, 2002.
- [290] Jillian M. Buriak. Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces. *Chemical Reviews*, 102(5) :1271–1308, 2002.
- [291] Rabah Boukherroub. Chemical reactivity of hydrogen-terminated crystalline silicon surfaces. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9(1-2) :66–72, 2005.
- [292] R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, and D. D. M. Wayner. New synthetic routes to alkyl monolayers on the si(111) surface. *Langmuir*, 15(11) :3831–3835, 1999.
- [293] Matthew R. Linford and Christopher E. D. Chidsey. Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 115(26) :12631–12632, 1993.
- [294] Joong Ho Moon, Ji Won Shin, Sang Youl Kim, and Joon Won Park. Formation of uniform aminosilane thin layers : An imine formation to measure relative surface density of the amine group. *Langmuir*, 12(20) :4621–4624, 1996.
- [295] N. Aissaoui, L. Bergaoui, J. Landoulsi, J.-F. Lambert, and S. Boujday. Silane layers on silicon surfaces : Mechanism of interaction, stability, and influence on protein adsorption. *Langmuir*, 28(1) :656–665, 2012.
- [296] Swapnajit Chakravarty, Yi Zou, Wei-Cheng Lai, and Ray T. Chen. Slow light engineering for high q high sensitivity photonic crystal microcavity biosensors in silicon. *Biosensors and Bioelectronics*, 38(1) :170–176, 2012.

- [297] Alexandre Bongrain, Charles Agnès, Lionel Rousseau, Emmanuel Scorsone, Jean-Charles Arnault, Sébastien Ruffinatto, Franck Omnès, Pascal Mailley, Gaëlle Lissorgues, and Philippe Bergonzo. High sensitivity of diamond resonant microcantilevers for direct detection in liquids as probed by molecular electrostatic surface interactions. *Langmuir*, 27(19) :12226–12234, 2011. PMID : 21805979.
- [298] Charles Agnès, Mathias Bonnauron, Franck Omnès, Jean-Charles Arnault, Philippe Bergonzo, Milos Nesladek, and Pascal Mailley. Local bio-sensitization of nanocrystalline boron doped diamond surfaces with biotin using electrospeaking. *Sensor Letters*, 7(5) :872–879, 2009.
- [299] E. Hutter and J.H. Fendler. Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced Materials*, 16(19) :1685–1706, 2004.
- [300] Cecilia H Lalander, Yuanhui Zheng, Scott Dhuey, Stefano Cabrini, and Udo Bach. Dna-directed self-assembly of gold nanoparticles onto nanopatterned surfaces : Controlled placement of individual nanoparticles into regular arrays. *ACS Nano*, 4(10) :6153–6161, 2010.
- [301] Anne-Laure Morel, Souhir Boujday, Christophe Méthivier, Jean-Marc Krafft, and Claire-Marie Pradier. Biosensors elaborated on gold nanoparticles, a pm-irras characterisation of the igg binding efficiency. *Talanta*, 85(1) :35 – 42, 2011.
- [302] D. Aureau, Y. Varin, K. Roodenko, O. Seitz, O. Pluchery, and Y. J. Chabal. Controlled deposition of gold nanoparticles on well-defined organic monolayer grafted on silicon surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(33) :14180–14186, 2010.
- [303] Ziyi Zhong, Sergiy Patskovskyy, Pierre Bouvrette, John H. T. Luong, and Aharon Gedanken. The surface chemistry of au colloids and their interactions with functional amino acids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(13) :4046–4052, 2004.
- [304] Maroua Ben Haddada, Juliette Blanchard, Sandra Casale, Jean-Marc Krafft, Anne Vallée, Christophe Méthivier, and Souhir Boujday. Optimizing the immobilization of gold nanoparticles on functionalized silicon surfaces : amine-vs thiol-terminated silane. *Gold Bulletin*, 46(4) :335–341, 2013.
- [305] Xiaoyu Wang, Paula E. Colavita, Kevin M. Metz, James E. Butler, and Robert J. Hamers. Direct photopatterning and sem imaging of molecular monolayers on diamond surfaces : Mechanistic insights into uv-initiated molecular grafting. *Langmuir*, 23(23) :11623–11630, 2007.
- [306] Sébastien Ruffinatto. Le diamant pour la bioélectronique : De la fonctionnalisation chimique à la modification physique par des nanotubes de carbone, 2012.

BIBLIOGRAPHIE

- [307] OMLC. <http://omlc.ogi.edu/spectra/water/index.html>.
- [308] Vincent Ball and Jeremy J. Ramsden. Buffer dependence of refractive index increments of protein solutions. *Biopolymers*, 46(7) :489–492, 1998.
- [309] Kerry Allan Wilson and Frank Vollmer. Whispering gallery mode resonator biosensors. In Bharat Bhushan, editor, *Encyclopedia of Nanotechnology*, pages 2837–2849. Springer Netherlands, 2012.
- [310] Daquan Yang, Shota Kita, Feng Liang, Cheng Wang, Huiping Tian, Yuefeng Ji, Marko Lončar, and Qimin Quan. High sensitivity and high Q-factor nanoslotted parallel quadrabeam photonic crystal cavity for real-time and label-free sensing. *Applied Physics Letters*, 105(6) :063118, August 2014.
- [311] S Kossek, C Padeste, and L Tiefenauer. Immobilization of streptavidin for immunosensors on nanostructured surfaces. *Journal of Molecular Recognition*, 9(5) :485–487, 1996.
- [312] Hak-Joon Seok, Mi-Young Hong, Young-Ja Kim, Min-Kyu Han, Dohoon Lee, Jung-Hwa Lee, Jong-Shin Yoo, and Hak-Sung Kim. Mass spectrometric analysis of affinity-captured proteins on a dendrimer-based immunosensing surface : investigation of on-chip proteolytic digestion. *Analytical Biochemistry*, 337(2) :294–07, 2005.
- [313] S. Arnold, M. Khoshsima, I. Teraoka, S. Holler, and F. Vollmer. Shift of whispering-gallery modes in microspheres by protein adsorption. *Optics Letters*, 28(4) :272–274, Feb 2003.
- [314] Matthew M. Hawkeye and Michael J. Brett. Optimized colorimetric photonic-crystal humidity sensor fabricated using glancing angle deposition. *Advanced Functional Materials*, 21(19) :3652–3658, 2011.
- [315] Benjamin Viel, Tilmann Ruhl, and Goetz P. Hellmann. Reversible deformation of opal elastomers. *Chemistry of Materials*, 19(23) :5673–5679, 2007.
- [316] Jongseung Yoon, Wonmok Lee, and Edwin L Thomas. Thermo-chromic block copolymer photonic gel. *Macromolecules*, 41(13) :4582–4584, 2008.
- [317] Qingzhou Cui, Wei Wang, Baohua Gu, and Liyuan Liang. A combined physical-chemical polymerization process for fabrication of nanoparticle-hydrogel sensing materials. *Macromolecules*, 45(20) :8382–8386, 2012.
- [318] Hisashi Saito, Yukikazu Takeoka, and Masayoshi Watanabe. Simple and precision design of porous gel as a visible indicator for ionic species and concentration. *Chem. Commun.*, pages 2126–2127, 2003.

- [319] Yuan-Jin Zhao, Xiang-Wei Zhao, Jing Hu, Juan Li, Wen-Yu Xu, and Zhong-Ze Gu. Multiplex label-free detection of biomolecules with an imprinted suspension array. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(40) :7350–7352, 2009.
- [320] Sunghwan Kim, Alexander N. Mitropoulos, Joshua D. Spitzberg, Hu Tao, David L. Kaplan, and Fiorenzo G. Omenett. Silk inverse opals. *Nature Photonics*, 6(12) :818–823, 2012.
- [321] Ho Sun Lim, Jae-Hwang Lee, Joseph J. Walsh, and Edwin L. Thomas. Dynamic swelling of tunable full-color block copolymer photonic gels via counterion exchange. *ACS Nano*, 6(10) :8933–8939, 2012. PMID : 23020142.
- [322] Yousef Nazirizadeh. *Photonic crystal slabs for low-cost biosensors*. PhD thesis, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, München, 2010.
- [323] Igal Bayn, Boris Meyler, Joseph Salzman, Vladimir Richter, and Rafi Kalish. Single crystal diamond photonic crystal nanocavity : Fabrication and initial characterization. In *Conference on Lasers and Electro-Optics 2010*, page QThL7. Optical Society of America, 2010.

BIBLIOGRAPHIE

Table des figures

1.1	En haut : Détection homogène du changement d'indice de réfraction - En bas : Détection de surface. Les molécules cibles (en rouge) viennent spécifiquement reconnaître les récepteurs (en noir) déposés sur la surface formant une couche modifiant localement l'inde de réfraction.	9
1.2	Principe de fonctionnement d'un détecteur à SPR sur un prisme [5] . . .	12
1.3	(a) Représentation schématique d'un interféromètre Mach-Zender [7] (b) Représentation schématique d'un interféromètre de Young [8]	13
1.4	Résonateur en anneau en silicium [18]	14
1.5	Exemples de représentations schématiques de cristaux photoniques uni- dimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D). . .	17
1.6	Illustration de l'ouverture de bande interdite dans un cristal photonique unidimensionnel ($n_2 < n_1$)	18
1.7	Exemples de réalisation de cristaux photoniques (a) Cavité à CPh 1D [35] (b) CPh 2D infini [32] (c) CPh 3D ayant une structure « tas de bois » [36] (d) CPh 3D de type opale [37]	19
1.8	Illustration de la résonance d'une cavité à CPh réalisée en GaN sur un spectre en transmission. Le CPh se comporte comme un guide d'onde pour des longueurs d'ondes inférieures à 1570 nm et supérieures à 1595 nm. Entre deux, le CPh agit comme un miroir du fait de l'existence d'une bande interdite photonique. La résonance à 1574.8 nm, représentée en insert, présente ici un facteur de qualité de 34000 [38]	21
1.9	Principe de la mesure de transduction optique d'un résonateur à cristaux photoniques	24
1.10	Maille cristalline élémentaire du diamant	29
1.11	Diagramme de phase du carbone	32
1.12	Diamant CVD monocristallin obtenu par reprise de croissance homoé- pitaxiale.	33
1.13	Image MEB d'un film diamant CVD polycristallin de 700 nm d'épaisseur - Vue en coupe	35

TABLE DES FIGURES

1.14	Exemples de différentes fonctionnalisations de surface possibles sur diamant	38
1.15	Comparaison de la stabilité des cycles d'hybridation de brins d'ADN greffés sur différents substrats (diamant, or, silicium, verre et carbone vitreux) par mesures d'intensité de fluorescence émise par le brin d'ADN complémentaire marqué d'un fluorophore [66].	39
1.16	Classification du diamant naturel et de synthèse [118]	40
1.17	Comparaison des domaines de transmission du diamant et de quelques autres matériaux utilisés en opto-électronique (saphire, germanium et séléniure de zinc) [119]	41
1.18	Évolution spectrale de l'indice de réfraction du diamant [122]	42
1.19	Représentation d'un centre N-V dans la maille diamant	43
1.20	(a) Illustration schématique du principe de Franck-Condon pour l'excitation et la fluorescence de la transition principale optique : ${}^3A_2 \leftrightarrow 3E$. La décroissance non-radiative est représentée en pointillés. (b) Spectres d'absorption optique et de fluorescence (excitation à 532nm) à température ambiante d'un diamant HPHT à centres NV ⁻ dont la concentration vaut environ 15 ppm. PSB : Phonon SideBand ; ZPL : Zero-Phonon Line [125]	44
1.21	(a) Lentille solide à immersion fabriquée dans du diamant monocristallin [131] - (b) Cristal photonique en diamant permettant d'exalter le signal de photoluminescence du centre NV par effet Purcell [132]	45
1.22	Résonateur en anneau fabriqué en diamant monocristallin [133].	45
2.1	Représentation des polarisations TE et TM pour les cristaux photoniques bidimensionnels constitués de trous selon l'axe z	54
2.2	Cristal photonique bidimensionnel composé de trous cylindriques d'air dans un substrat de diélectrique (a) Représentation d'un cristal photonique gravé dans une membrane de diélectrique d'épaisseur h . (b) Vue de dessus de la matrice de trous à maille triangulaire dont le paramètre de maille vaut a , et représentation de la première zone de Brillouin de la structure définie par les points Γ , M et K.	55
2.3	Diagramme de bande d'un cristal photonique diamant bidimensionnel constitué d'un réseau de trous d'air de taille infinie dans une matrice de diamant. Le diamètre des trous vaut $0.3a$. La zone grisée représente la bande interdite du CPh. Ce calcul a été réalisé à l'aide du logiciel MPB. L'indice effectif utilisé est de 2.04.	55

2.4	Représentation schématique d'un cristal photonique membranaire, ici de maille carré, obtenu par dissolution de la couche sacrificielle à partir des trous constituant le motif [150]	56
2.5	Diagramme de bandes d'un cristal photonique membranaire à maille triangulaire pour des \vec{k}_{\parallel} variant le long des bords de la zone irréductible de la zone de Brillouin. Le paramètre de maille vaut $a = 400$ nm. Les trous d'air perforent entièrement la membrane selon la direction z et ont un rayon de $0.3a$. Le diamant constitue le milieu d'indice fort 2.4 tandis que l'air est le milieu d'indice faible. Le calcul a été réalisé au moyen d'une décomposition en ondes planes tridimensionnelle. Le cône de lumière est représenté en gris.	57
2.6	Guide d'onde à cristaux photoniques à une rangée de trous manquante, plus couramment appelé guide W1.	61
2.7	Guide à tranchée [160]	61
2.8	Simulation FDTD du profil au centre de la fente du mode propre résonant à $\lambda = 1550$ nm d'une guide fendu à cristaux photoniques en diamant. (a) A gauche, densité énergétique en coupe selon l'axe x dans une cellule élémentaire. A droite, représentation 3D de l'intensité de la composante E_x du champ électrique, en unité arbitraire. (b) Distribution de la composante E_x du champ électrique dans le plan (x,y) , en unité arbitraire.	63
2.9	Image MEB d'une cavité à cristal photonique à fente fabriquée dans du SOI [25]	64
2.10	Illustration de l'interaction lumière-matière entre le champ et les molécules cibles dans un cristal photonique bidimensionnel à fente [160]	65
2.11	Exemples de cavités de types H_1 (a) [170] et L_3 (b) [171]	67
2.12	Représentation d'une cavité à double hétéro-structure [175]. Celle-ci est réalisée à partir de structures de deux structures photoniques de base I et II. Le CPh I consiste en une matrice hexagonale de trous ayant une périodicité a_1 . Le CPh II consiste en un réseau rectangulaire à faces centrées dont le paramètre vaut a_2 , avec $a_2 > a_1$	68
2.13	Schéma d'un exemple de cavité à modulation de largeur de défaut linéique. Le déplacement des trous a été exagérément augmenté pour une meilleure compréhension.	68

TABLE DES FIGURES

2.14	Représentation schématique d'une cavité à cristaux photoniques à tranchée, réalisée par une modulation de la largeur du guide d'onde. a représente la période des trous du cristal photonique et l la largeur de la tranchée. En choisissant un décalage central de 12 nm par exemple, les trous colorés en jaune, vert et bleu sont déplacés respectivement de 12 nm, 8 nm et 4 nm, dans les directions transverses.	69
2.15	Schéma du guide à cristal photonique en approche planaire	70
2.16	Calcul de diagrammes de bandes au moyen d'ondes planes tridimensionnelles de guides W1 à cristal photonique en diamant de maille triangulaire pour une épaisseur normalisée $h/a = 0.6$ et un rayon $r/a = 0.25$. Le calcul a été réalisé au moyen d'ondes planes 3D. Le mode du guide est représenté en rouge. (a) guide W1 classique (b) guide W1 à fente ayant une largeur de $0.05a\sqrt{3}$ (à gauche) et une largeur de $0.1a\sqrt{3}$ (à droite). Les cartes de champs des modes pairs rouge (1) et bleu (2) sont présentés dans les encadrés juxtaposés. Le cône de lumière est représenté par la partie grisée.	75
2.17	Sensibilité en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant pour différentes largeurs de fentes : 98 nm (rouge), 147 nm (vert), 196 nm (bleu) et 245 nm (noir) [50]	76
2.18	Simulation du facteur de qualité en fonction de la largeur de la fente normalisée $l/\sqrt{3}a$ pour une cavité de type Kuramochi pour un guide W1.15, une rayon normalisé $r/a = 0.29$ et une épaisseur $h=0.58a$	76
2.19	Profil du champ E_x le long de l'axe x du cristal photonique pour différentes largeurs de fente	77
2.20	Facteur de qualité en fonction de la largeur de la fente pour un guide W1 (noir) et W1.25 (blanc) en silicium [165]	78
2.21	Simulations des facteurs de qualité et volumes modaux en fonction du décalage des trous pour des cavités de type Kuramochi à fente pour un guide W1.15, une largeur de fente $l=0.1a\sqrt{3}$ nm, différents rayons normalisés r/a et une épaisseur $h=0.58a$. (a) évolution du facteur de qualité. (b) évolution des volumes modaux en unité de $(\lambda/n)^3$, où $n=1$ (air).	79
2.22	Représentation de la composante E_x du champ selon l'axe x pour trois rayons de trous normalisés pour une même largeur de fente de 100 nm, en unité arbitraire.	80
3.1	Image MEB d'un nanoseeding de nanoparticules de diamant sur un substrat de silicium.	87

TABLE DES FIGURES

3.2	Photographie de l'ensemble de recherche DIADEME [201]	88
3.3	Vue de face du réacteur MPCVD DIADEME [201]	90
3.4	Film mince de diamant CVD polycristallin sur un wafer silicium 2 pouces. La couche diamant présente une homogénéité de 2%.	91
3.5	Image MEB d'un film de diamant polycristallin réalisé avec le réacteur DIADEME dont l'épaisseur est de 400 nm - Vue de dessus	92
3.6	Schéma d'un bâti de gravure ICP STS [214]	95
3.7	Différentes étapes du procédé de planarisation d'un film de diamant polycristallin	96
3.8	Film de diamant polycristallin recouvert de 150 nm de silice PECVD	97
3.9	Structure chimique de la résine HSQ. Le groupement R est un hydrogène dans le cas de la HSQ.	97
3.10	Film mince de diamant polycristallin (a) en sortie de croissance (les faces (111) prédominant). (b) en cours d'aplanissement : le haut des pyramides de grains de diamant commencent à être lissés. (c) après aplanissement. Vue à 45° et de dessus.	101
3.11	Caractérisation AFM d'une surface de diamant après lissage en utilisant le procédé de gravure lent. A Gauche : topographie de la surface. A droite : profil de rugosité.	102
3.12	Caractérisation AFM d'une surface de diamant lissée en utilisant le pro- cédé de gravure rapide. A gauche : Topographie de la surface. A droite : profil de rugosité	104
3.13	Images MEB illustrant l'apparition de fissures lors de la gravure de la FOX avec un recuit à 150 °C.	105
3.14	État de surface du diamant au cours des lissages successifs réalisés sur des films de diamant polycristallin de 3 µm d'épaisseur. (a) Film diamant en sortie de croissance (b) Premier lissage (c) Deuxième lissage. La rugosité descend à 30 nm RMS. (d) Troisième lissage.	106
3.15	Représentation schématique de l'architecture d'un RF-MEMS développé dans le cadre du projet Européen NANOCOM [224]	109
3.16	(a) Photographie d'un substrat 2 pouces Si sur lequel est réalisé des RF MEMS à membranes en diamant - (b) Image MEB d'un exemple de motifs étudiés pour le lissage de structures en diamant inférieures à 400 nm d'épaisseur sur or.	110
3.17	Étapes du procédé de microfabrication de cristaux photoniques sur films de diamant polycristallin	111
3.18	Schéma d'un appareil de lithographie électronique [225]	113

TABLE DES FIGURES

3.19	Dessin d'un cristal photonique sur le masque GDS divisé en plusieurs champs (en jaune) et sous champs d'écriture (en bleu). En haut à gauche : la structure fait 500 μm et peut être lue dans un seul champ de la même taille. En bas à gauche : la structure fait 1 mm de long. Plutôt que d'utiliser deux champs de 500 μm , on évite les erreurs de raccord de champ au centre de la cavité en centrant la structure sur une zone couverte par trois champs d'écriture dont le champ central vaut 500 μm . A droite : sous champ de 20 μm centré sur la cavité.	115
3.20	masque de 65 nm de nitrure de silicium enrichi sur 330 nm de diamant	118
3.21	(a) Image MEB du masque de nitrure de silicium recouvert de ZEP sur une couche de diamant polycristallin. Vue à 45 degrés. (b) Vue en coupe des trous réalisés. La gravure est verticale et ne présente pas de stries à la surface des trous.	119
3.22	Images observées en coupe par MEB de la gravure de diamant à l'ICP (a) Gravure de trous pour application dans l'infrarouge (diamètre 300 nm). La gravure est parfaitement anisotrope, des angles inférieurs à 3° ont pu être mesurés. (b) et (c) Test de gravure de trous pour application dans le visible (diamètres de 50 à 150 nm)	121
3.23	Quart d'un substrat 2 pouces sur lequel a été fabriqué des milliers de CPh	122
3.24	Image de découpe à l'entrée des guides. (a) une découpe générant des éclats se traduisant par la destruction de nombreux tapers inversés. (b) une découpe nette est obtenue en deux temps et avec une tranchée définie par lithographie électronique (reproductible)	122
3.25	Images MEB des cristaux photoniques en diamant polycristallin fonctionnant dans l'infrarouge. (a) Deux cavités à cristaux photoniques avec leurs guides d'accès maintenus par des nanopoutrelles. (b) Vue à 45° des nanopoutrelles maintenant le guide suspendu. (c) Vue de dessus d'une cavité à tranchée. (d) Vue proche à 45° d'un cristal photonique avec une tranchée de 135 nm au centre et son guide d'accès.	125
3.26	Représentation schématique du banc de caractérisation en transmission des cristaux photoniques	126
3.27	Spectre en transmission d'une cavité à cristaux photoniques à fente en diamant ayant un facteur de qualité de 6500. L'insert est un zoom sur la résonance	128

3.28	Images optiques en fausses couleurs d'une cavité à différentes longueurs d'onde. Pour plus de clarté une représentation schématique du cristal photonique est superposée à l'image. (a) Transmission du guide pour des longueurs d'onde inférieures à 1615 nm (b) Coupure dans la bande interdite du cristal photonique au-delà de 1622 nm (c) Mode résonant de la cavité à 1621.8 nm. L'échelle est de 1 μm	129
3.29	(a) Évolution de la taille des grains dans un film de diamant polycristallin en fonction de l'épaisseur (b) Évolution de la densité de joints de grains en fonction de la taille des grains dans un film de diamant polycristallin [202]	132
3.30	Étapes du procédé de report de films épais de diamant polycristallin . .	133
3.31	Images optiques infrarouge caractérisant le collage d'un film de diamant polycristallin de quelques microns sur silicium 2 pouces avec un autre substrat en silicium. Les flèches en rouge indiquent des exemples de zones dont le collage n'est pas optimal.	138
3.32	Image MEB d'un film de diamant polycristallin épais reporté sur silice.	141
3.33	Observations MEB d'un film de diamant reporté après gravure. (a) Vue en coupe d'un film aminci à une épaisseur de 200 nm (gauche) et 600 nm (droite) (b) État de surface du film diamant	142
3.34	(a) Images MEB de cavités à cristaux photoniques dédiées au visible et réalisées dans des films minces de 150 nm obtenus à partir du procédé de report. Les trous font 130 nm de diamètre. (b) Image zoomée sur un résonateur optomécanique réalisé dans le même film diamant que les cavités dédiées au visible.	144
4.1	Terminaisons de surface du diamant [86]	148
4.2	Modèle du transfert de charge sur le diamant hydrogéné [258]	150
4.3	Spectres XPS des films de diamant polycristallins utilisés pour la réalisation de CPh (a) Hydrogéné (b) Oxydé	153
4.4	Niveau de cœur du carbone C1s (a) Surface hydrogénée (b) Surface oxydée	154
4.5	Spectres en transmission de cavités à cristaux photoniques pour différents états de surface. Les paramètres du CPh considéré sont : $a = 630$ nm, $r = 0.31a$, $l = 135$ nm, longueur de barrière = 8, $d = 9$ nm. (a) Spectre d'un CPh en fin de réalisation technologique. (b) Rouge : CPh hydrogéné - Noir : CPh hydrogéné après 15 jours - Bleu : CPh oxydé.	156
4.6	Évolution de la partie réelle et imaginaire de l'indice optique de la couche conductrice de surface du diamant hydrogéné en fonction de son épaisseur.	159

TABLE DES FIGURES

4.7	Illustration de la cellule fluide fabriquée pour les caractérisations en phase gaz et liquide et du support sur lequel est fixé l'échantillon contenant les CPh	162
4.8	Schéma du montage expérimental de caractérisation en environnement gaz ou liquide des cristaux photoniques	163
4.9	Spectre en transmission complet de la cavité à CPh présentant un facteur de qualité de 5000 utilisée pour les mesures de détection de gaz.	164
4.10	Spectre en transmission de la cavité mesurée près de la résonance ($Q=5000$) lorsque l'indice de réfraction du milieu environnant passe de celui du vide ($n_{\text{vide}}=1$) à celui de l'azote ($n_{\text{azote}}=1.000294$)	165
4.11	Représentation schématique du montage ayant servi à générer les vapeurs de gaz mesurées par le cristal photonique et le PID en parallèle.	166
4.12	Mesures du spectre en transmission autour de la résonance d'un cristal photonique fendu en diamant lorsque celui-ci est exposé à l'azote pur, puis à un flux de pentane (à gauche) ou d'hexanol (à droite) dilué dans de l'azote. Ici, les spectres sont enregistrés toutes les 5 s pendant quelques minutes lorsque l'état stable est atteint.	167
4.13	En bleu : Décalage en longueur d'onde de la résonance d'un cristal photonique fendu en diamant en réponse à un flux de pentane dilué dans de l'azote pendant un temps d'exposition de 100 s. En rouge : mesure de la concentration de pentane par le PID dans le ballon	170
4.14	(a) Décalage en longueur d'onde de la résonance d'un cristal photonique fendu en diamant dont la surface est oxydée en réponse à un flux d'hexanol dilué dans de l'azote à une concentration de 80 ppm. Le retour à l'état initial se fait en deux temps : 1) diminution suite au changement global de l'indice de réfraction de l'environnement du CPh et 2) diminution progressive suite à la désorption des molécules de gaz en surface du CPh. (b) Évolution du facteur de qualité de la cavité pendant la mesure.	173
4.15	Décalage en longueur d'onde d'un cristal photonique fendu en diamant ayant différents états de surface à un flux d'hexanol dilué dans de l'azote à une concentration de 80 ppm. La durée d'exposition est de 380 s. Noir : état non contrôlé tel qu'il est en sortie de fabrication, principalement oxydé. Gris : hydrogéné.	174

4.16	Décalages en longueur d'onde de la résonance de la cavité d'un cristal photonique fendu en diamant oxydé en réponse à un flux d'hexanol lors de mesures distribuées dans le temps. La longueur d'onde de la résonance est indiquée en haut. De gauche à droite : (1) Première mesure de référence $J=0$ (2) Mesure après 7 jours (3) Mesure après 80 jours. En gris, le CPh est ré-oxydé par un traitement UV/ozone. La valeur initiale du décalage en longueur d'onde est retrouvée.	175
4.17	Décalage en longueur d'onde de la résonance d'un cristal photonique fendu en diamant en réponse à des expositions de 100 s à des flux de pentane et d'hexanol en alternance.	177
5.1	(a) Structure chimique de la biotine (b) Structure de l'avidine	183
5.2	Schéma d'un des quatre sites de liaison de la biotine avec l'avidine illustrant les différents acides aminés impliqués dans la reconnaissance	183
5.3	Différentes étapes de fonctionnalisation de la biotine à la surface du silicium par l'APTES. De gauche à droite : Oxydation de la surface par une solution piranha pour obtenir des fonctions OH en surface - L'APTES se lie aux groupes alcools, laissant les liaisons amines libres - La biotine terminée NHS se lie aux groupes NH_2 - Biorecognition entre l'avidine et la biotine immobilisée [160]	185
5.4	Différentes étapes de fonctionnalisation de la biotine à la surface du diamant par des amines primaires, puis reconnaissance par l'avidine . . .	187
5.5	Représentation schématique du principe de caractérisation par MEB du greffage d'un thiol sur un substrat hydrogéné de diamant, basé sur l'affinité du groupement thiol avec l'or. Etape (1) : greffage de la cystéamine. Etape (2) : les Au-NP se lient aux groupements thiol.	190
5.6	(a) Images MEB d'un cristal photonique à fente en diamant après fonctionnalisation par la cystéamine et immersion dans une solution de nanoparticules d'or. Les billes d'or, représentées par les points blanc d'un diamètre de 10 nm, sont visibles surtout sur la surface mais aussi à l'intérieur de la fente (b) Référence : CPh non greffé par la cystéamine et mis en contact avec la solution d'Au-NP	191
5.7	Représentation schématique du principe de caractérisation par MEB du greffage d'une espèce biotinylée sur un substrat hydrogéné de diamant, basé sur les propriétés de reconnaissance Biotine/Streptavidine-Au. Etape (1) : greffage de la biotine aminée. Etape (2) : reconnaissance par la Streptavidine-Au.	192
5.8	Structure chimique de la biotine-PEG ₂ -NH ₂	193

TABLE DES FIGURES

5.9	Images MEB d'un cristal photonique à fente en diamant biotinylé après reconnaissance par des molécules de streptavidine-Au. Les billes d'or, représentées par les points blanc d'un diamètre de 10 nm, sont visibles sur la surface et aussi à l'intérieur de la fente. Certaines d'entre elles sont entourées en rouge pour plus de visibilité.	194
5.10	Images MEB de la surface d'une couche de diamant lissée après greffage de la biotine et reconnaissance par la streptavidine. (a) Zoom sur une partie greffée de façon non homogène. La zone en gris foncé représente la partie correctement greffée, en contraste avec la zone non greffée en gris clair (b) Greffage homogène d'une cavité à CPh : aucune zone blanche n'est visible.	196
5.11	(a et b) Spectres en transmission de cristaux photoniques ayant une période a de 620 nm, une fente l de 80 nm, pour un décalage central d de 21 nm et une barrière de 9 trous. (a) Spectre enregistré lorsque le CPh est dans son état initial en sortie de fabrication, avant fonctionnalisation. (b) Spectre enregistré après greffage de la biotine en surface (noir) puis après reconnaissance avec la streptavidine (rouge). (c), (d) et (e) Spectres en transmission après fonctionnalisation par la biotine et après reconnaissance par la streptavidine de plusieurs autres cavités. Un décalage de plus de 5 nm en moyenne est observé en moyenne sur les spectres mesurés.	198
5.12	Diagrammes de bande d'un cristal photonique diamant bidimensionnel constitué d'un réseau de trous de taille infinie dans une matrice de diamant immergée dans l'eau. Le diamètre des trous vaut $0.3a$. (a) Calcul au moyen d'une décomposition en ondes planes bi-dimensionnelle (indice effectif de 2,08). La zone grisée représente la bande interdite du CPh (b) Calcul au moyen d'une décomposition en ondes planes tri-dimensionnelle. Le cône de lumière est représenté en gris.	201
5.13	Simulations des facteurs de qualité dans l'eau ($n = 1.33$) en fonction du décalage des trous pour des cavités de type Kuramochi à fente pour un guide $W1.15$ et une période $a = 590$ nm pour différents rayons normalisés r/a . (a) largeur de fente de 50 nm (b) largeur de fente de 100 nm.	202
5.14	Spectre en transmission dans l'eau d'une cavité à cristaux photoniques à fente en diamant ayant un facteur de qualité de 1200. Le signal entre 1590 et 1640 nm est ici saturé et non représenté.	203
5.15	Spectre d'absorption de l'eau de l'UV au lointain IR [307]	203

5.16	Spectres du CPh fonctionnalisé par la biotine utilisé pour la détection de streptavidine en milieu liquide (a) Spectre brut (b) Spectre filtré . . .	205
5.17	Évolution du décalage en longueur d'onde du maximum d'un pic proche de la coupure de bande interdite du CPh utilisé pour la détection de différentes concentrations de streptavidine après saturation par la BSA. La référence correspond à la position du pic du CPh fonctionnalisé par la biotine avant l'étape de saturation par la BSA.	206
5.18	Test de détection de streptavidine à une concentration de 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ - Suivi en temps réel de la position d'un pic près de la fréquence de coupure. La référence est prise par rapport à la dernière valeur de la fréquence enregistrée après injection de la concentration précédente, c'est à dire 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$	207
5.19	Représentations schématiques de capteurs visuels fictifs pour différentes applications (a) Analyse d'eau (b) Détection de drogues (c) Test de grossesse [322]	214
5.20	Images MEB de cavités à cristaux photoniques dédiées au visible réalisées dans des films minces de 150 nm obtenus à partir du procédé de transfert (a) Cristal photonique entier (b) Zoom sur les trous composant le cristal	216
5.21	Spectres de photoluminescence de deux cavités à CPh. En noir, la référence sur une couche de diamant polycristallin non structuré. En rouge, photoluminescence d'une couche de diamant comportant une cavité à CPh. La résonance de la cavité est visible à 618 nm.	217
5.22	(a) Spectres de photoluminescence de 3 cavités en diamant dont les facteurs de qualité mesurés atteignent 1500. Le rayon vaut 62 nm et la période 250 nm. (b) Zoom sur une résonance	218

TABLE DES FIGURES

Liste des tableaux

1.1	Etat de l'art de différents biocapteurs à CPh	26
1.2	Quelques propriétés physiques du diamant comparées à celles du silicium	29
1.3	Prix d'échantillons diamant scCVD distribué par la société Element Six Ltd	34
1.4	Propriétés optiques d'un diamant CVD monocristallin	41
2.1	État de l'art de quelques cavités à cristaux photoniques à fente utilisées pour des applications de détection biochimiques.	66
2.2	Jeu de paramètres utilisés pour la conception de cavités Kuramochi à fente.	81
3.1	Conditions de croissance des films diamant polycristallins sous DIADEME	91
3.2	Paramètres de l'ICP utilisés pour la recette dite « lente »	100
3.3	Paramètres de l'ICP utilisés pour la recette dite « rapide »	104
3.4	Paramètres de dépôt PECVD du masque en nitrure de silicium	118
3.5	Paramètres de gravure ICP pour le masque en nitrure de silicium	118
3.6	Paramètres de gravure ICP pour le diamant	120
3.7	Paramètres de découpe des échantillons en diamant	123
3.8	Paramètres du « bonder » utilisés pour le collage des substrats	137
3.9	Paramètres de gravure du wafer de silicium de 300 μm d'épaisseur.	140
4.1	Différents procédés d'oxydation des surfaces de diamant	149
4.2	Conditions d'hydrogénation plasma utilisées sur les cristaux photoniques en diamant.	151
4.3	Propriétés du pentane et de l'hexan-1-ol pour la détection	165
5.1	Jeu de paramètres utilisés pour la conception de cavités Kuramochi à fente fonctionnant dans l'eau	202
5.2	Tableau comparatif des différentes valeurs de limites de détection obtenues en fonction de la méthode de détermination	211

LISTE DES TABLEAUX

Communications personnelles

Publications

- C. Blin, X. Checoury, H. A. Girard, C. Gesset, S. Saada, P. Boucaud, P. Bergonzo, « Optical Analysis of p-Type Surface Conductivity in Diamond with Slotted Photonic Crystals », *Advanced Optical Materials* 1, 12 (2013), pp. 963-970
- H. A. Girard, P. Benayoun, C. Blin, A. Trouvé, C. Gesset, J.-C. Arnault, P. Bergonzo, « Encapsulated nanodiamonds in smart microgels toward self-assembled diamond nanoarrays », *Diamond and Related Materials*, 33 (2013) pp. 32-37
- I. Roland, Y. Zeng, Z. Han, X. Checoury, C. Blin, M. El Kurdi, A. Ghrib, S. Sauvage, B. Gayral, C. Brimont, T. Guillet, F. Semond, P. Boucaud, « Near-infrared gallium nitride two-dimensional photonic crystal platform on silicon », *Applied Physics Letters*, 105, 1 (2014) pp. 011104-1-3
- C. Blin, Z. Han, M. El Kurdi, S. Sauvage, H. A. Girard, S. Saada, P. Boucaud, X. Checoury, P. Bergonzo, « Surface sensitive diamond photonic crystal for gas sensing », en préparation.

Communications orales

Communications internationales

- S. Saada, C. Mer, R. Hugon, P. Bergonzo, C. Blin, H. Girard, X. Checoury, L. Michalas, M. Koutsourelis, E. Papandreou, G. Papaioannou, A. Leuliet, P. Martins, S. Bansropun, A. Ziaei, « Diamond for RF-MEMS », *XXIII International Materials Research Congress*, Cancún, Mexique (2014)
- C. Blin, S. Ruffinatto, H. A. Girard, S. Saada, P. Boucaud, P. Bergonzo, X. Checoury, « Diamond photonic crystal slotted cavities for biosensing », *META 14*, Singapour, Singapour (2014)

Communications personnelles

- C. Blin, S. Ruffinatto, H. A. Girard, S. Saada, P. Boucaud, P. Bergonzo, X. Checoury, « Optical biosensing with slotted cavities in diamond photonic crystals », *SPIE Photonics Europe*, Bruxelles, Belgique (2014)
- C. Blin, H. A. Girard, P. Boucaud, C. Gesset, S. Saada, X. Checoury, P. Bergonzo, « Slotted cavities in diamond photonic crystals for chemical sensing », *XVIII International Hasselt Diamond Workshop on CVD diamond*, Hasselt, Belgique (2013)
- C. Blin, H. A. Girard, N. Cazier, C. Gesset, S. Saada, X. Checoury, P. Bergonzo, « Slotted cavities in diamond photonic crystals for chemical sensing », *MRS Fall Meeting*, Etats-Unis (2012)

Communications nationales

- X. Checoury, C. Blin, P. Boucaud, C. Gesset, H. Girard, S. Saada, P. Bergonzo, « Nanophotonique sur diamant », *Journées Nano, Micro et Optoélectronique*, Evian-les-bains (2013)

Posters

- C. Blin, S. Ruffinatto, H. A. Girard, S. Saada, P. Boucaud, P. Bergonzo, X. Checoury, « Optical biosensing with slotted cavities in diamond photonic crystals », *The 23rd International Materials Research Congress*, Cancun, Mexique (2014)
- C. Blin, X. Checoury, P. Boucaud, C. Gesset, H. A. Girard, S. Saada, P. Bergonzo, « Cristaux photoniques en diamant pour applications de détection chimique », *Journées Nano Micro et Optoélectronique*, Evian-les-bains (2013)

Vulgarisation

- C. Blin, « Cavities in diamond photonic crystals for chemical sensing », Newsletter de la revue *Renatech* des grandes centrales de technologie du CNRS, mois de mars 2013.

Résumé

La possibilité de fabriquer des dispositifs optiques pour la détection d'interactions chimiques, sans marquage et en temps réel, présente un intérêt croissant. Notamment, les cristaux photoniques (CPh) présentent un fort potentiel pour une telle application. Contrairement au silicium, majoritairement exploité pour la réalisation de telles structures, le diamant possède l'avantage d'avoir une surface carbonée biocompatible permettant une fonctionnalisation covalente et stable de biomolécules spécifiques. Dans ce contexte, cette thèse vise à étudier la potentialité qu'offre ce matériau pour la réalisation de CPh 2D destinés à des applications de biodétection. Pour cela, une plateforme photonique monolithique compacte, intégrable sur silicium et optimisée pour un fonctionnement aux longueurs d'onde proches de 1.55 μm a été développée. Une géométrie de cavité à fente a été retenue afin de maximiser la sensibilité des structures photoniques à leur environnement extérieur. Des méthodes numériques ont permis de préciser les paramètres géométriques des CPh. Des procédés de microstructuration de films minces de diamant polycristallin sur substrat silicium 2 pouces ont été développés et optimisés, pour aboutir à la réalisation de CPh caractérisés par des facteurs de qualité pouvant atteindre 6500. Deux procédés technologiques spécifiques aux films de diamant polycristallin ont notamment été développés : un procédé de lissage et un procédé de transfert de films de diamant sur isolant. La sensibilité optique des CPh en diamant à une modification chimique de surface a ensuite été étudiée et a tout d'abord montré une forte dépendance de leurs performances optiques à de simples variations des terminaisons chimiques du matériau. Par la suite, une preuve de concept de détection surfacique de protéines en milieu liquide par les CPh en diamant a été réalisée en utilisant le système de biorecognition biotine/streptavidine, donnant une limite de détection estimée pour le système à 10 $\mu\text{g/mL}$. Enfin, des travaux préliminaires de détection dans le visible ont été engagés via la réalisation de cavités à CPh fonctionnant à 600 nm, présentant déjà des facteurs de qualité dépassant les 1500.

Mots-clés : diamant polycristallin, cristaux photoniques, nanofabrication diamant, lissage diamant, fonctionnalisation, biodétection.

Abstract

The ability to fabricate optical devices enabling the real time detection of chemical interactions, avoiding the use of markers, has motivated a growing interest. In particular, photonic crystals (PhC) based structures are promising candidates for such applications. Unlike silicon, that has currently been used for most of these demonstrations, diamond offers a high stability and a versatile carbon surface that can be functionalized to covalently bond specific organic or bio-molecules on its surface. In this context, this thesis aims at studying the interests of diamond for the realization of novel 2D PhC dedicated to biodetection applications. A fully monolithic compact photonic platform, integrated on silicon and optimized to work at wavelength of 1.55 μm was developed. A geometry consisting in a slotted cavity was chosen in order to maximize the sensitivity of such photonic structures to their environment. Numerical methods allowed to determine the geometrical parameters of the PhC. Diamond microstructuration processes of polycrystalline diamond films deposited on two-inch silicon wafers were developed and optimized for the realization of PhC cavities with quality factors up to 6500. Two technological processes specifically dedicated to polycrystalline diamond were developed : a smoothing process and a diamond layer on insulator integration by wafer bonding technology process. The optical sensitivity of diamond PhCs to simple surface modifications was studied and showed that, depending on the chemical surface termination, these diamond PhCs exhibit a strong modification of their spectral features. A proof of concept for surface detection in a water environment was realized using the biotin/streptavidin biorecognition system. The detection limit of the system was estimated to be 10 $\mu\text{g/mL}$. Finally, first steps to detection in the visible range were made with the realization of PhC working at 600 nm and exhibiting Q factors exceeding 1500.

Keywords : polycrystalline diamond, photonic crystals, diamond nanofabrication, diamond polishing, functionalization, biodetection.