



HAL
open science

Micro-capteurs optiques fonctionnant dans l'infrarouge pour la détection de polluants émergents en eaux souterraines et marines

Emeline Baudet

► **To cite this version:**

Emeline Baudet. Micro-capteurs optiques fonctionnant dans l'infrarouge pour la détection de polluants émergents en eaux souterraines et marines. Matériaux. Université de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015REN1S041 . tel-01234254

HAL Id: tel-01234254

<https://theses.hal.science/tel-01234254>

Submitted on 26 Nov 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 / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Sciences des Matériaux

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Emeline Baudet

UMR-CNRS 6226
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
Equipe Verres et Céramiques
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Micro-capteurs
optiques
fonctionnant dans
l'infrarouge pour la
détection de
polluants émergents
en eaux souterraines
et marines**

**Thèse soutenue à Rennes
le 2 octobre 2015**

devant le jury composé de :

Chantal COMPERE

Directrice d'unité – IFREMER, Brest / *présidente*

Marc LAMY DE LA CHAPELLE

Professeur - Université de Paris 13 / *rapporteur*

Mario MAGLIONE

Directeur de recherche CNRS - ICMCB / *rapporteur*

Joël CHARRIER

Maître de conférence - FOTON, Lannion /
examineur

Karine MICHEL

Ingénieur de recherche - BRGM / *examinatrice*

Michelle SERGENT

Professeur – Université Aix-Marseille / *examinatrice*

Virginie NAZABAL

Directrice de recherche CNRS / *directrice de thèse*

Bruno BUREAU

Professeur / *co-directeur de thèse*

A mon père,

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans l'Equipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Je remercie X. H. Zhang et Jean-Luc Adam de m'avoir accueillie pendant ces trois années de thèse.

J'adresse mes remerciements aux membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie Marc Lamy de la Chapelle, professeur à l'Université de Paris 13, et Mario Maglione, directeur de recherche CNRS à l'ICMCB, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de thèse en acceptant d'être rapporteurs. Merci également à Joël Charrier, maître de conférence du Laboratoire FOTON, à Michelle Sergent, professeur à l'Université d'Aix-Marseille, à Karine Michel, ingénieur de recherche au BRGM et à Emmanuel Rinnert, ingénieur de recherche à l'IFREMER, d'avoir examiné mes travaux de thèse. Merci à Chantal Compère, directrice d'unité à l'IFREMER, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie également mes directeurs de thèse Virginie Nazabal et Bruno Bureau. Merci à Virginie Nazabal, directrice de recherche CNRS, d'avoir encadré mes travaux de thèse durant ces trois années. Merci pour ta disponibilité (mes excuses auprès de tes enfants...), ton écoute et ton soutien pendant ces trois années et merci pour ces rapports mensuels, qui je dois l'avouer maintenant, m'ont bien aidée pour la rédaction ! Merci à Bruno Bureau, professeur à l'Université de Rennes 1, merci pour tes conseils, tes encouragements et ton humour. Je remercie également Karine Michel et Emmanuel Rinnert mes deux encadrants BRGM et IFREMER. Merci Karine pour le temps que tu m'as consacré notamment lors des prélèvements sur site (il faudra retourner dans cette petite crêperie). Merci Emmanuel pour ton aide, ta disponibilité et ton accueil lors de mes visites brestoises.

Je tiens également à remercier les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer et qui ont contribué à ces travaux de thèse. Merci à toute l'équipe du laboratoire FOTON de Lannion pour la gravure et l'injection optique : Joël Charrier, Loïc Bodiou, Jonathan Lemaitre et Aldo Guttierrez. Merci à Hervé Lhermitte et Olivier de Sagazan de l'Institut Electronique et des Télécommunications de Rennes pour la gravure et le nettoyage RCA des substrats. Merci à Petr Němec de l'Université de Pardubice pour son accueil et sa disponibilité lors ma mobilité en République Tchèque et merci également pour le temps qu'il a consacré aux mesures ellipsométriques sur mes échantillons. Merci à Christophe Cardinaud et Aurélie Girard de l'Institut des Matériaux de Nantes pour les mesures XPS. Merci à Michelle Sergent de l'Université d'Aix-Marseille pour le plan d'expériences. Merci à Jonathan Moreau du Laboratoire Détection, Capteurs et Mesures de l'IFREMER pour le traitement des mesures de détection.

Je remercie tous les membres de l'Equipe Verres et Céramiques, sans qui ces trois années de thèse n'auraient pas été les mêmes.

Merci à Thierry J. pour son accueil si chaleureux dans le bureau 251, merci de m'avoir accueillie à bras ouverts, merci pour cette magnifique pulvé, merci pour toutes ces discussions (et non ça ne me dérange pas quand tu me parles de tes enfants !). Merci TJ Enterprise !

Merci à Thierry P. pour ses montages exceptionnels (avec un magnifique fond plat), pour son accueil toujours (ou presque) chaleureux, merci de m'avoir supportée pendant ces trois ans, tu vas enfin pouvoir souffler.

Merci à Catherine pour ses visites dans le bureau et j'espère qu'un jour tu accepteras de faire une grille de mots fléchés avec moi.

Merci à Johann pour son soutien et son admiration pour les couches minces. Merci à Laurent C. pour toutes ses réflexions sur Lamballe (venant d'un Brestois, ça m'a fait beaucoup rire). Merci à David pour son soutien en tant que Verseau du 22.

Merci à Corinne pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa patience. Merci à Aline et Didier pour leur bonne humeur et leur gentillesse.

Merci à tous les doctorants et post-doctorants de l'Equipe Verres et Céramiques actuels et passés que j'ai pu rencontrer au cours de ces trois ans. Merci à Radwan et Antoine, alias Riri et Fifi, pour nos bons moments et nos galères de doctorants partagées, merci pour les organisations de pots. On se retrouve dans un an pour monter notre entreprise de traiteurs... Merci à Solenn, Céline, Claudia, Julien, Ilia, Yanghai et Yimin (et oui c'est vous les prochains...). Merci Solenn d'avoir été la Chelou du labo, parce qu'on a toujours besoin d'une chelou. Merci à Franck, le P'tit Con, grâce à toi, j'ai pu me défouler pendant les moments les plus stressants de ma thèse. Merci à Florent pour ton calme et ta sérénité (oublie pas ta camomille)... Merci à Fred pour son amour du 22, pour les Musclés et pour les victoires (sans tricher) aux mots fléchés, plus jamais je ne ferai de pari avec toi. Merci à Rémi pour son rire légendaire.

Merci à toute l'Equipe du Laboratoire Détection, Capteurs et Mesures de l'IFREMER pour leur accueil. Merci à Florent, Kada, Jonathan et Morgan.

Merci au bureau des pourritures « Follement Breizh » : Chef Pourriture, Big Boss et La chelou.

Merci à Lydie Paugam pour ses bons moments passés en TP.

Merci aux voitures Renault qui ont su m'apporter joie et sérénité pendant ces trois années.

Merci à l'astrologue du 20 minutes pour ces horoscopes toujours aussi positifs et encourageants.

Mais une thèse ne se déroule pas seulement au labo... Alors merci également à ma famille, merci de m'avoir soutenue pendant ses longues années : ma mère, mes frères et mes belles-sœurs, mon oncle et ma tante, mes cousines et ma grand-mère. Et merci aux greluches : Mel, Poupinette, Karine et Lulu.

Merci à tous !

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE 1 - Pollution des eaux et Stratégie de mesure

INTRODUCTION.....	4
1. POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES ET MARINES	5
1.1. La pollution des eaux souterraines.....	7
1.2. La pollution marine.....	11
2. STRATEGIES DE MESURE	16
2.1. La politique de l'Eau	16
2.2. Les Normes de Qualité Environnementale (NQE)	20
2.3. Mesures de référence	22
2.4. Mesures sur sites.....	23
3. LES CAPTEURS MIR	25
3.1. Le moyen infrarouge	25
3.2. La spectroscopie en mode ATR	26
3.3. La spectroscopie par ondes évanescentes	28
4. L'OPTIQUE INTEGREE POUR LA DETECTION DANS LE MIR	31
4.1. Les capteurs en optique intégrée.....	31
4.1.1. <i>Les guides d'ondes optiques et capteurs à champ évanescent</i>	32
4.1.2. <i>Autres familles de capteurs optiques</i>	33
 La réfractométrie.....	34
 Les capteurs reposant sur la résonance plasmonique de surface	34
 Les résonateurs optiques	34
4.2. Les capteurs en optique intégrée à 1,55 µm.....	35
4.3. Les capteurs en optique intégrée MIR	36
4.4. Les sources de lumière MIR.....	40
5. ETUDES SPECTRALES DE MOLECULES POLLUANTES	43
5.1. Les hydrocarbures aromatiques [20, 74, 75].....	43
5.1.1. <i>Le benzène</i>	43
5.1.2. <i>Le toluène</i>	44

5.1.3. L'éthylbenzène	45
5.1.4. Le xylène	46
5.2. Conclusion de l'étude	47
CONCLUSION.....	49
BIBLIOGRAPHIE	50

CHAPITRE 2 - Les matériaux vitreux pour le développement du capteur moyen infrarouge

INTRODUCTION.....	53
1. LES VERRES DE CHALCOGENURE	54
2. CHOIX DU SYSTEME VITREUX GE-SB-SE	57
3. SYNTHÈSE DES VERRES DANS LE PSEUDO-BINAIRE (GESE₂)_{100-x}(SB₂SE₃)_x	60
3.1. Purification du sélénium.....	60
3.2. Synthèse des verres séléniures	62
4. CARACTERISATIONS DES VERRES MASSIFS	65
4.1. Analyse de la composition.....	65
4.2. Analyse thermique	66
4.3. Mesure de densité.....	68
4.4. Mesure du coefficient de dilatation	69
4.5. Caractérisations optiques.....	70
4.5.1. <i>Band-gap optique</i>	70
4.5.2. <i>Indices de réfraction</i>	75
 Mesure de l'indice de réfraction dans le proche infrarouge.....	76
 Mesure de l'indice de réfraction dans le MIR	80
4.6. Caractérisation structurale par spectroscopie de diffusion Raman.....	81
4.6.1. <i>Etat de l'art</i>	81
 Etude du binaire Ge-Se.....	83
 Ajout de Sb dans le système Ge-Se	84
4.6.2. <i>Caractérisation des verres du pseudo-binaire GeSe₂-Sb₂Se₃</i>	86
5. CHOIX DE DEUX COMPOSITIONS : SE-2 ET SE-6	91

CONCLUSION.....	93
BIBLIOGRAPHIE	94

CHAPITRE 3 - Des couches minces aux capteurs

INTRODUCTION.....	98
1. PROCÉDES DE DÉPÔT DE COUCHES MINCES PAR PVD	99
1.1 Evaporation	99
1.1.1. Principe de l'évaporation thermique	99
1.1.2. L'ablation laser pulsée (PLD, Pulsed Laser Deposition)	100
1.1.3. L'épitaxie par jets moléculaires (MBE, Molecular Beam Epitaxy)	101
1.2 Pulvérisation.....	102
1.2.1. Principe de la pulvérisation	102
Plasma	103
Régime et rendement de pulvérisation [25, 26]	104
Emission des atomes pulvérisés	107
Transport des atomes pulvérisés vers le substrat.....	108
1.2.2. Les couches minces.....	109
Croissance des couches	109
La structure des couches minces.....	110
1.2.3. Systèmes de pulvérisation cathodique	111
Pulvérisation cathodique DC	112
Pulvérisation cathodique RF.....	113
Effet magnétron	114
1.3 Dépôt de couches minces Ge-Sb-Se	115
1.3.1. Appareillages.....	115
1.3.2. Cibles de verre Ge-Sb-Se	116
1.3.3. Préparation des substrats.....	116
1.3.4. Paramètres de dépôt.....	117
2. PLAN D'EXPERIENCES	118
2.1. Principe du plan d'expériences	118
2.2. Application au dépôt de couches minces.....	119

2.2.1.	<i>Domaine expérimental</i>	120
2.2.2.	<i>Modèle mathématique</i>	121
2.2.3.	<i>Matrice d'expériences</i>	121
2.2.4.	<i>Réponses</i>	122
	 <i>Composition chimique</i>	123
	 <i>Indices de réfraction NIR et MIR</i>	123
	 <i>Energie de band-gap E_g</i>	123
	 <i>Vitesse de dépôt</i>	124
	 <i>Rugosité de surface</i>	124
2.3.	<i>Analyses des réponses</i>	124
2.3.1.	<i>Composition chimique</i>	126
2.3.2.	<i>Indices de réfraction NIR et MIR</i>	131
2.3.3.	<i>Energie de la bande interdite (band-gap)</i>	134
2.3.4.	<i>Vitesse de dépôt</i>	136
2.3.5.	<i>Rugosité de surface</i>	137
2.3.6.	<i>Conclusion de l'étude</i>	139
3.	DEPOT DE COUCHES MINCES PAR CO-PULVERISATION : ETUDE DU PSEUDO-BINAIRE	
	GESE₂-SB₂SE₃	140
3.1.	Etude de la composition.....	141
3.2.	Etude de la morphologie	143
3.4.	Etude de l'indice de réfraction NIR et MIR.....	145
3.5.	Conclusion de l'étude	146
4.	ANALYSES STRUCTURALES DES COUCHES MINCES 2S1G-SE-2 ET 2S1G-SE-6	146
4.1.	Analyse Raman	147
4.2.	Analyse par spectroscopie de photoélectrons X de couches 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6..	150
4.2.1.	<i>Principe de l'analyse XPS</i>	150
4.2.2.	<i>Calibration de l'appareillage</i>	151
4.2.3.	<i>Résultats</i>	152
4.2.4.	<i>Analyse angulaire et érosion ionique des couches minces 2S1G-Se-6</i>	154
5.	MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT	161
5.1.	Principe de la mesure	161
5.1.1.	<i>Angle de contact ϑ</i>	161

5.1.2. Tension de surface.....	163
5.1.3. Modèle de Owens-Wendt.....	163
5.2. Analyses des mesures pour une couche 2S1G-Se2 et 2S1G-Se6.....	165
CONCLUSION.....	168
BIBLIOGRAPHIE	169

CHAPITRE 4 - Guides d'onde en verre de chalcogénure pour l'optique intégrée

INTRODUCTION.....	172
1. DESIGN DU GUIDE D'ONDE CHALCOGENURE	174
1.1 Propagation de la lumière dans le guide d'onde.....	174
1.2 Facteur de puissance η	176
1.3 Méthode de l'indice effectif.....	177
1.4 Géométrie du guide d'onde ruban séléniure.....	178
2. CARACTERISATION DE LA STRUCTURE IR PAR ELLIPSOMETRIE	181
3. MICRO-STRUCTURATION DU GUIDE D'ONDE	183
3.1. Techniques de réalisation de guides d'onde.....	184
3.1.1. L'échange ionique sur verre.....	184
3.1.2. Le lift-off.....	185
3.1.3. L'implantation ionique.....	185
3.1.4. Le thermomoulage.....	186
3.1.5. La photoinscription.....	186
3.1.6. La gravure chimique ou voie humide.....	187
3.1.7. La gravure physique ou voie sèche.....	187
 Plasma inerte.....	188
 Plasma réactif.....	188
3.2. Photolithographie.....	191
3.3. Gravure de la structure IR.....	192
3.3.1. Gravure RIE-ICP sous CF_4	192
3.3.2. Gravure RIE-ICP sous SF_6 / CHF_3	193

3.3.3. Conclusion de l'étude.....	194
4. INJECTION ET MESURE DE PERTES OPTIQUES.....	195
4.1. Bancs optiques NIR et MIR	195
4.2. Caractérisations optiques à 1,55 μm	196
4.2.1. Principe de la mesure.....	196
✚ Injection optique	196
✚ Mesure de pertes optiques	196
4.2.2. Mesure de pertes optiques dans le guide planaire.....	197
4.3. Caractérisation optique dans le MIR (6,3 μm et 7,8 μm)	198
4.3.1. Injection optique MIR dans le guide planaire	198
4.3.2. Injection optique MIR dans le guide ruban.....	199
CONCLUSION.....	201
BIBLIOGRAPHIE	203

CHAPITRE 5 - Application environnementale - Détection de molécules polluantes

INTRODUCTION.....	205
1. FONCTIONNALISATION DE SURFACE	206
1.1 Objectifs de la fonctionnalisation de surface	206
1.2 Etude de différents polymères.....	208
1.3 Optimisation du dépôt de polymère	211
1.3.1. Choix du polymère et méthode de dépôt par drop casting	211
✚ Poly-acrylonitrile-co-butadiène (PAB).....	212
✚ Polyisobutylène (PIB).....	212
✚ Principe du dépôt par drop casting	213
✚ Mesure d'atténuation du signal de l'eau	213
1.3.2. Dépôt par spin coating	215
✚ Principe du dépôt par spin coating.....	215
✚ Optimisation des paramètres de dépôt par spin coating.....	216
✚ Répétabilité du dépôt de polymère par spin coating.....	217
1.4. Fonctionnalisation du guide d'onde.....	219

2. DETECTION DE POLLUANTS PAR SPECTROSCOPIE ATR EN FLUX.....	219
2.1. Principe de la mesure de détection de polluants.....	219
2.2. Détection de molécules polluantes sur cristal ATR ZnSe recouvert d'un film de PIB	220
2.2.1. <i>Hydrocarbures : BTX</i>	220
+ Limite de détection.....	220
+ Compétition entre les hydrocarbures	223
2.2.2. <i>Polluant émergent : ibuprofène</i>	224
2.3. Détection de molécules polluantes sur cristaux ATR ZnSe avec dépôt d'une couche mince Ge-Sb-Se	225
2.3.1. <i>Dépôt de couche mince sur cristal ATR par co-pulvérisation</i>	225
2.3.2. <i>Détection d'hydrocarbures</i>	227
3. PRELEVEMENTS ET ETUDE D'ECHANTILLONS PRELEVES SUR SITE	230
3.1. Eau souterraine polluée en hydrocarbures.....	230
3.2. Eau de station d'épuration	233
3.2.1. <i>Etude des eaux de STEP</i>	236
3.2.2. <i>Dopage des eaux de STEP</i>	237
+ Dopage avec des hydrocarbures : BTX	237
+ Dopage avec un polluant émergent : l'ibuprofène	238
3.3. Eau de mer.....	238
3.2.1. <i>Etude des eaux de mer</i>	239
3.2.2. <i>Dopage des eaux de mer</i>	240
+ Dopage avec des hydrocarbures : BTX	240
+ Dopage avec des hydrocarbures aromatiques polycycliques : HAP.....	241
CONCLUSION.....	242
BIBLIOGRAPHIE	243
CONCLUSION GENERALE.....	245
ANNEXE : ETUDES SPECTRALES DE MOLECULES POLLUANTES	249

Introduction Générale

L'eau est une molécule indispensable à toute forme de vie sur terre. Par conséquent, la protection de l'eau, tout comme celle des écosystèmes dont elle dépend, est nécessaire et vitale à la santé de l'Homme et au maintien de ses activités. Aujourd'hui, le constat sur la qualité des eaux est inquiétant et généralisé, en effet, on observe aux niveaux mondial, européen et national, la dégradation physique et chimique des eaux souterraines et marines. Des décisions importantes sont prises depuis maintenant plusieurs décennies afin de répondre à cette situation de crise environnementale. Ainsi, la politique de l'eau (la Directive Cadre sur l'eau, la loi Grenelle ou bien encore les Agences de l'eau) met en application différents outils législatifs et réglementaires permettant de trouver un équilibre entre l'usage de l'eau et la lutte contre sa pollution. De même, on observe le développement d'outils technologiques permettant de surveiller et contrôler la qualité des eaux souterraines et marines.

La pollution des eaux est aujourd'hui très complexe à caractériser et traiter car les sources de pollution sont multiples : l'industrie, l'agriculture ou bien encore le rejet des eaux usées domestiques. Ainsi, les polluants présents dans les eaux sont de plus en plus variés et difficiles à détecter : hydrocarbures, nitrates, pesticides, substances radioactives, métaux lourds, phtalates, résidus médicamenteux... Aussi, on observe aujourd'hui le développement d'une grande variété de capteurs reposant sur différents modes de transduction. Rien qu'en optique, citons la réfractométrie, la résonance plasmonique de surface, la luminescence, la fluorescence ou encore les capteurs à champ évanescent.

C'est dans ce contexte environnemental que se situe ce travail de thèse consistant à développer un micro-capteur optique, fonctionnant dans le moyen infrarouge, permettant de détecter in-situ les molécules polluantes en eaux souterraines et marines. En effet, ces molécules possèdent des fonctions chimiques ayant leurs niveaux d'énergie vibrationnels qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le moyen infrarouge, c'est-à-dire dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 2,5 μm et 25 μm . Plus spécifiquement, l'objet de ce travail est de développer des guides d'onde optiques à base de verre de chalcogénure sensibles aux molécules cibles via l'absorption de la partie évanescente de la lumière guidée se propageant à sa surface.. Les verres de chalcogénure (à base de soufre, de sélénium et/ou de tellure), développés au sein de l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, ont démontré tout leur potentiel dans ce domaine de longueur d'onde. En effet, ces verres se distinguent notamment des autres familles de verres par leur transparence très étendue dans l'infrarouge, pouvant atteindre 25 μm pour les verres de tellures. Ils présentent également l'avantage de pouvoir être mis en forme aisément pour fabriquer, par exemple, des lentilles moulées, des micro-sphères, des fibres optiques ou, bien sûr,

des guides planaires. Ce mémoire de thèse est composé de cinq chapitres qui s'articulent autour des différentes étapes d'élaboration du micro-capteur optique pour la détection de molécules polluantes en eaux marines et souterraines.

Dans le **Chapitre 1**, nous ferons un état des lieux des différentes pollutions qui affectent aujourd'hui les eaux souterraines et marines. Puis, nous détaillerons les mesures législatives mises au point à différentes échelles (mondiale, européenne, nationale et régionale) ainsi que les divers outils technologiques utilisés pour surveiller, contrôler et diminuer la pollution des eaux. Nous verrons ensuite les techniques de détection dans l'infrarouge utilisées actuellement en détaillant plus spécifiquement l'optique intégrée pour la détection dans le moyen infrarouge.

Le **Chapitre 2** traitera de la première étape d'élaboration du guide d'onde optique, c'est à dire le choix et la synthèse du matériau. Ainsi, après avoir présenté les verres de chalcogénure, nous justifierons le choix et expliquerons la synthèse de cibles de verres Ge-Sb-Se. Deux compositions servant à l'élaboration du guide d'onde, seront choisies après les différentes caractérisations (chimiques, physiques, optiques et structurales) des verres de ce système.

Le **Chapitre 3** détaillera l'étape de mise en forme du matériau, c'est-à-dire le dépôt de couche mince par pulvérisation cathodique RF magnétron. Ainsi, après avoir cité les divers procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) de couches minces, nous détaillerons plus spécifiquement la méthode employée lors du dépôt de couches minces chalcogénure. Puis, à l'aide d'un plan d'expériences, nous optimiserons les paramètres de dépôt (pression en argon, puissance RF et temps de dépôt) en vue de réaliser le guide d'onde optique.

Le **Chapitre 4** développera donc l'étape de réalisation du guide d'onde optique composé d'une alternance de deux couches de chalcogénure Ge-Sb-Se de compositions différentes. Dans un premier temps, nous expliquerons les simulations réalisées permettant de déterminer la géométrie du guide d'onde. Puis l'étape de micro-structuration du guide par gravure physique sera expliquée, pour enfin réaliser l'injection optique (proche et moyen infrarouge) et les mesures de pertes du guide d'onde.

Enfin, dans le **Chapitre 5**, nous effectuerons la fonctionnalisation de surface du guide d'onde en déposant à sa surface un polymère hydrophobe, cette étape permet de s'affranchir du signal de l'eau et de pré-concentrer les molécules organiques à la surface du guide d'onde permettant alors une détection des polluants présents dans les eaux souterraines et marines. L'optimisation de la fonctionnalisation de surface et la détection de molécules polluantes sera réalisée sur cristal ATR

(Attenuated Total Reflection) ZnSe à partir de solutions polluantes, dans un premier temps préparées en laboratoire, puis dans un deuxième temps à partir d'échantillons naturels prélevés sur site (eaux souterraines polluées en hydrocarbures et eaux de station d'épuration).

CHAPITRE 1

Pollution des eaux et
Stratégie de mesure

INTRODUCTION	4
1. POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES ET MARINES	5
1.1. La pollution des eaux souterraines.....	7
1.2. La pollution marine.....	11
2. STRATEGIES DE MESURE	16
2.1. La politique de l'Eau	16
2.2. Les Normes de Qualité Environnementale (NQE)	20
2.3. Mesures de référence	22
2.4. Mesures sur sites.....	23
3. LES CAPTEURS MIR	25
3.1. Le moyen infrarouge	25
3.2. La spectroscopie en mode ATR	26
3.3. La spectroscopie par ondes évanescentes	28
4. L'OPTIQUE INTEGREE POUR LA DETECTION DANS LE MIR.	31
4.1. Les capteurs en optique intégrée.....	31
4.1.1. <i>Les guides d'ondes optiques et capteurs à champ évanescent</i>	32
4.1.2. <i>Autres familles de capteurs optiques</i>	33
 La réfractométrie.....	34
 Les capteurs basés sur la résonance plasmonique de surface.....	34
 Les résonateurs optiques	34
4.2. Les capteurs en optique intégrée à 1,55 µm.....	35
4.3. Les capteurs en optique intégrée MIR	36
4.4. Les sources de lumière MIR.....	40
5. ETUDES SPECTRALES DE MOLECULES POLLUANTES	43
5.1. Les hydrocarbures aromatiques.....	43
5.1.1. <i>Le benzène</i>	43
5.1.2. <i>Le toluène</i>	44
5.1.3. <i>L'éthylbenzène</i>	45
5.1.4. <i>Le xylène</i>	46
5.5. Conclusion de l'étude	47

CONCLUSION.....	49
BIBLIOGRAPHIE	50

INTRODUCTION

La qualité et la gestion de nos ressources en eau sont fortement mises en danger par le gaspillage, la pollution ou bien encore l'inégalité face à l'accès à l'eau. Nous constatons aujourd'hui une dégradation de la qualité des eaux, aussi bien souterraines que marines. A la dégradation physiques (barrages, détournement de rivières, captage...) s'ajoute une dégradation chimique due au déversement de produits chimiques tels que les nitrates, les pesticides, les hydrocarbures ou bien encore les médicaments. Aux niveaux mondial, européen et national, des mesures sont mises en place afin de réagir à cette situation environnementale, ainsi, la potabilité de l'eau et la qualité de ses ressources requièrent de plus en plus de moyen de surveillance, de traitements et une législation accrue. Il existe aujourd'hui un réel besoin en technologies innovantes permettant de contrôler en continu et in situ la qualité des eaux souterraines et marines. Le développement de capteurs fonctionnant dans la gamme spectrale du moyen infrarouge s'inscrit dans ce contexte. Ces capteurs apparaissent actuellement comme étant parmi les plus prometteurs, en effet, ce domaine de longueurs d'onde contient les signatures caractéristiques des molécules organiques polluantes qui se retrouvent dans notre environnement.

Ce chapitre a pour objectif, dans une première partie, de faire un état des lieux non exhaustif de la pollution chimique qui affecte aujourd'hui les eaux souterraines et les eaux marines. Puis nous détaillerons les différentes mesures législatives et les moyens mis en œuvre aux niveaux européen et français ainsi que les outils utilisés pour mesurer, contrôler et diminuer la pollution des eaux souterraines et marines. Dans une troisième partie, nous détaillerons le principe de différentes techniques de détection fonctionnant dans le moyen infrarouge. Dans la quatrième partie, nous présenterons l'optique intégrée et le potentiel que cette technologie peut offrir à la détection de polluants en eaux souterraines et marines. Et enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous réaliserons une étude spectrale de différentes molécules polluantes afin de déterminer les molécules cibles de démonstration dans le cadre de l'élaboration du micro-capteur optique.

1. Pollution des eaux souterraines et marines

L'eau est omniprésente sur terre : mers, océans, nappes phréatiques et aquifères, glaciers et calottes polaires, rivières et fleuves ; principalement dans les océans qui couvrent plus de 70 %, soit 361 millions des 510 millions de km² de la surface terrestre. Cependant, la répartition sur Terre n'est pas totalement homogène et les régions arides recouvrent 31 % des terres émergées, ces dernières sont elles-mêmes touchées à 40 % par la désertification. L'ensemble des réserves d'eau représentent 1,36 milliards de km³ et l'eau se trouve en plus grande proportion sur la terre sous forme liquide, à quasiment 98 %. Les plus importants stocks d'eau sont bien sûr les océans et les mers, 1320 milliards de km³ (97,2 % du total), 25 à 29 millions de km³ (environ 1,8 % à 2%, suivant les estimations) se trouvent dans les glaciers et les calottes glaciaires, 13 millions de km³ (0,9 %) sont des eaux souterraines, 250 000 km³ (0,02 %) d'eau douce de lacs, mers intérieures et fleuves et enfin, 12 900 km³ d'eau est présente dans l'atmosphère.

Aussi, l'eau sur Terre est composée à 97,2 % d'eau salée contenue dans les mers et océans et l'eau douce représente donc moins de 3 % dont la majorité n'est pas accessible par l'homme. En effet sur les 38,3 millions de km³ d'eau douce, 25 à 29 millions sont prisonniers du froid, dans les calottes polaires et les glaciers, 4,6 millions sont en profondeur donc inaccessibles. L'eau douce restante, utilisable par l'homme, ne représente alors plus que 0,3 % dont 95 % d'eau souterraine.

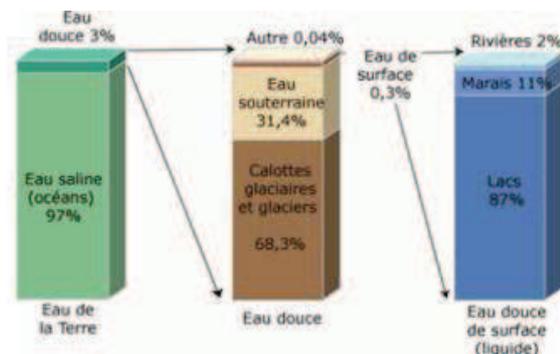


Figure 1 : Répartition de l'eau sur Terre

L'eau est une substance indispensable à tous les êtres vivants présents sur Terre : les hommes, les animaux et les plantes. Mais l'eau est également une ressource indispensable aux développements des sociétés humaines, en effet nos besoins et nos activités nécessitent l'utilisation de l'eau, comme le prouve l'implantation des plus grandes villes de la planète : celles-ci se trouvent à proximité de la mer, d'une rivière ou bien encore d'un lac. La croissance des activités humaines au cours de l'histoire a donc engendré une très forte augmentation des volumes d'eau utilisés. Les usages domestiques de

l'eau sont les plus vitaux et par conséquent les plus anciens. L'accès à l'eau étant devenu de plus en plus facile, l'usage domestique de l'eau n'a fait que croître ces deux derniers siècles. La consommation de l'eau a également considérablement augmenté du fait de la modernisation du confort : lave-linge, lave-vaisselle, baignoire et piscine font consommer d'avantage d'eau. Cependant, toutes les populations ne sont pas égales face à la modernité, la consommation d'eau est donc fonction de leur niveau de vie. Par exemple, alors que la consommation moyenne mondiale est de 40 litres d'eau par jour et par habitant, un agriculteur africain consomme 10 litres par jour, un parisien 240 litres par jour et un américain 600 litres par jour [1]. Même si l'usage domestique de l'eau a fortement augmenté, elle ne représente pas la part la plus importante de sa consommation. L'industrie utilise également de grandes quantités d'eau, cependant cette eau n'est pas forcément consommée. Par exemple, l'eau est utilisée pour le refroidissement dans les centrales nucléaires mais elle est ensuite rendue à la nature. Dans le cas de l'usage agricole, la consommation d'eau a fortement augmenté afin de répondre à l'augmentation constante de la production et donc à l'augmentation des surfaces cultivées. Le développement de nouvelles techniques et l'irrigation ont ainsi permis de rendre facilement accessible l'eau pour les usages agricoles. A l'échelle mondiale, l'agriculture est le secteur d'activité qui consomme le plus d'eau douce : 70 % des volumes d'eau sont utilisés pour l'irrigation, 22 % pour les industries et 8 % pour les usages domestiques.

Au cours de l'histoire, l'homme a donc développé de nombreux usages de l'eau afin de répondre à ses besoins, ses envies, ses loisirs... Toutefois, les usages peuvent devenir sources de pollution. En effet, l'activité humaine (anthropique), qu'elle soit industrielle, urbaine ou agricole, produit quantité de substances qui sont à l'origine de différents types de pollutions sous forme de gaz, de substances dissoutes ou de particules. Ces polluants sont de nature bio-organique (essentiellement d'origine animale), chimique (fertilisants, pesticides, métaux, détergents...), biologique (bactéries, champignons ...) ou radioactive. Ils sont émis dans l'atmosphère, évacués dans les eaux usées ou épandus sur les sols et finissent par rejoindre les milieux aquatiques. Singulièrement, l'eau, du fait de sa capacité à dissoudre bon nombre de substances, charrie elle-même la pollution en son sein, particulièrement durant son cycle de consommation : captage dans un cours d'eau ou une nappe d'eaux souterraines, transport, production d'eau potable, distribution, collecte et dépollution des eaux usées avant d'être rejetée dans la nature.

La pollution des eaux, aussi bien les eaux douces que les eaux marines, résulte du déversement de produits nocifs pour l'environnement, ceci engendre une altération de la qualité des eaux ainsi que de leur nature. La perte de la qualité de l'eau a pour conséquence de rendre sa consommation et son utilisation parfois dangereuse, de plus elle perturbe l'écosystème aquatique. Lorsque l'on parle de

pollution des eaux, les phénomènes naturels tels que les suintements spontanés d'hydrocarbures, les éruptions aux fonds des mers ou bien encore les apports de sédiments par les crues des fleuves, ne sont pas pris en compte. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à la pollution chimique des eaux, c'est-à-dire à la présence de substances chimiques exogènes dans les eaux souterraines et marines.

1.1. La pollution des eaux souterraines

L'eau souterraine correspond à l'eau contenue dans les porosités et les fissures de la roche du sous-sol, appelée roche aquifère. Celle-ci est composée de deux zones : la zone non saturée comprenant le sol et la partie aquifère de la roche ; l'eau, en mouvement permanent, ne remplit alors pas totalement les pores qui composent la roche ; et la zone saturée où la densité des vides de la roche varie de quelques % à 15 %, la roche est donc complètement saturée en eau, on parle de « nappe souterraine ». Ces nappes sont principalement alimentées en eau par les précipitations. En France, on estime à 2 000 milliards de mètres cubes le volume d'eau souterraine. Environ 7 milliards de m³/an sont prélevés dans les nappes d'eau souterraine dont la moitié est utilisée pour l'eau potable [2]. L'eau contenue dans les nappes est donc une ressource précieuse qu'il faut préserver. On distingue deux types de nappe d'eau souterraine classée suivant les couches qui la composent [3, 4] :

- Les nappes libres : elles communiquent avec la surface car elles sont recouvertes d'une couche perméable laissant passer les eaux de pluie. Les pores de la roche sont donc partiellement remplis d'eau, le sol n'est pas saturé et les eaux de pluie peuvent donc imprégner la nappe par toute la surface, les nappes libres sont donc fortement touchées par la pollution. Les nappes phréatiques appartiennent à cette catégorie.

- Les nappes captives : les nappes sont capturées par au moins une couche géologique imperméable qui confine l'eau. Souvent profondes, elles se renouvellent lentement et sont protégées de la pollution.

Les activités humaines sont responsables de la pollution des nappes souterraines :

L'agriculture est la principale cause de pollution de l'eau souterraine. La pollution est dite diffuse car elle provient d'épandages de produits chimiques (engrais, herbicides, pesticides...) ou organiques (lisier, fumier...) à la surface du sol sur des superficies importantes. Les principaux polluants sont des nitrates et des produits phytosanitaires.

Bien que secondaire, l'industrie représente une source de pollution des eaux importante. On parle ici de pollution ponctuelle, c'est-à-dire sur une surface délimitée et faible par rapport au bassin versant concerné. La pollution industrielle, souvent accidentelle, a pour origine des fuites de conduites ou de cuves, des infiltrations de lixiviats (liquide résiduel provenant de la percolation de l'eau à travers un matériau issu de décharges, de déchets...), des retombées de polluants après émissions atmosphériques. Les polluants sont le plus fréquemment des hydrocarbures, des solvants et des métaux.

Les rejets d'eaux usées domestiques sont également une source de pollution ponctuelle des eaux souterraines. L'utilisation d'herbicides et de pesticides dans les jardins ou encore les fuites d'assainissement non collectif contenant des détergents ou des germes fécaux, sont tout aussi responsables de la pollution des eaux. Dans les assainissements non collectifs, les éléments solides restent au fond de la cuve, une écume est alors formée au sommet, le processus est similaire à celui des usines de traitements des eaux. Une fois séparée, l'eau s'écoule et des filtres gardent la boue dans des compartiments à l'intérieur du réservoir où des bactéries éliminent partiellement la boue. De plus, malgré la présence de filtres, les eaux provenant du système septique peuvent toujours contenir des contaminants tels que des bactéries, des virus ou des micropolluants (comme par exemple les micropolluants métalliques). Les eaux usées domestiques gérées par la ville peuvent également être source de pollution, en effet selon l'organisation des égouts de la ville, elles sont directement rejetées dans le milieu naturel ou envoyées vers les stations d'épuration. Les résidus de médicaments constituent également une source de pollution, ils sont absorbés par l'homme puis rejetés dans les eaux usées.

La pollution des eaux souterraines, et par conséquent la nature des polluants, sont donc fortement liées aux activités humaines de chaque région. A titre d'exemple, le bassin Loire-Bretagne est peu industrialisé, en revanche l'agriculture y est très développée. Par conséquent, la pollution par les nitrates y est très importante. En France, les principaux types de polluants chimiques retrouvés dans les eaux souterraines des bassins sont :

- Les nitrates et autres composés azotés : toutes les formes d'azote (azote organique, ammoniacque, nitrites...) peuvent être à l'origine des nitrates par le processus d'oxydation biologique. A la fin des années 1950, l'utilisation de ces composés a fortement augmenté notamment dans le milieu agricole. Leurs utilisations constituent aujourd'hui la principale source de pollution des eaux souterraines. Leur présence provient à 66 % de l'agriculture, le reste est issu des collectivités locales (22 %) et des rejets industriels (12 %). L'épandage massif d'engrais azotés (4 millions de tonnes

chaque année en France), c'est-à-dire une forte différence entre les apports en nitrates sous forme d'engrais et ce que les plantes vont réellement consommer, représente l'essentiel de la pollution. Les nitrates, fortement solubles et en excès sur le sol, sont principalement entraînés en profondeur par les pluies hivernales. Ils peuvent alors atteindre la nappe souterraine en quelques heures, pour les formations géologiques fortement fissurées, et en des dizaines d'années pour les sols moins perméables. En France, depuis 2004, la teneur en nitrate dans les eaux souterraines s'est stabilisée. Selon le Service de l'Observation et des Statistiques (SoeS) [5] du ministère en charge de l'écologie, en 2011, la moyenne française s'élève à 23 mg.L⁻¹. Cependant, il existe de nombreuses disparités régionales : les concentrations sont élevées (entre 40 et 50 mg.L⁻¹) à très élevées (> 50 mg.L⁻¹) pour 11 % des nappes métropolitaines, entre 25 et 40 mg.L⁻¹ pour 27 % et inférieures à 25 mg.L⁻¹ pour 58 % d'entre elles (4 % sont sans mesure) (**Figure 2**). Il faudrait attendre plusieurs décennies avant de retrouver une situation normale concernant la pollution des nappes souterraines si l'on arrêta aujourd'hui de fertiliser les sols. Les nitrates ne sont pas nocifs en soit pour la santé ; cependant, ils peuvent se transformer en nitrites dans le corps humain qui oxydent alors l'hémoglobine du sang. Elle ne peut alors plus fixer l'oxygène, ce qui perturbe la respiration cellulaire. Même à faible concentration, les nitrites peuvent également engendrer à long terme des cancers chez les adultes lorsqu'ils sont associés à certains pesticides avec lesquels ils forment des composés cancérigènes [1].

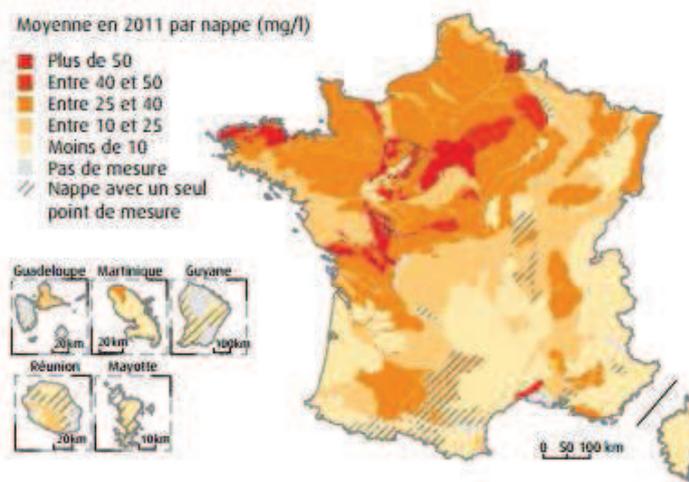


Figure 2 : Concentration moyenne en nitrates dans les nappes souterraines en 2011 [5]

La Bretagne est une région où l'activité agricole est fortement développée, ce qui se retrouve sur les taux de nitrates présents dans les eaux souterraines. Alors que la moyenne nationale est de 23 mg.L⁻¹ (en 2011), la teneur en nitrates dans les eaux souterraines bretonnes, entre 2000 et 2012, est de 33,2 mg.L⁻¹ : les départements d'Ille et Vilaine et du Morbihan ont les taux les plus bas avec respectivement 29,5 mg.L⁻¹ et 29,7 mg.L⁻¹ et les concentrations en nitrates les plus importantes sont

enregistrées dans les Côtes d'Armor (35,2 mg.L⁻¹) et dans le Finistère (34,2 mg.L⁻¹). On peut cependant noter une diminution des masses d'eau souterraine en mauvais état (c'est-à-dire avec une concentration en nitrates supérieure à 50 mg.L⁻¹ selon les critères fixés par la Directive Cadre sur l'Eau) de 20 % à 11,75 %, celles-ci se trouvent essentiellement dans le Finistère [6] (**Figure 3**).

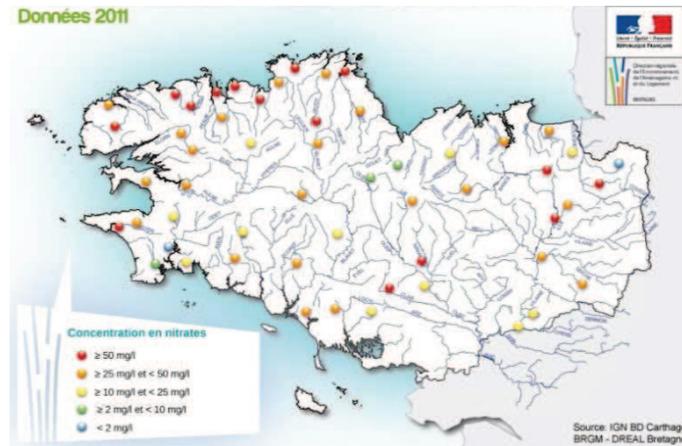


Figure 3 : Concentrations en nitrates des eaux souterraines bretonnes [6]

- Les pesticides ou produits phytosanitaires : le terme « pesticide » désigne les substances ou produits destinés à lutter contre les organismes jugés nuisibles, qu'il s'agisse de plantes, d'animaux, de champignons ou de bactéries [2]. On peut distinguer plusieurs classes de pesticides selon leur mode d'action : les herbicides (amides, urées, triazines...), les insecticides non chlorés (organophosphorés, carbamates...) et chlorés (azoles...) ou bien encore les fongicides. Les herbicides sont particulièrement dangereux pour l'environnement, en effet ils sont très persistants et génèrent des produits de dégradations stables. L'origine de ces polluants est bien sûr agricole, mais ils sont également utilisés pour le désherbage des réseaux routiers et ferrés ainsi que pour l'entretien des espaces verts et jardins. Très solubles, ils migrent facilement dans les eaux souterraines. Le danger de ce type de polluant est lié à la grande diversité des produits phytosanitaires ; chaque année, entre 800 et 1 000 nouveaux produits sont mis sur le marché, ce qui ne fait qu'augmenter la grande diversité des molécules. En 2011, les 15 pesticides les plus quantifiés sont en majorité des herbicides et leurs dérivés [7], on peut citer l'AMPA, le diuron ou encore l'atrazine. Malgré leurs interdictions, respectivement en 2003 et 2008, l'atrazine et le diuron sont encore fortement présents, ce qui montre une forte persistance et une lente dégradation de ces polluants. Les effets à long terme des pesticides ou de leurs produits de dégradation sont mal connus, certains d'entre eux, comme l'atrazine, sont cancérigènes et d'autres auraient des effets néfastes sur la fertilité masculine.

- Les hydrocarbures : ils sont essentiellement présents dans le pétrole qui est un mélange de plusieurs hydrocarbures. On distingue trois grandes catégories : aliphatiques (linéaires ou ramifiés), aromatiques (constitués d'au moins un cycle benzénique) et hétérocycliques (constitués d'un cycle complexe). Les hydrocarbures aromatiques les plus solubles sont les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène) ; les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont, quant à eux, peu solubles. L'origine de ce type de pollution est principalement accidentelle et liée à l'activité industrielle ou domestique : rupture de cuve de stockage d'essence ou de fioul, accident routier... Faiblement biodégradables, ils peuvent polluer pendant de nombreuses années une nappe d'eau souterraine.

- Les métaux lourds : la pollution générée par la présence de métaux lourds dans les eaux souterraines est due aux activités industrielles, notamment par les rejets d'effluents industriels et les lessivages de produits stockés sur le sol. La toxicité de ces métaux peut être très importante, c'est le cas du cadmium, du chrome, du mercure et du plomb. Les éléments traces métalliques (ETM), tels que le cuivre et le zinc, sont également source de pollution. Ils sont, dans ce cas, déversés par l'activité agricole, plus particulièrement par l'alimentation animale. Les métaux lourds ne sont pas éliminés par l'organisme. En s'y accumulant, ils peuvent être la cause de maladies graves. Ingérées en grande quantité, lors d'une pollution accidentelle, ces mêmes substances sont rapidement toxiques. Le transfert des polluants vers les nappes souterraines dépend de différents facteurs : l'épaisseur de la zone non saturée, la nature de la zone perméable (sable, grés...), la perméabilité du réservoir (fissuration) et des caractéristiques physico-chimiques du polluant. Les propriétés intrinsèques du polluant, telles que sa solubilité dans l'eau, sa tension de vapeur ou encore son temps de demi-vie, jouent un rôle essentiel dans le comportement du polluant (solubilisation, volatilisation, dégradation) et les conséquences de la pollution [8].

1.2. La pollution marine

Les frontières de la France métropolitaine sont autant maritimes (3400 km) que terrestres (3000 km). La France possède quatre façades maritimes : la mer du Nord, la Manche, l'Océan Atlantique et la Mer Méditerranée. La France est donc particulièrement concernée par la qualité et la protection des eaux marines et des littoraux.

Les mers et océans sont des grandes masses d'eau salée qui recouvrent les deux tiers de la planète. On peut différencier ces deux entités en définissant les océans comme des grands espaces maritimes dont la constitution est ou paraît sensiblement similaire, les mers sont quant à elles, des parties du

domaine maritime général qui possèdent des limites géographiques précises ou présentent certaines particularités de régime tels que les courants, leurs conférant ainsi une individualité. Au niveau du littoral, on différencie deux catégories de masses d'eau [9] : les eaux côtières et de transition.

Les eaux côtières correspondent aux eaux de surface situées entre la ligne de base servant pour la mesure de la largeur des eaux territoriales et une distance d'un mille marin (1852 m). Les eaux de transition correspondent aux eaux de surface à proximité des embouchures de rivières, elles sont partiellement salines du fait de leur proximité avec les eaux côtières mais elles sont fondamentalement influencées par les courants d'eau douce. Il s'agit des milieux estuariens et lagunaires. En France métropolitaine, les eaux de transitions ne sont concernées que par les estuaires, ils désignent l'embouchure d'un fleuve sur une mer ouverte, c'est une zone de mélange des eaux douces et des eaux salées ; milieu complexe, riche et fragile, il est le lieu de nombreux échanges avec les autres systèmes environnants, terrestres et marins. Il est ainsi soumis aussi bien aux fluctuations des marées que des fleuves. La présence de nombreux éléments nutritifs rend les estuaires très favorables à la vie végétale et animale.

Les rivières, les estuaires, les mers côtières et les abysses forment alors un continuum écologique où les polluants transitent. La pollution marine [10, 11] est définie comme l'introduction directe ou indirecte de déchets, de substances, ou d'énergie, y compris de sources sonores sous-marines d'origine humaine, qui entraîne ou qui est susceptible d'entraîner des effets nuisibles pour les ressources vivantes et les écosystèmes marins. Elle a pour conséquence un appauvrissement de la biodiversité, des risques pour la santé humaine, des obstacles pour les activités maritimes, notamment la pêche, le tourisme et les loisirs. Afin de protéger de la pollution nos océans et mers, différents organismes ont été mis en place, notamment Oskar, la commission responsable de la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est (Convention Oskar, 1992) et Med Pol, le programme responsable du protocole relatif à la protection de la Mer Méditerranée (Convention de Barcelone, 1976).

L'essentiel de la pollution marine provient des activités terrestres, par les rejets d'origine naturelle ou anthropique arrivant en mer par les fleuves, l'air, le drainage des territoires littoraux ou par rejet direct en mer (navires ...), cette pollution est constituée principalement de macro-déchets et de micropolluants. A plus ou moins long terme, tous les polluants sont rejetés directement ou indirectement à la mer (**Figure 4**) : les rejets domestiques (égouts) directement sur la côte ou au large via des émissaires, dans les ports et les centres urbains, les fleuves apportant les pollutions continentales, les rejets industriels (centrales thermiques, raffineries...), les rejets en mer des navires,

les naufrages, la pollution atmosphérique (particules en suspension, vapeurs et autres substances gazeuses, aérosols...) transmise à la mer essentiellement par les précipitations et les pollutions humaines directes (mégots, sacs plastiques ...). D'après le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), plus de 80 % des pollutions marines proviennent de la terre. La plupart des mers sont très polluées car l'effet de dilution est limité. A l'inverse, les océans, bien que pollués en surface, restent encore relativement sains en profondeur.



Figure 4 : Pollution des eaux marines

En mer, on distingue deux types de polluants chimiques majeurs : d'une part, les substances chimiques hydrophobes, c'est-à-dire peu solubles dans l'eau, elles vont avoir tendance à s'accumuler dans les organismes aquatiques (algues, poissons...), dans le biofilm qui se forme à l'interface des solides en contact ou par adsorption dans les sédiments ; d'autre part les substances hydrophiles ou solubles qui se diluent en mer, on parle alors de flux de polluants.

Les substances chimiques sont très nombreuses, on en recense 37 millions. Environ 100 000 substances chimiques sont produites, importées et utilisées en Europe et 5 000 d'entre elles sont considérées comme dangereuses pour l'environnement et l'homme [10, 12]. Des substances chimiques qui ne sont a priori pas particulièrement nocives, peuvent constituer des sources de pollution nuisibles, dès lors que les quantités introduites dans le milieu marin dépassent sa capacité d'absorption. Les nitrates et les phosphates, par exemple, massivement utilisés par l'agriculture intensive ou par les stations d'épuration, peuvent être à l'origine de phénomènes d'eutrophisation avec l'apparition d'algues vertes ou de phytoplanctons altérant les autres organismes marins.

On peut distinguer différents types de pollutions chimiques au niveau du milieu marin :

- Les déversements d'hydrocarbures : les déversements en mer sont liés au trafic maritime, aux pollutions de nature accidentelle et aux opérations de rejets illicites en mer depuis les navires. Aujourd'hui, le transport maritime d'hydrocarbures est assuré par une flotte d'environ 6 500 navires. Chaque année, entre 1 200 et 1 500 millions de tonnes de pétroles bruts et entre 200 et 300 millions de tonnes de produits raffinés (essence, fuel lourd, bitume) sont transportées par voie maritime [13]. Ce large développement du trafic maritime a pour conséquence une augmentation des risques de pollution par des déversements accidentels ou volontaires d'hydrocarbures. Ces dernières années, les nombreuses pollutions accidentelles ont fait prendre conscience des dangers des marées noires pour notre écologie. En effet de nombreux déversements accidentels d'hydrocarbures consécutifs aux accidents de pétroliers [10] ont pollué les côtes françaises ces cinquante dernières années : le Torrey Canyon en 1967 (121 000 tonnes), l'Amoco Cadiz en 1978 (227 000 tonnes) et l'Erika en 1999 (20 000 tonnes) [14]. Mais les accidents de pétroliers ne représentent qu'un faible pourcentage des déversements d'hydrocarbures (**Tableau 1**).

Par ailleurs, les déversements opérationnels peuvent également occasionner des pollutions. D'après le PNUE, environ 3 000 déversements majeurs ont lieu dans les eaux européennes, ce qui représente entre 1 750 et 5 000 tonnes en mer Baltique, entre 15 000 et 60 000 tonnes en mer du Nord et plus de 400 000 tonnes en Méditerranée [15], ce qui représente 20 fois les quantités déversées lors du naufrage de l'Erika (20 000 tonnes). Des milliers de tonnes d'hydrocarbures sont donc déversées par an dans les eaux marines. La pollution pétrolière représente une pollution importante et préoccupante qui conduit souvent à de véritables catastrophes écologiques. On note cependant une diminution des produits pétroliers rejetés en mer depuis le milieu des années 80.

Tableau 1 : Sources responsables des déversements d'hydrocarbures dans les eaux marines [16]

Industrie et Autres	
Industrie et Urbanisation continentales	53 %
Sources naturelles	9 %
Exploitations pétrolières off-shores	4 %
Transport maritimes	
Rejets opérationnels et accidents de navires non pétroliers	20 %
Rejets opérationnels de pétroliers	6 %
Accidents de pétroliers	6 %
Déversement de terminaux de chantiers	2%

- Les rejets des eaux usées domestiques : cette pollution est principalement minérale et bactériologique. Les eaux usées domestiques peuvent être directement rejetées en mer suivant le cycle de l'eau. Lorsqu'elles sont déversées après un traitement insuffisant ou même sans épuration, elles polluent alors les eaux de baignades et les contaminent ainsi en bactéries, virus, parasites et produits toxiques. Elles peuvent alors transmettre à l'homme de graves maladies (diarrhées, infections parasitaires, saturnisme...).

- Les substances organiques de synthèse : elles représentent les produits chimiques usuels, le plus souvent rejetés par l'agriculture ou par les eaux usées domestiques. La dangerosité de cette pollution est essentiellement due à la grande diversité de ce type de substances et aux nombreuses conséquences qui en résultent sur la santé de l'homme et sur l'environnement. On peut citer les pesticides ou encore les solvants chlorés. En France, les flux d'azote liés aux nitrates (issus de l'agriculture) représentent 600 000 tonnes de produits déversés [15]. L'Atlantique reçoit 50 % de ces flux et la façade Manche - Mer du Nord en reçoit 35 %. Ces forts pourcentages s'expliquent par l'importance de l'agriculture sur les bassins versants de ces régions, en comparaison avec la Mer Méditerranée. La pollution des produits chimiques en mer peut également être liée aux accidents de navires citernes, dit chimiquiers, durant leur transport par voie maritime. Même si les quantités de produits déversés sont généralement moins importantes que les hydrocarbures, la diversité des substances chimiques concernées rend ce type de pollution particulièrement complexe. Les produits les plus transportés sont : les produits chimiques de base (acide sulfurique, acide phosphorique, acide nitrique, soude...), les alcools et mélasses, les huiles végétales et animales, les produits issus de la pétrochimie et du goudron de houille (benzène, xylène, naphthalène, styrène...). A titre d'exemple, en 2000, au large de la Bretagne, le chimiquier *levoli Sun* [17] a déversé 3998 tonnes de styrène, 1027 tonnes de méthyléthylcétone et 996 tonnes d'alcool isopropylique.

- Les substances radioactives : l'industrie nucléaire, menée par une douzaine de pays dont la France, les Etats-Unis et le Royaume-Uni, s'est débarrassée de ses déchets radioactifs en les jetant dans des barils d'acier dans les océans. A Hurd deep, dans une dépression sous-marine située au centre de la Manche, plus de 28500 fûts (soit 17224 tonnes) ont été immergés à 100 m de profondeur. Depuis 1993, la convention de Londres interdit le rejet en mer de déchets de faible radioactivité, le largage de fûts est donc désormais prohibé. Le déversement d'effluents radioactifs est toujours autorisé dans certains endroits tels que Sellafield en Grande Bretagne, La Hague en France, Trombay en Inde et Tokimura au Japon. Aujourd'hui, les limitations imposées aux centrales nucléaires étant très strictes, la radioactivité induite par le rejet dans l'environnement est très inférieure à la radioactivité naturelle. Les risques de pollution radioactive sont donc aujourd'hui liés à la quantité de déchets

radioactifs immergés dans les fosses sous-marines mais également aux rejets radioactifs consécutifs à un accident nucléaire. Une forte contamination radioactive du milieu marin a été enregistrée suite à l'accident survenu dans la centrale nucléaire de Fukushima-Dai-ichi qui représente le plus gros rejet de radionucléides jamais réalisé en mer [18]. La pollution radioactive est due au déversement direct d'eaux contaminées depuis la centrale, au transfert par les rivières de polluants radioactifs déposés au sol à la suite de rejets atmosphériques et aux retombées atmosphériques directement dans l'océan. De premières modélisations montrent que tout le littoral oriental est concerné par la dispersion des radionucléides, davantage contenus au Nord par le courant Kuroshio. Entre 2011 et 2012, la contamination de la plupart des poissons et crustacés pêchés aux alentours de Fukushima n'aurait pas diminué (40 % restent impropres à la consommation, selon les normes japonaises) [19].

- Les métaux lourds : la pollution par les métaux lourds est principalement due aux activités minières, à la sidérurgie, à l'industrie des peintures ou bien encore à l'usage de piles et batteries. Le zinc et le cuivre ont les flux les plus importants. En France, on dénombre plusieurs dizaines de tonnes par an, avec respectivement 80,2 et 53,9 t/an. Les plus faibles concentrations concernent le plomb avec 5,4 t/an et le mercure et le cadmium avec moins d'une tonne par an. Cependant, le mercure et le cadmium ont des niveaux de dangerosité plus élevés, ils sont donc particulièrement suivis par la protection sanitaire. De nombreuses mesures ont été mises en place dans les pays développés visant à contrôler l'utilisation des métaux lourds, cependant, des quantités conséquentes de déchets sont toujours déversées dans les mers, notamment par les industries des pays émergents. Selon les estimations du PNUÉ, 17 tonnes de mercure et près de 150 tonnes de cadmium sont déversées par an en Mer Caspienne.

La grande diversité des substances chimiques déversées dans le milieu marin conduit à de graves conséquences toutes aussi variées. La protection du milieu marin nécessite donc surveillance et réglementation.

2. Stratégies de mesure

2.1. La politique de l'Eau

La politique de l'eau est régie par plusieurs outils législatifs ou réglementaires aussi bien à l'échelle nationale qu'europpéenne. L'évolution de notre société et de ses besoins au cours de ces cinquante dernières années, ont fait évoluer la politique de l'eau. Elle a ainsi dû s'adapter à l'augmentation des

risques de détérioration de la qualité et de la quantité des eaux souterraines et de surface, notamment à cause de l'augmentation de la population et de sa forte concentration dans les zones urbaines, de l'intensification de l'agriculture ou encore de la forte exploitation des hydrocarbures. Il convient donc de trouver un équilibre entre l'usage de l'eau et la lutte contre sa pollution. Les différentes lois sur l'eau tendent à répondre à cette problématique en s'adaptant aux différents besoins et évolution de la société. Elle s'organise autour de cinq dates clés.

- La loi de 1964 : première grande loi française sur l'eau, elle crée les organismes bassins, les Agences de l'eau et les Comités de bassins. Pour la première fois dans la législation française, le bassin est considéré comme une circonscription administrative et sera donc géré de façon spécifique. L'objectif de cette loi est de « lutter contre la pollution pour satisfaire et concilier les exigences : de l'alimentation en eau potable ; l'agriculture, l'industrie, les transports, et tout autre activité humaine d'intérêt général ; la vie biologique du milieu récepteur ». Cependant, les préoccupations sont bien différentes d'aujourd'hui, la hiérarchie des exigences ne place pas « la vie biologique du milieu récepteur » comme étant d'intérêt général. Il faudra attendre la loi du 10 juillet 1976, pour que la protection de la nature soit considérée comme telle. La loi de 1964 découpe donc le territoire français en six grands bassins hydrographiques selon un découpage naturel (**Figure 5**). Dans chaque bassin, la gestion de l'eau est gérée par un comité de bassin et une agence de l'eau. Le comité de bassin définit la politique et les actions à mener pour répartir la ressource en eau et lutter contre la pollution. L'agence de l'eau, quant à elle, est un établissement public de l'Etat qui perçoit les redevances des usagers de l'eau servant à financer les travaux d'amélioration de la qualité de l'eau.



Figure 5 : Les six Agences de l'eau en France métropolitaine instaurées par la loi de 1964 [3]

- La loi du 3 janvier 1992 : elle renforce la première loi sur l'eau de 1964 et modifie considérablement les principes de gestion des eaux. Elle instaure le principe de « respect du milieu naturel » et de « protection des écosystèmes aquatiques, de la qualité et de la quantité des ressources en eau », l'eau est considérée comme « patrimoine commun de la Nation ». Elle rend obligatoire la collecte et le traitement des eaux usées domestiques. L'eau n'est plus seulement un enjeu économique mais aussi écologique. Au niveau de chaque bassin versant, la loi sur l'eau de 1992 instaure le SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux) et le SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux), deux outils de planification dédiés à la gestion de l'eau. Le SDAGE fixe, au niveau du bassin hydrographique, les orientations à suivre pour une gestion équilibrée entre tous les usagers (citoyens, agriculteurs et industriels). Le SAGE est une déclinaison locale du SDAGE au niveau du sous bassin, il propose des mesures plus précises et plus adaptées aux collectivités locales.

- La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) : adoptée le 23 octobre 2000 par le Parlement Européen, la directive 2000/60/CE fixe une politique communautaire dans le domaine de l'eau au niveau européen. Elle engage chaque état membre dans un objectif de protection et de reconquête de la qualité de l'eau et des milieux aquatiques. En France, la DCE est mise en place au travers des SDAGE et SAGE. La DCE est transposée en droit français par la loi du 21 avril 2004. Les principaux objectifs environnementaux de la DCE sont d'atteindre le bon état des eaux d'ici 2015, la non-détérioration des ressources en eau, la réduction ou la suppression des rejets de substances prioritaires ou dangereuses prioritaires et le respect des zones protégées. Pour atteindre ces objectifs, la DCE définit et délimite les masses d'eau, c'est à dire les unités spatiales d'évaluation de l'état des eaux, homogène du point de vue de la géologie, de la morphologie, du régime hydraulique, de la topologie et de la salinité. Ils correspondent à des tronçons de cours d'eau, de plans d'eau, d'estuaires, d'eaux côtières ou de nappes d'eau souterraine. Elle met ainsi en place un programme de surveillance et fixe les objectifs à adopter pour atteindre les bons états, adaptés à chaque masse d'eau. Les objectifs sont fixés pour un cycle de gestion de six ans : 2009-2015, 2015-2021... Les masses d'eau servent de base pour définir le « bon état » : on distingue le bon état écologique, le bon état chimique et le bon état quantitatif (dans le cas des nappes d'eau souterraine). Le bon état chimique s'applique à toutes les masses d'eau.

Pour qu'une masse d'eau soit en bon état chimique, elle doit respecter les normes de qualité environnementale d'une liste de substances présentant un risque pour l'environnement aquatique. Le **Tableau 2** regroupe les substances classées par la DCE (Annexe 10 des directives n°2000/60/CE, n°2008/105/CE, n°2013/39/UE) : les substances prioritaires dont les rejets, les émissions et les pertes doivent être progressivement réduites et les 21 substances dangereuses prioritaires dont les rejets,

les émissions et les pertes doivent être supprimées dans un délai de 20 ans. Une masse d'eau est qualifiée de « mauvais état chimique » si elle ne respecte pas les normes fixées par la DCE pour ces substances.

Tableau 2 : Liste des substances prioritaires et dangereuses prioritaires définies par la DCE

Substances prioritaires			
Alachlore	Atrazine	Benzène	Chlorfenvinphos
Diuron	1.2-dichloroéthane	Dichlorométhane	Chlorpyrifos
Fluoranthène	Isoproturon	Pb et ses composés	Naphtalène
Simazine	Octylphénols	Pentachlorophénol	Ni et ses composés
Trichlorobenzène	Chloroforme	Aclonifène	Bifénox
Cybutryne	Cypermethrine	Dichlorvos	Terbutryne
Substances dangereuses prioritaires			
Anthracène	Diphényléthers bromés	Cd et ses composés	Groupe des HAP
Endosulfan	Hexachlorobenzène	Hexachlorobutadiène	Composés du tributylétain
Nonylphénols	Pentachlorobenzène	Hexachlorocyclohexane	Chloroalcanes
Dicofol	Quinoxifène	Di(2-ethylhexyle)phtalate	
Trifluraline	Dioxines et composés	Heptachlore et époxyde d'heptachlore	
Hg et ses composés	Hexabromocyclododécane	Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés	

- LEMA : la Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) de 2006 rénove le cadre global défini par les lois sur l'eau de 1964 et 1992 qui donnent les bases de la politique de l'eau en France. La LEMA apporte de nouvelles orientations, notamment en donnant de nouveaux outils pour atteindre le « bon état des eaux » en 2015 fixé par la DCE, en améliorant le service public de l'eau et de l'assainissement et en s'adaptant aux changements climatiques dans sa gestion de la ressource en eau. Elle a par exemple, modifié la redevance pour la pollution de l'eau par les eaux domestiques.

- La loi Grenelle : la loi Grenelle 1 de 2009 et la loi Grenelle 2 de 2010 ont un engagement de protection nationale de l'environnement : la réalisation d'économie d'eau dans l'habitat, de nouvelles mesures pour atteindre en 2015 les objectifs de la DCE (réduction des pollutions agricoles, industrielles et domestiques, restauration des milieux aquatiques, la mise aux normes des stations d'épuration...), la réduction d'émission et de dispersion dans les milieux de produits nocifs pour la santé et la réduction des déchets flottants. Elle prévoit notamment l'interdiction des phosphates dans les produits lessiviels pour 2012 et pour 2015 dans le cas des produits à usage industriel.

2.2. Les Normes de Qualité Environnementale (NQE)

Pour chacune des substances prioritaires de la DCE, une norme de qualité environnementale (NQE) a été déterminée (2000/60/CE), elle se définit comme « la concentration en un polluant dans l'eau, dans les sédiments ou le biota (l'ensemble des organismes vivants dans un habitat) qui ne doit pas être dépassée afin de protéger la santé humaine et l'environnement ». Les seuils sont fixés en prenant compte des différents effets des polluants : les effets écotoxicologiques directs (eau, sédiments), les effets écotoxicologiques indirects (bio-accumulation dans le biota) et les effets sur la santé humaine. Les NQE sont déterminées en suivant une méthodologie élaborée au niveau européen (Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards). Elles sont définies en prenant en compte les normes de qualité (NQ) des différents compartiments tels que le milieu aquatique, les sédiments, le biota, la santé humaine et l'eau destinée à l'eau potable (**Figure 6** et **Equation 1**). Le **Tableau 3** regroupe les normes de qualité environnementale des substances prioritaires et dangereuses prioritaires ainsi que de certaines autres substances de la DCE (2013/39/EC).

$$NQE = \min(NQ_{aqua}, NQ_{sed}, NQ_{biota}, NQ_{santé\ humaine}, NQ_{destinée\ à\ l'eau\ potable}) \quad \text{Equation 1}$$

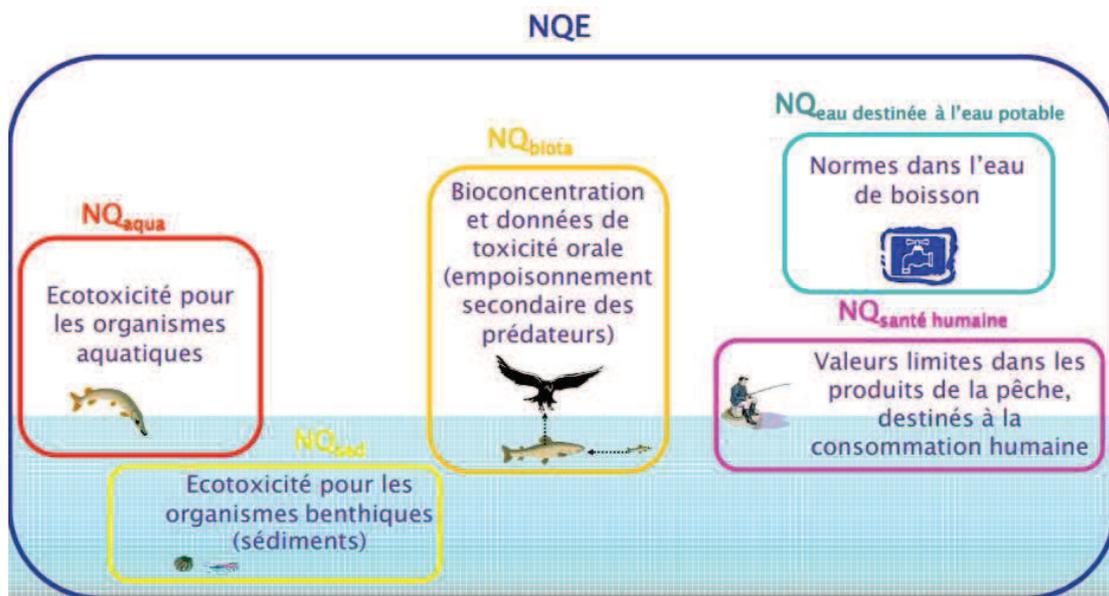


Figure 6 : Schéma de principe de la détermination des NQE [20]

Tableau 3 : Normes de qualité environnementale des substances prioritaires et autres polluants fixées par la DCE (en ppb)

Substances	NQE Eau		Substances	NQE Eau	
	Douce	Marine		Douce	Marine
Alachlore	0,3	0,3	Ni et ses composés	4	8,6
Anthracène	0,1	0,1	Nonylphénol	0,3	0,3
Atrazine	0,6	0,6	Octylphénols	0,1	0,01
Benzène	10	8	Pentachlorobenzène	7.10^{-3}	7.10^{-4}
Diphényléthers	-	-	Pentachlorophénol	0,4	0,4
Cd et ses composés	0,2	0,2	Benzo(a)pyrène (HAP)	$1,7.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$
Tétrachlorure de carbone	12	12	Simazine	1	1
Chloroalcanes	0,4	0,4	Tétrachloroéthylène	10	10
Chlorfenvinphos	0,1	0,1	Trichloroéthylène	10	10
Chlorpyrifos	3.10^{-2}	3.10^{-2}	Composés du tributylétain	2.10^{-4}	2.10^{-4}
Pesticides cyclodiènes	1.10^{-2}	5.10^{-3}	Trichlorobenzène	0,4	0,4
DDT total	$2,5.10^{-2}$	$2,5.10^{-2}$	Trichlorométhane	2,5	2,5
1,2-dichloroéthane	10	10	Trifluraline	3.10^{-2}	3.10^{-3}
Dichlorométhane	20	20	Dicofol	$1,3.10^{-4}$	$3,2.10^{-5}$
Di(2-ethylhexyle)-phtalate	1,3	1,3	Acide perfluoroocta-ne-sulfonique et ses dérivés	$6,5.10^{-4}$	$1,3.10^{-4}$
Diuron	0,2	0,2	Quinoxyfène	0,15	0,015
Endosulfan	5.10^{-3}	5.10^{-4}	Dioxyne et ses composés	-	-
Fluoranthène	$6,3.10^{-3}$	$6,3.10^{-3}$	Aclonifène	0,12	0,012
Hexachlorobenzène	-	-	Bifénox	$1,2.10^{-2}$	$1,2.10^{-3}$
Hexachlorobutadiène	-	-	Cybutryne	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$
Hexachlorocyclohexane	2.10^{-2}	2.10^{-3}	Cyperméthrine	8.10^{-5}	8.10^{-6}
Isoproturon	0,3	0,3	Dichlorvos	6.10^{-4}	6.10^{-5}
Pb et ses composés	1,2	1,3	Héxabromocyclo-dodécane	$1,6.10^{-3}$	8.10^{-4}
Hg et ses composés	-	-	Heptachlore	2.10^{-7}	1.10^{-8}
Naphtalène	2	2	Terbutryne	$6,5.10^{-2}$	$6,5.10^{-3}$

2.3. Mesures de référence

Depuis une vingtaine d'années, l'augmentation du nombre de textes et de réglementations relatifs aux questions environnementales impose une législation de plus en plus stricte. Les analyses physico-chimiques des milieux aquatiques, dans le cadre de la DCE, doivent ainsi être réalisées par des laboratoires agréés (arrêté du 27 octobre 2011) et les méthodes d'analyses employées doivent répondre à la réglementation internationale de référence. En Bretagne, on dénombre 12 laboratoires agréés par le Ministère de la Santé : un dans les Côtes d'Armor, six en Ille-et-Vilaine, 3 dans le Finistère et 2 dans le Morbihan. On peut citer plusieurs techniques d'analyses utilisées par ces laboratoires : l'extraction (entraînement à la vapeur, extraction liquide/liquide, extraction sur phase solide), la chromatographie en phase gazeuse (détection par ionisation de flamme, détection par capture d'électron, détection par spectrométrie de masse), la séparation par chromatographie liquide ou encore la détection par UV ou fluorescence. L'une des techniques analytiques les plus utilisées en laboratoire est la chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse GC-MS (« Gas Chromatography – Mass Spectrometry »).

La GC-MS est l'association de techniques constituant un outil analytique incontournable dans de nombreux laboratoires : le rôle du chromatographe est de séparer les constituants du mélange à analyser et le spectromètre joue le rôle de détecteur. Le chromatographe est constitué de trois modules : dans l'injecteur, l'échantillon est vaporisé et mélangé à un gaz vecteur, classiquement de l'hélium, constituant alors la phase mobile, permettant de véhiculer les analytes jusqu'au détecteur via la colonne analytique. Dans la colonne analytique ou colonne capillaire, les constituants de la solution à analyser sont séparés en fonction de leur polarité ou de leur volatilité (suivant la nature polaire ou apolaire de la colonne). En effet, les différentes propriétés physico-chimiques des constituants leur confèrent des vitesses d'élution variables. Puis, les molécules éluées sont introduites dans le spectromètre de masse via la ligne de transfert. Le spectromètre de masse permet alors l'identification et la quantification des molécules présentes dans l'échantillon grâce à trois éléments constituant l'appareillage : la source, l'analyseur et le détecteur. Au niveau de la source, une des solutions existantes est le bombardement électronique qui permet la production d'ions gazeux à partir des molécules, puis l'analyseur sépare les ions suivant leur rapport de masse sur charge (m/z) et enfin le détecteur permet de détecter les ions proportionnellement à leur nombre. La GC-MS permet donc de quantifier des molécules dans des mélanges très complexes jusqu'à de très faibles concentrations (ng.L^{-1} ou ppt).

Les techniques utilisées pour contrôler et surveiller la qualité des eaux souterraines et marines sont donc essentiellement des techniques de laboratoire présentant de nombreux avantages tels que la sensibilité ou encore la fiabilité de la mesure. Cependant, elles restent longues, chères et peu adaptées à un contrôle fréquent voir permanent de la qualité des eaux. De plus, l'analyse en laboratoire, donne des résultats sur des prélèvements, qui ne sont pas forcément représentatifs de la qualité de l'eau en continu. De nouveaux outils de mesure cherchent donc à émerger, en proposant des temps de réponses, des coûts, des facilités et des fréquences de mesure plus attractifs. Leurs objectifs sont donc de répondre à l'évolution de la réglementation ainsi qu'à l'apparition de nouvelles substances sur le marché, et par conséquent dans le milieu aquatique.

2.4. Mesures sur sites

Les mesures sur site désignent les mesures capables de donner une réponse « immédiate » sur la qualité de l'eau. Elles présentent de nombreux avantages : une mesure au plus près du terrain, une limitation des artéfacts liés aux prélèvements et à la manipulation des échantillons et une meilleure compréhension du milieu grâce à la multiplication des mesures. Ce sont à la fois des outils d'alerte permettant de gérer la surveillance des masses d'eau, et des outils d'orientation donnant accès à une meilleure connaissance du milieu.

En fonction de la technique utilisée, la mesure sur site peut être réalisée de différentes façons :

- la méthode in situ où le capteur est directement immergé dans l'eau,
- la méthode en ligne où l'analyseur est placé sur le bord de la masse d'eau à analyser,
- la méthode hors ligne où le système portable est amené sur le bord de la masse d'eau et la mesure est réalisée à l'aide d'échantillons, elle nécessite donc une manipulation de l'échantillon de la part de l'utilisateur.

La qualité de l'eau, notamment concernant les faibles concentrations de polluants, peut représenter un verrou à l'utilisation de la mesure sur site. En effet, les outils utilisés ne sont pas toujours suffisamment sensibles pour permettre la détection des polluants. L'efficacité d'un capteur sera évaluée en fonction de sa sensibilité et de sa sélectivité vis-à-vis des polluants chimiques. Il existe plusieurs types de capteurs qui se différencient par leur méthode de détection. On peut citer par exemple les capteurs électrochimiques et les capteurs spectrophotométriques UV-Vis.

- Les capteurs électrochimiques : on distingue différentes mesures électrochimiques, la potentiométrie, l'ampérométrie et la voltammétrie. Les capteurs potentiométriques sont basés sur

une méthode simple et rapide de mesure de potentiel qui sera fonction de la concentration des polluants. Cette technique de mesure est utilisée par exemple pour la détection des ions sulfures [21, 22]. L'ampérométrie est une technique de mesure reposant sur l'étude d'intensité de courant de la solution polluée, elle est facile à mettre en œuvre mais est fortement dépendante de la nature du milieu (pH, température, gamme de concentration). Elle est utilisée par exemple pour la mesure de H₂S [23]. La voltammétrie est une technique de mesure consistant à appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes et à mesurer le flux de courant qui résulte de la réduction ou de l'oxydation d'une molécule présente en solution. Ce type de capteurs permet la détection et la quantification de polluants chimiques. Ils sont notamment utilisés pour la détection rapide sur site de nombreux ions métalliques tels que Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ et Cd²⁺ [24-26]. Leurs sensibilités de mesure atteignent des valeurs de l'ordre du ng.L⁻¹ (ppt ou 10⁻³ ppb).

- Les capteurs spectrophotométriques UV-visible : ils sont basés sur le principe d'absorption UV-visible ou de la fluorescence UV. Ils permettent des mesures en temps réel. L'une des techniques les plus couramment utilisées en spectrophotométrie visible est la colorimétrie. L'ajout de réactifs dans l'eau engendre un changement de couleur dont l'intensité dépend de la concentration en polluants. L'intensité du signal, liée au changement de couleur, est mesurée avec un spectrophotomètre de terrain. Les capteurs UV-visible permettent d'obtenir des données de très bonne qualité, notamment grâce à une calibration in situ régulière, mais ils sont limités en autonomie. De plus, ce sont souvent des appareillages lourds et encombrants.

L'analyseur grand fond développé par l'Ifremer (jusqu'à 6000 m de profondeur) ALCHIMIST (AnaLyseur CHIMique In SiTu) (**Figure 7**) permet la mesure in situ de la concentration en sulfures, des ions nitrates et nitrites et du fer (II) [9, 27]. L'ALCHIMIST est composé de trois modules : hydraulique (H 291 mm X L 325 mm X 180 mm), spectrophotométrique (L 661 mm, Ø 120 mm) et électronique (L 580 mm, Ø 192 mm).

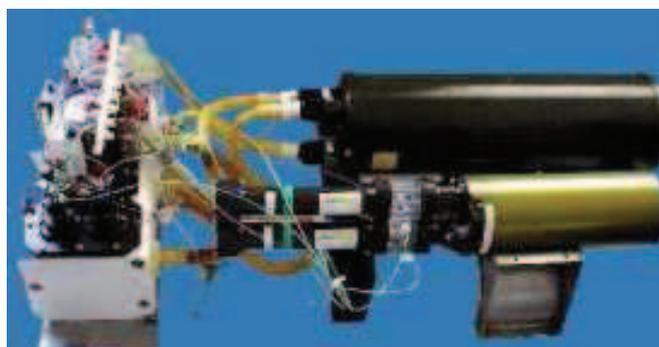


Figure 7 : L'ALCHIMIST développé par l'Ifremer

Evolution miniaturisée de l'Alchemist, CHEMINI (Chemical Miniaturized Analyzer) (Ifremer) (H 225 mm X L 146 mm X I 120 mm, 3,8 kg) (**Figure 8**) [9, 28] est un analyseur fluorométrique de surface pour la mesure d'ammonium dans l'eau de mer. Il atteint des limites de détection de 0,7 ppb.

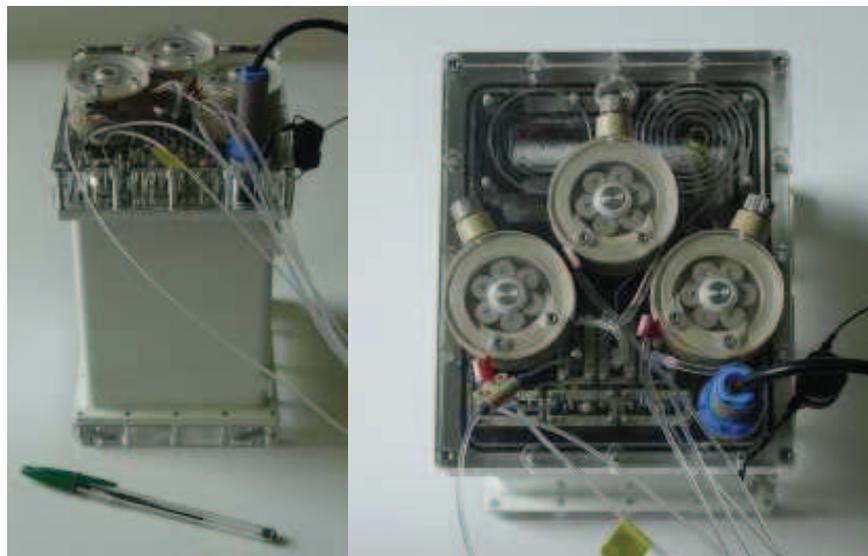


Figure 8 : Analyseur CHEMINI d'azote ammoniacal par fluorométrie

3. Les capteurs MIR

3.1. Le moyen infrarouge

La lumière infrarouge est une radiation de nature électromagnétique dans laquelle on distingue différents domaines de longueurs d'onde : le proche infrarouge entre 800 nm et 2,5 μm (12500 – 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge entre 2,5 μm et 25 μm (4000 - 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge au-delà de 25 μm .

L'émission lumineuse d'un corps noir est directement liée à sa température. Plus un corps noir est chaud, plus il émet un rayonnement électromagnétique intense et plus son rayonnement se décale vers les courtes longueurs d'onde. Par conséquent, les corps noirs dont la température avoisine la température ambiante, émettent un maximum dans le domaine du moyen infrarouge (**Figure 9**).

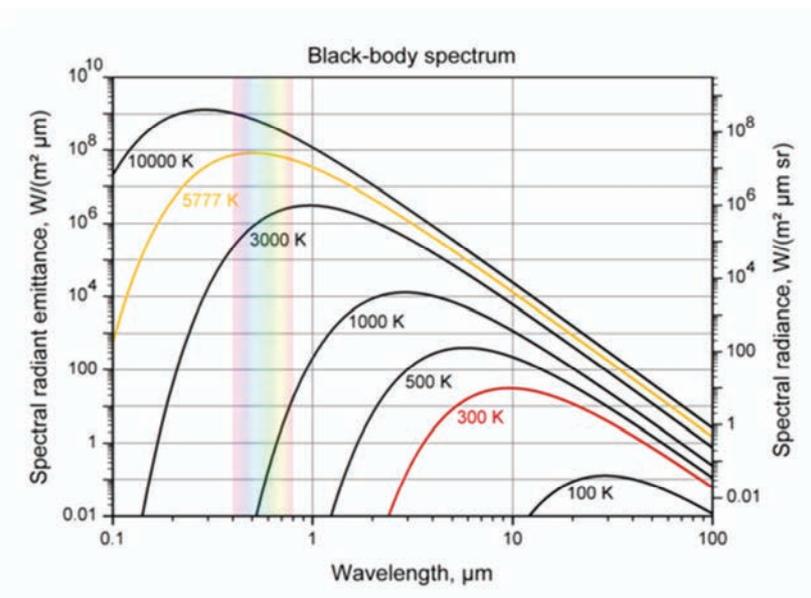


Figure 9 : Emission d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde et de sa température

La spectroscopie moyen infrarouge (MIR) est une technique d'analyse très largement utilisée car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques. En effet, les molécules organiques possèdent toutes des fonctions chimiques dont les niveaux d'énergie vibrationnels absorbent le rayonnement électromagnétique dans le MIR. La spectroscopie MIR permet l'enregistrement de ces bandes d'absorption qui sont la signature de la présence des molécules dans le milieu sondé. La spectroscopie MIR permet à la fois une analyse qualitative en identifiant les molécules en présence à partir de leur signature spectrale et une analyse quantitative en déterminant les concentrations des différentes espèces chimiques car l'absorbance est directement liée à la concentration d'après la loi de Beer-Lambert.

3.2. La spectroscopie en mode ATR

La spectroscopie en mode ATR (Attenuated Total Reflection) est une technique non destructive et simple, très largement utilisée pour la détection de molécules organiques. A l'instar de la transmission, la mesure ATR repose sur la propagation de la lumière IR dans un cristal (Internal Reflection Element, IRE) transparent dans l'infrarouge et d'indice de réfraction élevé, c'est-à-dire supérieur à l'indice de réfraction du milieu étudié. La substance analysée doit simplement être posée sur le cristal.

Selon la loi de Snell-Descartes, le faisceau IR traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal / milieu extérieur. Une onde évanescente émerge alors à la surface du cristal et pénètre dans le milieu extérieur, elle peut être ainsi absorbée par celui-ci : la réflexion totale est

alors atténuée de façon exponentielle. La longueur de pénétration de l'onde évanescente d_p (**Equation 2**) va dépendre de la longueur d'onde λ , de l'angle d'incidence ϑ , de l'indice de réfraction du milieu extérieur n_1 et de l'indice de réfraction du cristal n_2 (**Figure 10**).

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 [\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}} \quad \text{Equation 2}$$

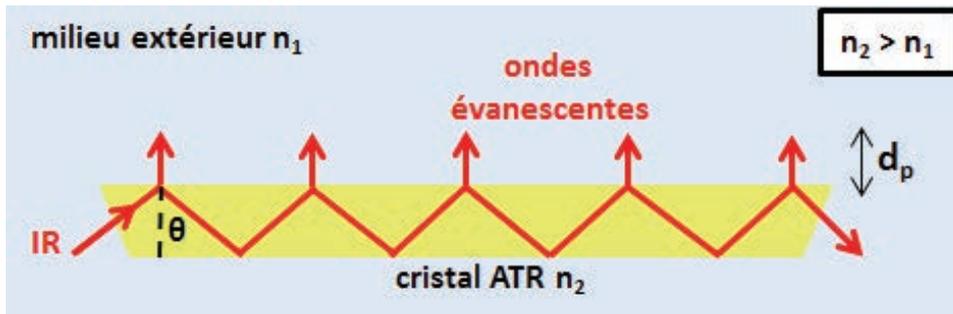


Figure 10 : Schéma de principe de l'ATR

Du fait des valeurs de leurs indices de réfraction compris entre 3,4 et 4, les prismes en silicium ou en germanium génèrent de très faibles longueurs de pénétration. Les prismes en ZnS et ZnSe (**Figure 11**) permettent une zone sondée par l'onde évanescente plus profonde. Vigano et al. [29] ont calculé et comparé les valeurs des longueurs de pénétration d_p de l'onde évanescente de différents matériaux. Dans le cas d'un cristal ATR ZnSe où l'angle d'incidence de la lumière à 1650 cm^{-1} est de 45° , la longueur de pénétration est de $1,22 \text{ }\mu\text{m}$.

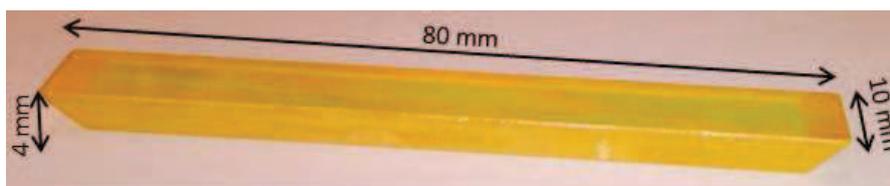


Figure 11 : Cristal ATR ZnSe

Afin d'amplifier l'intensité de l'absorption, on exploite les multiples réflexions internes au cristal. Le nombre de réflexions N dans le cristal ATR est déterminé suivant l'**Equation 3** (avec L la longueur du cristal ATR, W l'épaisseur du cristal et ϑ l'angle d'incidence).

$$N = \frac{L}{W \times \cos \theta} \quad \text{Equation 3}$$

Les capteurs reposant sur le principe de la spectroscopie ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared) ont montré leur efficacité et sont déjà commercialisés. Ils ont notamment permis la détection de phénols [30], de caféine [31], d'hydrocarbures [32-34] ou encore d'organophosphates [35]. Par contre, ils ne permettent pas de mesure in-situ, il est donc nécessaire d'effectuer un prélèvement préalable et leur sensibilité est notamment limitée par le faible nombre de points d'impact du faisceau à la surface du plateau (environ une dizaine).

3.3. La spectroscopie par ondes évanescentes

La spectroscopie par ondes évanescentes (**Figure 12**) repose sur le même principe que l'ATR décrit en 3.2. On réserve la dénomination de FEWS pour Fiber Evanescent Wave Spectroscopy lorsque l'on utilise une fibre optique, ou par abus de langage un guide optique, pour transporter la lumière et comme transducteur. A la différence du cristal ATR où les points de contact lumière – matière sont très localisés et en petit nombre (typiquement 10 spots sur la longueur d'un plateau), les réflexions dans la fibre ou le guide, du fait de leur faible épaisseur, tapissent cette fois tout l'intérieur du guide augmentant ainsi la sensibilité. Dans une description simplifiée reposant sur l'optique géométrique, la lumière se propage tout au long du guide par réflexion totale sur les parois dans la mesure où la condition d'angle limite d'incidence sur l'interface ($\theta_{\text{incident}} > \theta_{\text{lim}} = \text{Arcsin}\left(\frac{n_1}{n_2}\right)$) est respectée. Si l'on considère maintenant l'injection dans le guide, il faut tenir compte de l'incidence α des rayons lumineux sur la face d'entrée du guide optique qui doit être inférieure à l'angle limite $\alpha_{\text{lim}} = \text{Arcsin}\left(\sqrt{n_2^2 - n_1^2}\right)$; avec $\sin(\alpha_{\text{lim}}) = \sqrt{n_2^2 - n_1^2} = O.N.$ qui correspond à l'ouverture numérique de la fibre. Ce cône de lumière d'angle de sommet égal à l'angle limite α_{lim} est qualifié de cône d'acceptance afin que la lumière injectée ne s'échappe pas du guide optique vers le milieu extérieur et puisse se propager en son sein par réflexion totale aux interfaces. Tous les rayons lumineux à l'intérieur de ce cône se propagent dans la fibre. Il existe donc un continuum d'angles de propagation, dont les réflexions à l'interface fibre/air tapissent littéralement la surface interne de la fibre.

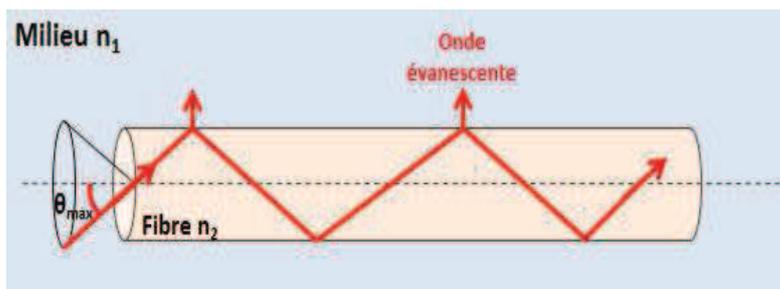


Figure 12 : Schéma de principe de la spectroscopie FEWS dans le cas d'une fibre optique

Tout comme la spectroscopie ATR, à chaque réflexion fibre/air, un champ évanescent est induit à la surface du guide optique. Bien que les rayons soient totalement réfléchis à l'interface, une partie de la lumière va franchir l'interface et pénétrer sur quelques microns dans le milieu de plus bas indice. Cette partie du champ électromagnétique est qualifiée d'évanescent car son intensité décroît rapidement de façon exponentielle, en s'éloignant de la surface extérieure de la fibre. La spectroscopie par ondes évanescentes repose donc sur l'interaction entre la quantité à mesurer et la partie évanescente du champ électromagnétique de l'onde se propageant. Il est alors possible de détecter des espèces polluantes par le choix approprié de la longueur d'onde d'utilisation. La présence de polluants se traduira par l'absorption de l'onde évanescente créant ainsi une modulation de l'intensité lumineuse suivant la nature et la concentration de ceux-ci. Cette interaction est proportionnelle à la profondeur de pénétration de l'onde évanescente liée aux paramètres opto-géométriques du guide optique.

La spectroscopie FEWS est largement utilisée pour la détection optique dans le moyen infrarouge. Cette technique d'analyse présente notamment l'avantage de déporter le signal infrarouge du spectromètre directement dans le milieu d'étude, permettant ainsi une mesure in situ rapide et en continu.

Une nouvelle génération de fibres optiques est développée depuis une quinzaine d'années au sein de l'Equipe Verres et Céramiques de Rennes. Cette famille de fibres à base de verre de chalcogénure a la particularité de posséder un large domaine de transparence permettant ainsi de nombreux domaines d'applications tels que l'environnement, l'agriculture, la biologie ou la santé [36], [37], [38] [36, 39-41]. Grâce à sa large fenêtre optique, 2 à 12 μm , et ses faibles pertes optiques, à partir de 0,5 $\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$ de 6 à 9 μm , la fibre de verre TAS ($\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$), a permis, par exemple, de détecter la présence de polluants dans un milieu naturel. Ainsi, de faibles concentrations (moins de 1 ppm) de trichloroéthylène C_2HCl_3 ont pu être détectées sur un site industriel pollué près de Paris [36]. Les conséquences des émissions de gaz à effet de serre dans le réchauffement climatique est bien établi, le taux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère est d'environ 380 ppm, et ce taux est en continue augmentation. C'est dans ce contexte que le laboratoire Verres et Céramiques travaille sur le développement de capteur CO_2 à base de fibre de verre de chalcogénure. Il travaille par exemple sur un capteur IR composé d'une fibre microstructurée As_2Se_3 présentant une faible atténuation optique (0,5 $\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$) dans la gamme spectrale 2 - 8 μm [37] (**Figure 13**). La bande d'absorption du dioxyde de carbone à environ 4,2 μm est alors détectée par spectroscopie FEWS. Le laboratoire Verres et Céramiques travaille également sur le développement de capteur tout-optique dans le domaine IR à base de fibre de verre de chalcogénure dopée avec des ions terres rares pour la

détection de gaz à effet de serre tel que le CO₂. L'originalité de ce capteur, qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet, réside dans la conversion, en fréquence, du signal IR transmis en un signal p-IR ou visible, ce qui permet de déporter le signal utile via des fibres commerciales en silice. La conversion de la fréquence est basée sur un mécanisme d'absorption dans l'état excité. Elle est réalisée également dans la fibre de chalcogénures dopée par des ions terres rares. Le capteur est alors insensible aux perturbations électromagnétiques, il permet d'obtenir une sensibilité de détection de l'ordre du ppm et d'être déployé sous forme de réseaux de surveillance, pour des mesures à distance sur des sites dangereux ou inaccessibles par l'homme [42].

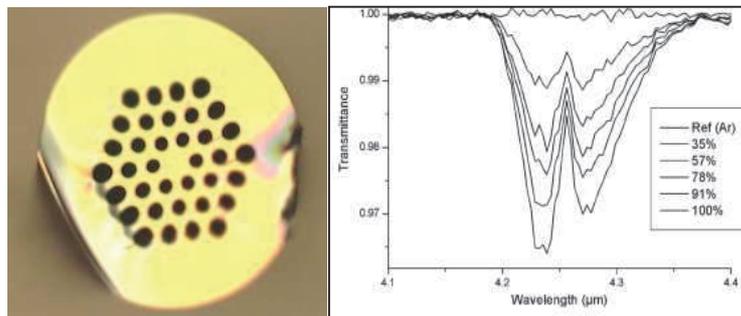


Figure 13 : Fibre microstructurée As₂Se₃ – Spectre de transmittance en fonction de la concentration en CO₂ (vol. %) [37]

Par ailleurs, l'équipe Verres et Céramiques vise également des applications dans le domaine médical tel que l'élaboration d'un capteur à base d'une fibre effilée TAS (Te₂As₃Se₅) (**Figure 14**) notamment pour la classification de patients présentant des dysfonctionnements métaboliques [43].

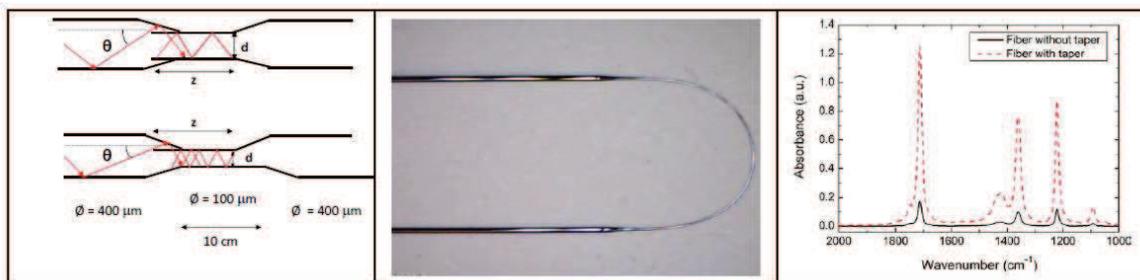


Figure 14 : Principe et photo d'une fibre effilée permettant une meilleure sensibilité de détection grâce à la diminution du diamètre de la fibre [43]

Les résultats prometteurs obtenus notamment dans le domaine médical ont conduit en 2011 à la création de l'entreprise DIAFIR. La société est dédiée à la commercialisation de biocapteurs IR fonctionnant selon le principe de la spectroscopie FEWS (**Figure 15**). La multitude de molécules pouvant être sondées, les faibles quantités nécessaires à l'analyse ainsi que la simplicité de mise en œuvre permettent une application dans de nombreux domaines tels que la biologie, la médecine ou encore l'agroalimentaire. Dans le domaine médical, les biocapteurs DIAFIR permettent la détection

de variations métaboliques par simple contact avec un tissu ou une goutte de liquide biologique. C'est donc un outil simple et non invasif d'aide au diagnostic médical : détection rapide d'infections ou suivi des maladies métaboliques. Les biocapteurs DIAFIR sont également des candidats idéaux pour la détection peu invasive et rapide d'une activité tumorale, la société DIAFIR travaille ainsi à démontrer la sensibilité du diagnostic infrarouge pour la détection de polypes tumoraux, d'activité tumorale de la vessie et de tumeurs du foie dans le liquide d'ascite. DIAFIR développe également des applications de diagnostic des arthrites ou encore de la stéatohépatique non alcoolique (NASH).



Figure 15 : Biocapteur IR DIAFIR fonctionnant selon le principe de la spectroscopie FEWS

Les guides planaires constituent une voie alternative aux fibres optiques pertinentes à de nombreux points de vue. L'optique intégrée propose en effet certains avantages pour l'élaboration de capteurs IR tels que la miniaturisation ou la robustesse. Les guides présentent une géométrie plane aisée à fonctionnaliser pour créer des détecteurs spécifiques à une molécule cible ou générer des plasmons de surfaces améliorant la sensibilité.

4. L'optique intégrée pour la détection dans le MIR

4.1. Les capteurs en optique intégrée

L'optique intégrée est une technologie prometteuse, qui apporte de nombreux avantages tels que la miniaturisation des dispositifs, la robustesse, la fiabilité de la mesure et un bas de coût de production. La géométrie plane répond donc à un cahier des charges exigeant spécifique au domaine de l'environnement. Le principe de ces capteurs chimiques repose sur l'analyse d'une modification des propriétés optiques, comme par exemple une absorption optique, due à la présence d'espèces chimiques à la surface du capteur.

4.1.1. Les guides d'ondes optiques et capteurs à champ évanescent

Quel que soit le mode de transduction optique, et la sophistication du système final, la création d'un ou plusieurs guides optiques est la première étape lors de la fabrication de plateforme optique intégrée. On dénombre une grande variété de guides d'ondes optiques qui se différencie par la nature du matériau et la géométrie du guide. On peut cependant les séparer en deux familles : les guides d'ondes optiques massifs (tels que les prismes ATR ou bien encore les fibres optiques évoquées plus haut) et les guides d'ondes optiques intégrés objets de ce chapitre. Ces derniers se distinguent des massifs par leurs dimensions, en effet elles sont de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière incidente, permettant ainsi un recouvrement des ondes évanescentes et donc une distribution en continu de la lumière tout le long du guide optique (**Figure 16**).

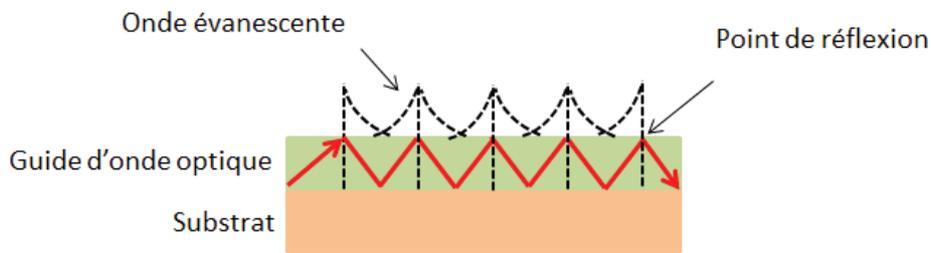


Figure 16 : Schéma simplifié de principe de la réflexion totale interne dans un guide d'onde optique

Les guides d'onde en optique intégrée se définissent donc comme une structure capable de confiner et de guider l'onde électromagnétique. Pour guider la lumière, l'indice de réfraction du guide optique doit être supérieur à l'indice de réfraction du substrat et du superstrat (le milieu à détecter). Dans la plupart des cas, les guides d'onde optiques sont constitués de matériau ayant un indice de réfraction élevé (par rapport au milieu extérieur) et possédant des dimensions permettant de guider la lumière en réflexion totale interne tout en générant à leur surface une onde évanescente. De ce point de vue, ils fonctionnent sur le même principe que la spectroscopie ATR ou FEWS.

La propagation de la lumière dans les guides d'onde optiques doit répondre à la condition résultant des équations de Maxwell :

$$\frac{2\pi d}{\lambda_0} \sqrt{n_w^2 - n_c^2} \gg 1 \quad \text{Equation 4}$$

avec d l'épaisseur du guide d'onde, λ_0 la longueur d'onde de l'onde incidente et n_w, n_c, n_s les indices de réfraction respectivement du matériau constituant le guide d'onde, du milieu extérieur et du substrat. De façon générale, la répartition du champ électromagnétique dépend des caractéristiques

géométriques du guide d'onde (hauteur, largeur, etc...) et du profil d'indice généré par la fabrication. Ainsi, la sensibilité et la sélectivité des guides d'onde optiques sont intimement liées à l'indice de réfraction du matériau le constituant et l'architecture du capteur optique. La propriété clé de ce type de guide optique intégré est la distribution des modes guidés : une part importante de la lumière se propage en dehors du cœur du matériau guidant, les rendant ainsi efficaces pour une détection de changements environnementaux. Ainsi les dimensions des guides optiques peuvent être considérablement réduites afin d'augmenter le taux de recouvrement de l'onde avec la solution ou le gaz à détecter. Bien souvent, l'efficacité du capteur en optique intégrée dépend également de la longueur du chemin optique parcouru dans le guide. Un des défis d'aujourd'hui est donc d'augmenter sa longueur effective en interaction avec l'analyte à mesurer, par exemple en utilisant des micro-résonateurs optiques [43]. Ainsi, des géométries variées incluant des interféromètres de type Mach-Zehnder (MZ) ou des micro-résonateurs ont été proposées et réalisées avec des performances variées.

Un des objectifs finaux du développement de capteurs à champ évanescent est de maximiser la sensibilité de détection. Ce type d'application tombe généralement dans deux catégories. Premièrement, le capteur homogène qui implique une distribution de l'analyte uniforme s'étendant sur une distance largement supérieure à la pénétration du champ évanescent. Deuxièmement, le capteur de surface pour lequel l'analyte est constitué d'une fine couche de matériaux. Celui-ci est déposé ou adsorbé à la surface du guide d'onde où l'épaisseur est usuellement plus faible que la pénétration du champ évanescent.

4.1.2. Autres familles de capteurs optiques

La première étape dans l'élaboration d'un capteur en optique intégrée consiste à choisir la propriété chimique, physique ou biochimique de l'espèce à détecter que l'on souhaite mesurer. Ainsi, outre les capteurs à champs évanescent que nous venons d'évoquer, on peut distinguer d'autres modes de transduction optique : mesure de l'absorption, de la fluorescence ou de l'indice de réfraction de l'espèce en présence. D'une façon générale, suivant l'interaction produite entre le milieu à analyser et la sonde lumineuse, les capteurs peuvent reposer sur la modulation d'intensité, l'absorption du mode se propageant à travers le guide, la modulation de la longueur d'onde ou la modulation de phase sensible à la variation de l'indice de réfraction pendant la mesure. On propose ci-dessous quelques exemples de modes de fonctionnement alternatif.

✚ La réfractométrie

Ce type de capteur repose sur la détection de la variation de l'indice de réfraction du milieu mesure en contact avec la surface d'un guide d'onde optique où se propage une onde évanescente. C'est le mécanisme le plus utilisé en optique intégrée, on peut par exemple citer les capteurs SPR fonctionnant généralement dans le domaine du visible et du proche infrarouge (Surface Plasmon Resonance) ou bien encore les résonateurs optiques.

✚ Les capteurs reposant sur la résonance plasmonique de surface

Ils sont sensibles à la variation d'indices de réfraction à la surface du capteur. Lorsqu'une onde électromagnétique évanescente se propage à l'interface entre deux matériaux, un métal (Al, Ag, Au...) et un diélectrique, des plasmons de surface, peuvent se créer au sein de la couche métallique et se déplacer alors à la surface du métal. Ils ne peuvent être excités que sous certains angles d'illumination, l'angle de résonance noté ϑ_{SPR} . Au niveau de l'interface métal/analyte, le changement de composition induit par la présence de molécules bio-chimiques modifie l'indice de réfraction du milieu à analyser en contact avec le métal, ce qui conduit à un changement de l'angle de résonance. Les deux principales méthodes de détection sont l'interrogation angulaire à une longueur d'onde fixée (position angulaire du minimum de réflectivité ϑ_{SPR}) et l'interrogation spectrale à un angle d'incidence fixé (position spectrale du minimum de réflectivité SPR ou dip_{SPR}). Les capteurs SPR sont essentiellement fabriqués à partir d'oxydes ; d'où leur utilisation dans le domaine du visible voire du proche infrarouge. La plus basse limite de détection de la variation de l'indice de réfraction se situe autour de $n = 10^{-7}$ (pour la polarisation TM). A titre d'exemple, depuis 2005, l'Ifremer développe un capteur SPR sous-marin [44] pour le dosage de l'acide domoïque (AD). Le système repose sur un dosage par inhibition [45] en utilisant des anticorps monoclonaux anti-AD. La surface d'or est préalablement fonctionnalisée par de l'AD. L'échantillon à analyser est tout d'abord mélangé avec les anticorps. Le mélange est alors injecté dans la cellule de mesure : s'il n'y a pas d'AD dans l'échantillon, alors tous les anticorps se fixent à la surface et la réponse du capteur est importante ; s'il y a des molécules d'AD dans la solution à analyser, alors la réponse du capteur sera moindre.

✚ Les résonateurs optiques

Il en existe une grande variété telles que des résonateurs plans circulaires, des microsphères, des microtores ou des résonateurs circulaires opto-fluidiques (OFRR, Opto-Fluidic Ring Resonator). Le principe des résonateurs optiques repose sur la propagation de la lumière dans un résonateur à géométrie circulaire ou sphérique via une réflexion total interne, formant ainsi un mode de galerie (WGM, Whispering Gallery Mode) que l'on peut comparer à un phénomène de résonance.

Contrairement aux guides d'onde, l'efficacité de détection des résonateurs n'est pas limitée par sa longueur d'interaction mais par son facteur qualité Q , qui dépend de l'indice de réfraction du résonateur et du nombre d'allers-retours effectués par la lumière à l'intérieur de celui-ci. Typiquement, les résonateurs circulaires ont des valeurs de Q allant de 10^4 à 10^9 , ce qui leur confère une longueur d'interaction effective de l'ordre de quelques centimètres à plusieurs centaines de centimètres. Ainsi, les résonateurs permettent d'obtenir une sensibilité de détection similaire à un guide d'onde mais avec des dimensions de capteurs beaucoup plus réduites. Yang et al. [46] ont par exemple mis au point un capteur OFRR fonctionnant à $1,55 \mu\text{m}$ permettant de détecter des pesticides organophosphorés (OP) en étudiant le déplacement spectral de la résonance WGM. Leur capteur OFRR a atteint des limites de détection de $3,8 \cdot 10^{-11}$ M.

4.2. Les capteurs en optique intégrée à $1,55 \mu\text{m}$

Historiquement, l'optique intégrée est née avec le développement des systèmes de télécommunications optiques lorsque S.E. Miller a proposé d'intégrer et d'interconnecter des composants optiques entre eux par des guides d'onde sur un même substrat [47]. Le fort potentiel de l'optique intégrée, a ensuite été étudié et développé pour d'autres applications, telles que la détection chimique et biochimique, dans le domaine de l'infrarouge et plus particulièrement à $1,55 \mu\text{m}$ (longueur d'onde des télécommunications). Plusieurs technologies ont été développées en optique intégrée à $1,55 \mu\text{m}$ en utilisant divers matériaux :

- Les matériaux polymères : Les polymères les plus utilisés en optique intégrée sont les acrylates, les polyimides, les polyamides, les polycarbonates, les polyéthers, les polyesters, les oléfines, les siloxanes, les silicones, les résines d'époxy, les sol-gels et les matrices de polymères. Ces matériaux sont utilisés car ils présentent une fenêtre de transparence à la longueur d'onde des télécoms ($1,55 \mu\text{m}$), une gamme d'indice de réfraction allant 1,28 à 1,72 et une facilité de mise en œuvre. Leurs applications sont nombreuses mais ils sont principalement utilisés dans le domaine des télécommunications, comme par exemple le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) ou le SU-8.

- Les semi-conducteurs III-V : ce sont des alliages entre les éléments de la colonne III (Al, Ga, In) et de la colonne V (P, As et Sb). La possibilité de varier les compositions des alliages offre une large gamme d'indices de réfraction et de domaine de transmission, permettant de nombreuses applications : lasers, modulateurs, amplificateurs, détecteurs, commutateurs, coupleurs ou filtres.

- Les matériaux ferroélectriques : ces matériaux sont couramment utilisés en optique intégrée pour leurs caractéristiques non-linéaires, électro-optiques ou encore piézoélectriques. Certains matériaux, comme le niobate de lithium (LiNbO_3), le tantalate de lithium (LiTaO_3), le titanate de barium (BaTiO_3) et le niobate de potassium (KNbO_3) sont utilisés pour la réalisation de composants optiques. KNbO_3 a par exemple une fenêtre de transparence qui s'étend de 0,4 à 10 μm [48].

- Le silicium, la silice et le nitrure de silicium SiN_x : le silicium présente de nombreux avantages qui en font aujourd'hui le candidat presque idéal pour l'optique intégrée. Il est ainsi largement utilisé pour ces qualités uniques : une bonne tenue mécanique, un faible coût, la possibilité de gravure profonde, une haute conductivité thermique, un large développement dans le domaine de la microélectronique... L'inconvénient majeur du silicium est que sa transparence de 1 à 8 μm ne comprend pas le visible.

Les plateformes Silicium sur Isolant ou Silicon-On-Insulator (SOI) ont ainsi été largement étudiés [49-51] dans le domaine du proche infrarouge ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$), elles fournissent un fort contraste d'indices de réfraction entre Si ($n = 3,48$) et SiO_2 ($n = 1,45$). Ce contraste d'indice élevé permet de considérer des guides d'onde de taille extrêmement réduites permettant de guider et de contrôler la lumière. L'une des propriétés intéressantes de ce type de guide est la distribution des modes guidés : la majorité de la lumière est concentrée en dehors du cœur du matériau, cette caractéristique les rend ainsi plus efficace pour une détection des changements environnementaux. De plus les plateformes SOI possèdent l'avantage d'être compatible avec la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) c'est-à-dire compatibles avec les composants électroniques et donc transférable vers une production de masse.

4.3. Les capteurs en optique intégrée MIR

Le développement de l'optique intégrée dans la gamme de longueurs d'onde du MIR présente un intérêt majeur notamment pour l'élaboration de capteurs chimiques. L'étude de l'absorption IR présente l'avantage de pouvoir détecter simultanément une multitude d'espèces chimiques. Ceci passe par l'utilisation de matériaux non-oxydes ayant des domaines de transparence s'étendant plus loin dans l'infrarouge, par exemple les verres de chalcogénure. Cependant, le développement de tels dispositifs intégrés est fortement limité par la disponibilité de sources IR de faibles coûts et intégrables, notamment dans la gamme de longueur d'onde du moyen infrarouge (entre 2,5 μm et 25 μm) et celle des détecteurs intégrés en MIR.

Le choix du matériau utilisé pour l'optique intégrée MIR se fait en fonction de sa fenêtre de transmission, on peut par exemple de nouveau citer le silicium, qui est largement utilisé pour la réalisation de guide d'onde. Cependant il n'est pas transparent au-delà de 8 μm ce qui limite son potentiel dans le moyen infrarouge.

Dans le cas du dispositif SOI évoqué précédemment, l'utilisation de SiO_2 impose sa propre limitation puisqu'il absorbe fortement dès 4 μm . Ainsi, même la gamme de longueur d'onde comprise entre 4 et 8 μm (domaine d'intérêt pour la détection de molécules organiques) est inaccessible. Ainsi, Chen et al. [52] ont mis au point un dispositif optique silicium sur CaF_2 permettant d'avoir à la fois un fort contraste d'indice de réfraction et une large gamme de transparence qui s'étend alors jusqu'au 8 μm , limite du silicium. La **Figure 17** montre la méthode de transfert utilisée pour l'élaboration du dispositif optique. Grâce au fort contraste d'indice de réfraction obtenu, les guides d'onde sont très compacts (1,8 μm sur 0,6 μm) et avec un faible rayon de courbure des résonateurs (environ 5 μm).

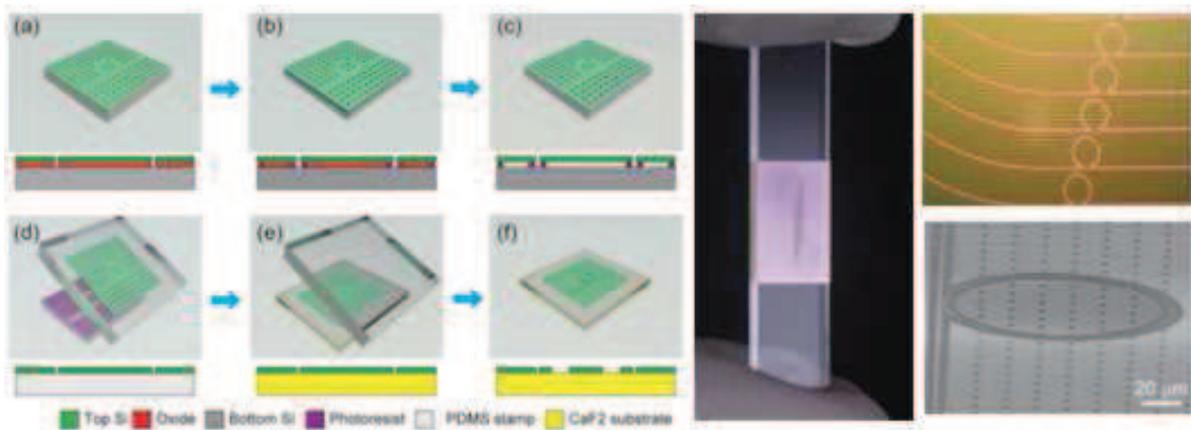


Figure 17 : Schéma de principe du mécanisme de transfert de Si sur CaF_2 [52]

Le germanium transparent entre 2 et 14 μm s'impose aujourd'hui comme le matériau le plus utilisé dans le domaine de l'infrarouge. Il possède également un indice de réfraction élevé (environ 4) permettant l'élaboration de guides d'onde à fort contraste. Ainsi, Chang et al. ont mis au point un microsystème portable permettant de détecter la cocaïne dans la salive humaine (**Figure 18**). Le dispositif est constitué d'un guide d'onde à base de germanium, sur substrat Si, intégrant un système microfluidique. Le capteur utilise comme source de lumière infrarouge, un QCL (Quantum Cascade Laser) fonctionnant à 5,8 μm . Ainsi, l'utilisation de cette source IR et du guide d'onde permet d'obtenir un capteur compact et donc portable [53].

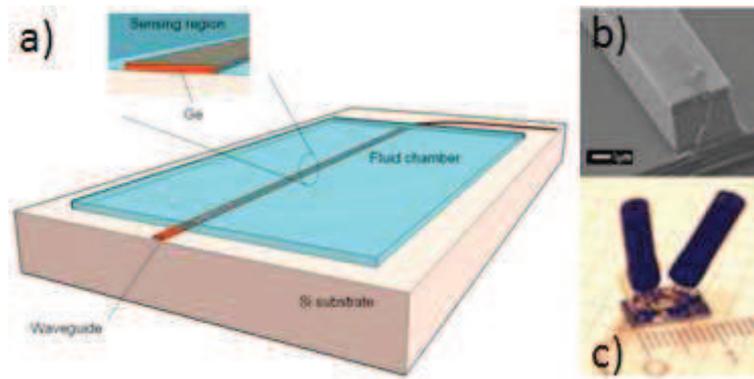


Figure 18 : Schéma de principe du capteur optique Ge (a), Image MEB du guide d'onde Ge sur Si (b) et photographie du guide d'onde optique relié au système microfluidique (c) [53]

Les verres de chalcogénure, avec leur large domaine de transmission (pouvant atteindre 25 μm dans le cas des verres de tellure), leurs indices de réfraction élevés (entre 2 et 3) et leur facilité de mise en œuvre, possèdent également de véritables atouts pour l'optique intégrée. Ils ont par exemple été étudiés afin d'élaborer un dispositif planaire sur une plateforme silicium. Singh et al. [54] ont ainsi réalisé deux systèmes constitués de détecteurs PbTe et d'un guide d'onde As_2Se_3 : le couplage, d'ordinaire difficile à réaliser entre ces deux matériaux du fait de leur fort contraste d'indices de réfraction (respectivement de 5,2 et de 2,7), est facilité en déposant un polymère entre le détecteur et le guide d'onde ou en réalisant un empilement de couches présentant une augmentation graduelle de l'indice de réfraction entre As_2Se_3 et PbTe.

La spectroscopie photothermique à microcavités (MC-PTS, Micro-Cavity PhotoThermal Spectroscopy) (**Figure 19**) a été étudiée en tant que nouvelle technique pour la détection ultra-sensible d'espèces chimiques dans l'infrarouge. Hu [55] a estimé, par modélisation, qu'un capteur à microcavités à base de verre de chalcogénure ($\text{Ge}_{30}\text{As}_{13}\text{Se}_{32}\text{Te}_{25}$) permettrait d'atteindre une limite de détection de gaz d'environ 40 ppt. Le dispositif est composé d'une microcavité ayant une première fréquence de résonance correspondant à la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique et une seconde fréquence de résonance, une zone autour de la microcavité permettant de recevoir l'espèce, une source pour diriger le faisceau de pompe ayant un mode de résonance coïncidant avec la première fréquence de résonance de la microcavité, une source réglée sur la seconde fréquence de résonance de la microcavité et des détecteurs. Le faisceau pompe induit une absorption optique créant des effets photothermiques dans la microcavité qui décalent la seconde fréquence de résonance. Les effets photothermiques sont alors corrélés à un décalage de longueur d'onde caractéristique de l'espèce chimique en présence.

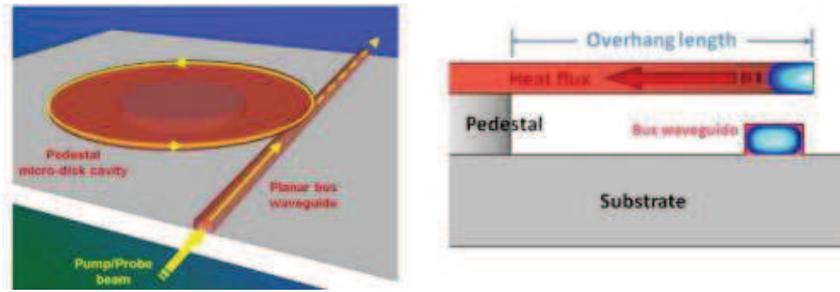


Figure 19 : Schéma de principe du capteur MC-PTS [55]

Mizaikoff et al. (Université de Ulm, Allemagne) ont mis au point une nouvelle génération de guides d'onde ruban IR à base de semi-conducteur GaAs/AlGaAs [56-58]. Ce dispositif a pour objectif de détecter des champignons provenant de contaminations dans les cultures vivrières. Grâce à la micro-fabrication et à la miniaturisation de composants optiques tels que les QCLs, cette nouvelle génération de capteur permet une étude rapide et in-situ de contaminations alimentaires. Ce capteur est constitué d'un guide d'onde ruban GaAs/AlGaAs obtenu par MOPVD (Metal-Organic Vapor-Phase Epitaxy), d'un QCL (10,3 μm) et d'un détecteur MCT (Mercury-Cadmium-Telluride) (Figure 20). Une goutte d'analyte est déposée à la surface du guide et la détection se fait par onde évanescente. On peut cependant noter que ces matériaux sont obtenus par croissance MBE (Molecular Beam Epitaxy) ou par MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy), deux techniques de croissance par épitaxie relativement onéreuses.

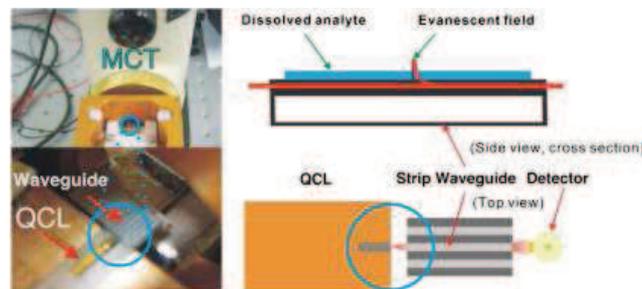


Figure 20 : Configuration du capteur IR connectant un QCL et un guide d'onde GaAs/AlGaAs [56]

G. Roelkens et al. [59, 60] ont mis au point une technologie de circuit photonique intégré à base de silicium et constitué d'un guide d'onde présentant un fort contraste d'indice de réfraction. Afin d'étendre les fonctionnalités du système, différents matériaux sont intégrés au dispositif tels que des semi-conducteurs III-V, LiNbO_3 , des polymères ou encore des éléments chalcogènes.

Dans un contexte différent, D. Campbell de l'Institut Georgia Tech propose de développer des capteurs interférométriques qui pourraient aider les responsables de la sécurité publique à répondre plus rapidement et plus efficacement aux menaces terroristes : une installation de capteurs

chimiques dans les systèmes de ventilation permettrait de détecter toute émanation dangereuse de gaz, des capteurs chimiques pourraient également être montés sur des dispositifs aériens tels que les drones pour suivre un panache chimique... Ainsi D.P. Campbell a développé un capteur en optique intégrée qui permet de détecter la présence d'agents biologiques en quelques minutes et d'agents chimiques en seulement quelques secondes. Le capteur peut avoir diverses applications telles que la détection de polluants industriels, d'agents pathogènes d'origine alimentaire (bactéries *Salmonella* et *Campylobacter* [61]) et plus récemment des agents associés à des attaques terroristes (anthrax [62], ricin). Dans le cas de la détection de la bactérie *Salmonella*, l'interféromètre est un guide planaire constitué de deux canaux recouverts d'anticorps immunochimiques sélectifs qui interagissent avec les molécules antigènes.

L'industrie de la photonique, structurée en Europe par Photonics21 [63], représente aujourd'hui un secteur en pleine essor, avec un marché mondial de 350 milliards d'euros et qui devrait atteindre 600 milliards d'euros d'ici 2020. L'Europe s'est imposée sur ce marché avec une part représentant 18 % du marché (soit 66 milliards d'euros en 2012). On a pu observer une forte croissance du marché dans le secteur des technologies médicales, de l'éclairage, de la communication optique et de la fabrication laser. La photonique européenne est un secteur très dynamique, en continuelle évolution et offrant une contribution concrète aux défis sociétaux actuels : la réduction de la consommation d'énergie, la réduction des risques, la production écologique, l'information et la communication...

Dans ce contexte, les capteurs MIR en optique intégrée sont très prometteurs. Ils proposent à la fois une miniaturisation des dispositifs, un relatif faible coût de production, et surtout une large gamme de transparence allant jusqu'au moyen infrarouge, permettant ainsi de détecter un grand nombre de molécules organiques et des sensibilités de détection intéressantes. Cependant, bien qu'en plein essor, leur développement est encore limité par la disponibilité de source de lumière IR fonctionnant dans cette gamme de longueurs d'onde.

4.4. Les sources de lumière MIR

Les domaines spectraux du visible et du proche infrarouge possèdent de nombreuses sources lasers commercialisées, mais ce n'est pas le cas pour le moyen infrarouge. Ainsi le développement de capteurs MIR est souvent confronté au problème de disponibilité de sources lumineuses. Les lasers, fonctionnant dans la gamme spectrale du moyen infrarouge, les plus anciens et les plus répandus, sont des lasers CO₂ fournissant une puissance d'environ une centaine de Watts, cependant ils n'émettent qu'entre 9,2 et 10,8 μm ce qui limite évidemment leurs applications, de plus ils sont très

encombrants, ce qui les rend inenvisageable pour une application en optique intégrée. Les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) [64] sont des milieux optiques non linéaires pompés par un laser permettent quant à eux de couvrir une large gamme spectrale mais ils sont peu robustes aux vibrations mécaniques et nécessitent un laser pompe puissant. Aujourd'hui les lasers infrarouges les plus utilisés sont des lasers à semiconducteur. En effet ils présentent l'intérêt d'être de petites dimensions et d'avoir une puissance lumineuse relativement importante. Il existe plusieurs types de lasers à semiconducteur fonctionnant dans le moyen infrarouge mais les plus courants sont les lasers à puits quantiques.

Les lasers à cascade quantique appelés QCL (Quantum Cascade Laser) [65] ont connu un développement majeur ces dernières années. En effet, ils présentent des caractéristiques intéressantes pour de nombreux domaines d'applications tels que la médecine, l'environnement ou encore des applications militaires. Les lasers à cascades quantiques sont des lasers semi-conducteurs qui émettent dans une large gamme de fréquences comprise entre les THz et le proche infrarouge. Leur principe d'émission a d'abord été proposé par R.F. Kazarinov et al. en 1971 [66], mais il a réellement été mis au point par les laboratoires Bell Labs en 1994 [67].

Généralement, un laser semi-conducteur de type diode-laser a une radiation électromagnétique qui provient de la recombinaison électron - trou entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) : on parle de transition inter-bande. L'une des particularités des QCL est leur unipolarité. Les transitions optiques ne font intervenir qu'un seul type de porteur de charges : l'électron. Les transitions n'ont pas lieu entre la bande de conduction et la bande de valence mais à l'intérieur d'une même bande : la bande de conduction (BC). Un électron de haute énergie de la bande de conduction « tombe » dans le puits quantique sur une sous-bande supérieure puis il est relaxé en tombant sur la sous bande inférieure de la bande de conduction en émettant un photon d'énergie équivalente à l'énergie entre les deux sous-bandes (inférieure et supérieure) de la bande de conduction. On parle alors de transition intra-bande ou inter-sous-bande (**Figure 21**).

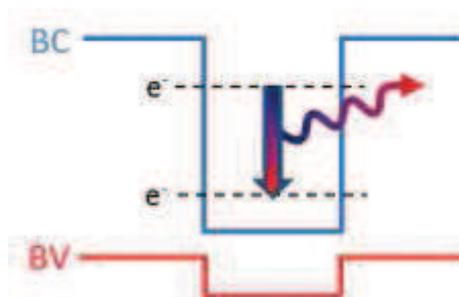


Figure 21 : Transition inter-sous-bande [65]

Les QCL sont particulièrement intéressants pour le domaine de l'optique intégrée [68-72] car ils présentent des caractéristiques attractives telles que la compacité du dispositif et l'émission sur différentes gammes de longueurs d'ondes dans le moyen infrarouge (MIR). En effet, les QCL émettent à des longueurs d'onde où très peu de sources lumineuses compactes existent notamment dans le MIR. Les lasers Fabry-Pérot sont les QCL les plus communs, ils sont constitués de guide d'onde dont les extrémités sont clivées pour former deux miroirs parallèles formant ainsi un résonateur de Fabry-Pérot. La longueur d'onde des Fabry-Pérot QCL peut être modifiée en changeant par exemple la température du dispositif. L'utilisation d'une cavité externe (External Cavity Quantum Cascade Laser) permet de rétrécir la largeur spectrale jusqu'à des valeurs faibles de l'ordre de $2.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (soit environ 0,5 MHz). Ainsi, on peut accorder la longueur d'onde par rotation d'un réseau de diffraction dans les cavités externes (plusieurs centaines de cm^{-1}).

Les Fabry-Pérot Quantum Cascade Lasers (FP-QCL) de la société Alpes Lasers [73] fonctionnent sur des gammes de longueurs d'onde couvrant 10 % autour de la longueur d'onde centrale. La **Figure 22** présente les performances des différents FP-QCL. Ils fonctionnent sur des domaines de longueurs d'onde allant de $4,5 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$ (de 2235 cm^{-1} et 985 cm^{-1}). La variation de la température n'a qu'une faible influence sur la largeur de la bande d'émission des QCL. Pour cette étude, on s'intéressera aux QCL fonctionnant sur la gamme de longueurs d'onde comprises entre 5 et $8 \mu\text{m}$ (soit environ entre 1300 cm^{-1} et 1900 cm^{-1}) : RT-CW-FP-x-1280, RT-CW-FP-x-1608 et RT-CW-FP-x-1925.

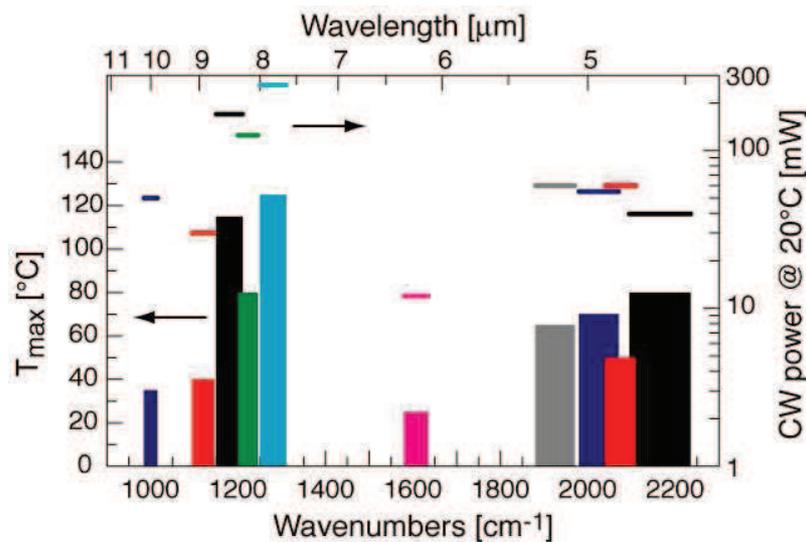


Figure 22 : Performances des Fabry-Pérot QCL

En fonction de la correspondance entre les domaines d'émission des FP-QCL présents sur le marché et les longueurs d'onde de vibrations des molécules polluantes présentes en eaux souterraines et marines, nous sélectionnerons deux lasers à cascade quantique. Ceux-ci nous permettront de cibler différentes molécules organiques polluantes dans le cadre de l'élaboration de notre micro-capteur optique.

5. Etudes spectrales de molécules polluantes

Dans cette partie, nous présenterons les études spectrales d'hydrocarbures aromatiques : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène. Les études spectrales de pesticides (simazine, diuron), de solvants chlorés (chloroéthylène, 1,2 dichloroéthane et trichlorométhane), d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (naphtalène, fluoranthène et benzo[a]pyrène) et de l'ibuprofène sont présentées en **Annexe**.

5.1. Les hydrocarbures aromatiques [20, 74, 75]

5.1.1. Le benzène

Le benzène est un composé organique de formule brute C_6H_6 appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques. C'est un liquide incolore ayant une odeur très caractéristique, volatil et très inflammable. Le benzène est utilisé principalement comme produit de base dans la chimie organique. Il est également utilisé comme additif dans l'essence sans plomb et comme solvant dans l'industrie (parfum, peinture, imprimerie...). Il fait partie des substances prioritaires fixées par la DCE (2013/39/EC). La norme de qualité environnementale est fixée à 10 ppb pour l'eau douce et à 8 ppb pour l'eau marine.

La **Figure 23** et le **Tableau 4** présentent le spectre de transmission et les pics caractéristiques du benzène. On observe une correspondance entre le pic peu intense à 1960 cm^{-1} et le QCL RT-CW-FP-x-1925.

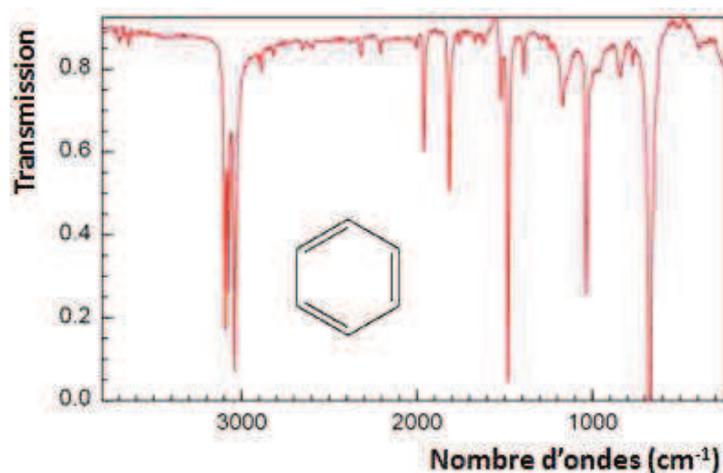


Figure 23 : Spectre de transmission du benzène

Tableau 4 : Attributions des pics caractéristiques du benzène et correspondance avec les domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	Laser correspondant
3100 - 3000	élongation C-H aromatiques	-
1960	harmoniques des déformations C-H	RT-CW-FP-x-1925
1815	harmoniques des déformations C-H	-
1482	élongation C=C aromatiques	-
1033	déformation C-H dans le plan	-
674	déformation C-H en dehors du plan	-

5.1.2. Le toluène

Le toluène est un composé organique de formule brute C₇H₈ fréquemment utilisé dans le domaine de l'industrie : il est mélangé au benzène et au xylène dans l'essence automobile, il est utilisé comme réactif pour la synthèse du benzène et comme solvant dans l'industrie de la peinture et adhésifs, dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Le toluène ne fait pas partie des substances prioritaires fixées par la DCE, cependant il a été classé par l'Union Européenne en catégorie 3, c'est-à-dire « substance préoccupante pour la fertilité dans l'espèce humaine ou pour l'homme en raison d'effets toxiques possibles sur le développement ». Il est donc soumis à la réglementation notamment en France dans le milieu professionnel où l'exposition journalière ne doit pas dépasser 50 ppm (192 mg.m⁻³)[75].

La **Figure 24** et le

Tableau 5 présentent respectivement le spectre de transmission du toluène et l'attribution des pics d'absorption de la molécule. On constate alors que deux QCL correspondent aux pics caractéristiques

du toluène et nous permettraient ainsi de détecter la molécule à leur longueur d'émission : RT-CW-FP-x-1925 et RT-CW-FP-x-1608.

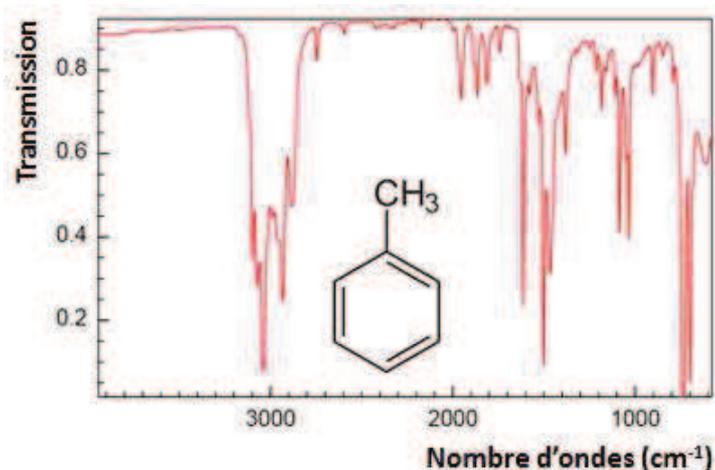


Figure 24 : Spectre de transmission du toluène

Tableau 5 : Attributions des pics caractéristiques du toluène et correspondance avec les domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	Laser correspondant
3100 - 3000	élongation C-H aromatiques	-
2932, 2880	élongation C-H méthyles	-
1950	harmoniques des déformations C-H	RT-CW-FP-x-1925
1865, 1810	harmoniques des déformations C-H	-
1612	élongation C=C aromatiques	RT-CW-FP-x-1608
1501, 1465	élongation C=C aromatiques	-
1086, 1035	déformation C-H dans le plan	-
727, 690	déformation C-H en dehors du plan	-

5.1.3. L'éthylbenzène

L'éthylbenzène est un composé organique dérivé du benzène. C'est un liquide incolore très volatil de formule brute est C₈H₁₀. Il est également utilisé comme solvant dans l'industrie de la peinture, comme composant dans les carburants et comme intermédiaire de synthèse de nombreux produits organiques (acétophénone, acétate de cellulose...). Tout comme le toluène, il est particulièrement surveillé dans les milieux professionnels (stockage, manipulation et transport).

Deux QCL permettent d'identifier deux des pics caractéristiques de l'éthylbenzène à 1955 cm⁻¹ et à 1614 cm⁻¹ : RT-CW-FP-x-1925 et RT-CW-FP-x-1608 (Figure 25 et Tableau 6).

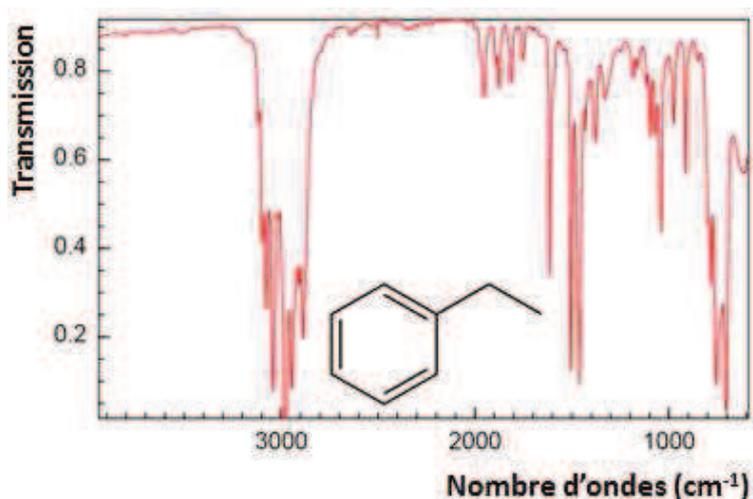


Figure 25 : Spectre de transmission de l'éthylbenzène

Tableau 6 : Attributions des pics caractéristiques de l'éthylbenzène et correspondance avec les domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	Laser correspondant
3100 - 3000	élongation C-H aromatiques	-
2980, 2944, 2887	élongation C-H méthyles	-
1955	harmoniques des déformations C-H	RT-CW-FP-x-1925
1875, 1812, 1753	harmoniques des déformations C-H	-
1614	élongation C=C aromatiques	RT-CW-FP-x-1608
1502, 1461	élongation C=C aromatiques	-
1037	déformation C-H dans le plan	-
780, 752, 703	déformation C-H en dehors du plan	-

5.1.4. Le xylène

Le *xylène* est un dérivé méthylé du benzène (aussi appelé diméthylbenzène) de formule brute C₈H₁₀. Il existe trois isomères de la molécule : ortho, méta et para xylène. C'est un hydrocarbure aromatique issu du pétrole utilisé comme solvant dans la fabrication des peintures, vernis, colles, encres d'imprimerie. Il sert également dans la synthèse des insecticides, dans l'industrie des caoutchouc et des produits pharmaceutiques.

Seul un des QCL proposés permet de détecter le pic à 1608 cm⁻¹ du xylène : RT-CW-FP-x-1608 (Figure 26 et Tableau 7).

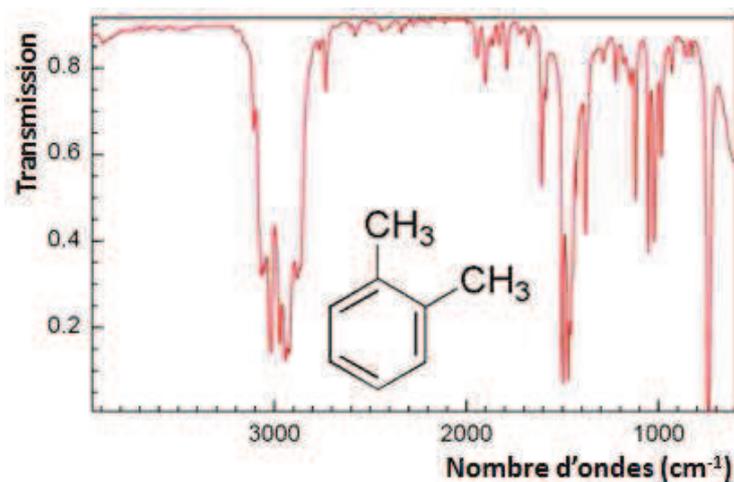


Figure 26 : Spectre de transmission du xylène

Tableau 7 : Attributions des pics caractéristiques du xylène et correspondance avec les domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	Laser correspondant
3100 - 3000	élongation C-H aromatiques	-
2970, 2940, 2920, 2875	élongation C-H méthyles	-
1945, 1900, 1790	harmoniques des déformations C-H	RT-CW-FP-x-1925
1608	élongation C=C aromatiques	RT-CW-FP-x-1608
1495, 1470, 1380	élongation C=C aromatiques	-
1117, 1052, 1022	déformation C-H dans le plan	-
741 (ortho) 767 (méta) 794 (para)	déformation C-H en dehors du plan	-

5.2. Conclusion de l'étude

Le **Tableau 8** résume les correspondances entre les pics caractéristiques des principales molécules polluantes étudiées et les longueurs d'onde des QCL. On note que le QCL RT-CW-FP-x-1608 apparaît comme étant clairement le plus intéressant. En effet il permettrait d'étudier plusieurs molécules polluantes, telles que les BTEX ou des pesticides. De plus, les pics caractéristiques de ces molécules correspondent à des pics de fortes intensités, ils seront donc plus facilement détectables. Pour cette étude, nous avons également choisi de travailler avec une deuxième longueur d'onde, plus loin en infrarouge, le QCL RT-CW-FP-x-1280 a par conséquent également été sélectionné.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons donc fait l'acquisition de deux QCL (RT-CW-FP-x-1280 et RT-CW-FP-x-1608), qui permettront dans un premier temps de réaliser l'injection et les mesures de pertes optiques du guide d'onde dans le MIR puis, dans un deuxième temps, des tests de

détection en microfluidique de molécules polluantes, telles que les BTEX, dans le domaine du moyen infrarouge (6,3 μm et 7,8 μm).

Tableau 8 : Correspondance entre les pics caractéristiques des principales molécules polluantes et les nombres d'ondes des QCL (++ pic intense, + pic peu intense)

Hydrocarbures aromatiques	1925	1608	1280
Benzène	+		
Toluène	+	++	
Ethylbenzène	+	++	
Xylène	+	++	
Pesticides	1925	1608	1280
Simazine		++	
Diuron		++	++
Solvants chlorés	1925	1608	1280
Chloroéthylène		++	
1,2 dichloroéthane			+
Trichlorométhane			
HAP	1925	1608	1280
Naphtalène		+	
Fluoranthène		+	
Benzo-(a)-pyrène		+	+

CONCLUSION

La lutte contre la pollution des eaux souterraines et marines est aujourd'hui une des priorités de notre génération. Les défis et les enjeux sont considérables, notamment à cause de la croissance de la population, de l'intensification de l'agriculture ou bien encore de l'augmentation du transport maritime de produits chimiques. Ainsi, des outils législatifs ou réglementaires sont mis en place, aussi bien à l'échelle européenne qu'à l'échelle nationale. Le cadre européen pour la protection et la gestion de l'eau est fixé par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), elle a pour objectif le bon état écologique, chimique et quantitatif des eaux souterraines et marines. Pour cela, il devient nécessaire de surveiller l'état des eaux et d'être capable de détecter des espèces chimiques présentes. L'objectif est donc de développer des outils analytiques permettant de détecter rapidement et instantanément la présence de molécules polluantes, avec une sensibilité suffisante pour détecter les plus faibles concentrations. Cet outil doit ainsi avoir un temps de réponse rapide, tout en étant portable sur site.

Nous avons pu voir que le développement de capteurs optiques fonctionnant dans la gamme spectrale du moyen infrarouge (entre 2,5 μm et 25 μm) est une solution appropriée en réponse à la demande de surveillance et de détection de polluants dans les eaux souterraines et marines. En effet, la spectroscopie MIR permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques car ce domaine de longueurs d'ondes correspond au domaine de vibrations des molécules polluantes.

Le développement de capteurs permettant de réaliser une mesure in situ, impose notamment des contraintes de miniaturisation et de robustesse du dispositif. Par conséquent, dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons privilégié l'optique intégrée. De plus, l'élaboration d'un guide d'onde permet d'espérer un meilleur confinement de la lumière et par conséquent une meilleure détection des molécules polluantes. De plus, la géométrie planaire, permettra des traitements de surface ultérieurs : fonctionnalisation, dépôt d'or (plasmonique) ...

L'étude spectrale menée sur la plupart des molécules polluantes présentes dans les eaux souterraines et marines, a permis de sélectionner, et d'acquérir, deux sources de lumières MIR (QCL) fonctionnant à 6,3 μm et 7,8 μm .

Le prochain objectif est maintenant de sélectionner et d'étudier le matériau employé lors de l'élaboration des composants optiques de notre capteur.

BIBLIOGRAPHIE

1. <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/>.
2. www.eaufrance.fr.
3. www.lesagencesdeleau.fr.
4. www.onema.fr.
5. Lacouture L., *Les teneurs en nitrates augmentent dans les nappes phréatiques jusqu'en 2004 puis se stabilisent*. 2013, Commissariat général au développement durable.
6. <http://www.observatoire-eau-bretagne.fr/>.
7. Dubois A., *Contamination des cours d'eau par les pesticides en 2011*. 2013, Commissariat général au développement durable.
8. Lemière B., et al., *Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes*. 2008, Document du BRGM 300.
9. wwz.ifremer.fr.
10. www.cedre.fr.
11. www.marees-noires.com.
12. Marchand M., *La pollution chimique marine - Quelles politiques pour une protection durable de l'océan et des mers côtières ?* L'actualité chimique, 2008. **n°325**: p. 35-40.
13. Marchand M., *Les pollutions marines accidentelles au delà du pétrole brut, les produits chimiques et autres déversements en mer*. Revue Annales des Mines, Responsabilité & Environnement, 2003: p. 70-92.
14. Tiercelin C., Marchand M., and Rousseau C., *Accident de l'Erika, Golfe de Gascogne (Sud-Bretagne), 12 décembre 1999*. Bulletin d'information du Cedre, 1999. **n°13**: p. 10-19.
15. *Environnement littoral et marin*. 2011, Commissariat général au développement durable - Service de l'observation et des statistiques: Chapitre 5. p. 103-128.
16. R.B.Clark, *Marine pollution*. Fifth Edition ed. 2001.
17. Girin M. and Rousseau C., *Nauffrage du "Ievoli Sun"*. Bulletin d'information du Cedre, 2000. **n°14**: p. 4-7.
18. IRSN, *Impact sur le milieu marin des rejets radioactifs consécutifs à l'accident nucléaire de Fukushima-Daiichi*. 2011.
19. Buesseler, K.O., *Fishing for Answers off Fukushima*. Science, 2012. **338**(6106): p. 480-482.
20. www.ineris.fr.
21. Ding, K. and W.E. Seyfried, *In situ measurement of pH and dissolved H₂ in mid-ocean ridge hydrothermal fluids at elevated temperatures and pressures*. Chemical Reviews, 2007. **107**(2): p. 601-622.
22. Muller, B. and R. Stierli, *In situ determination of sulfide profiles in sediment porewaters with a miniaturized Ag/Ag₂S electrode*. Analytica Chimica Acta, 1999. **401**(1-2): p. 257-264.
23. Wenzhofer, F., et al., *In situ microsensor studies of a shallow water hydrothermal vent at Milos, Greece*. Marine Chemistry, 2000. **69**(1-2): p. 43-54.
24. Wang, J., et al., *Bismuth-coated screen-printed electrodes for stripping voltammetric measurements of trace lead*. Electroanalysis, 2001. **13**(1): p. 13-16.
25. Honeychurch, K.C. and J.P. Hart, *Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2003. **22**(7): p. 456-469.
26. Honeychurch, K.C., et al., *Voltammetric behaviour and trace determination of copper at a mercury-free screen-printed carbon electrode*. Talanta, 2002. **57**(3): p. 565-574.
27. Le Bris, N., et al., *A new chemical analyzer for in situ measurement of nitrate and total sulfide over hydrothermal vent biological communities*. Marine Chemistry, 2000. **72**(1): p. 1-15.
28. Kerouel, R. and A. Aminot, *Fluorometric determination of ammonia in sea and estuarine waters by direct segmented flow analysis*. Marine Chemistry, 1997. **57**(3-4): p. 265-275.
29. Vigano C, R.J.-M., Goormaghtigh E, *Sensor applications of attenuated total reflection infrared spectroscopy*. Talanta, 2005. **65**: p. 1132-1142.

30. Yang, J. and M.L. Cheng, *Development of an SPME/ATR-IR chemical sensor for detection of phenol type compounds in aqueous solutions*. Analyst, 2001. **126**(6): p. 881-886.
31. Alcudia-Leon, M.C., et al., *Characterization of an attenuated total reflection-based sensor for integrated solid-phase extraction and infrared detection*. Analytical Chemistry, 2008. **80**(4): p. 1146-1151.
32. Kraft, M. and B. Mizaikoff, *A mid-infrared sensor for monitoring of chlorinated hydrocarbons in the marine environment*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2000. **78**(3-4): p. 367-383.
33. Kraft, M., et al., *New frontiers for mid-infrared sensors: Towards deep sea monitoring with a submarine FT-IR sensor system*. Applied Spectroscopy, 2003. **57**(6): p. 591-599.
34. Pejčić, B., et al., *Direct quantification of aromatic hydrocarbons in geochemical fluids with a mid-infrared attenuated total reflection sensor*. Organic Geochemistry, 2013. **55**: p. 63-71.
35. Bryant, C.K., et al., *Chemical agent identification by field-based attenuated total reflectance infrared detection and solid-phase microextraction*. Analytical Chemistry, 2007. **79**(6): p. 2334-2340.
36. Michel, K., et al., *Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2004. **101**(1-2): p. 252-259.
37. Charpentier, F., et al., *CO₂ Detection Using Microstructured Chalcogenide Fibers*. Sensor Letters, 2009. **7**(5): p. 745-749.
38. Le Coq, D., et al., *Infrared glass fibers for in-situ sensing, chemical and biochemical reactions*. Comptes Rendus Chimie, 2002. **5**(12): p. 907-913.
39. Keirsse, J., et al., *IR optical fiber sensor for biomedical applications*. Vibrational Spectroscopy, 2003. **32**(1): p. 23-32.
40. Hocde, S., et al., *Metabolic imaging of tissues by infrared fiber-optic spectroscopy: an efficient tool for medical diagnosis*. Journal of Biomedical Optics, 2004. **9**(2): p. 404-407.
41. Anne, M.L., et al., *Chalcogenide Glass Optical Waveguides for Infrared Biosensing*. Sensors, 2009. **9**(9): p. 7398-7411.
42. Starecki, F., et al., *Mid-IR optical sensor for CO₂ detection based on fluorescence absorbance of Dy³⁺:Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ fibers*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015. **207**: p. 518-525.
43. Cui, S., et al., *Selenide and telluride glasses for mid-infrared bio-sensing*. Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications Xiv, 2014. **8938**: p. 9.
44. Colas, F., et al. *New approach for underwater detection of domoic acid. in the 14th International Conference on Harmful Algae*. 2010. Grèce.
45. Yu, Q.M., et al., *Detection of low-molecular-weight domoic acid using surface plasmon resonance sensor*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2005. **107**(1): p. 193-201.
46. Yang, G.M., I.M. White, and X.D. Fan, *An opto-fluidic ring resonator biosensor for the detection of organophosphorus pesticides*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2008. **133**(1): p. 105-112.
47. Miller, S.E., *INTEGRATED OPTICS - AN INTRODUCTION*. Bell System Technical Journal, 1969. **48**(7): p. 2059-+.
48. Gopalan, V., et al., *Ferroelectric Materials*. 2nd Ed., M.C. Gupta et J. Ballato ed. Vol. Chapitre 6. 2006, New York: Handbook of Photonics.
49. Passaro, V.M.N., et al., *Recent Advances in Integrated Photonic Sensors*. Sensors, 2012. **12**(11): p. 15558-15598.
50. Brosinger, F., et al., *A label-free affinity sensor with compensation of unspecific protein interaction by a highly sensitive integrated optical Mach-Zehnder interferometer on silicon*. Sensors and Actuators B-Chemical, 1997. **44**(1-3): p. 350-355.
51. De Vos, K., et al., *Silicon-on-Insulator microring resonator for sensitive and label-free biosensing*. Optics Express, 2007. **15**(12): p. 7610-7615.
52. Chen, Y., et al., *Heterogeneously Integrated Silicon Photonics for the Mid-Infrared and Spectroscopic Sensing*. Acs Nano, 2014. **8**(7): p. 6955-6961.

53. Chang, Y.C., et al., *Cocaine detection by a mid-infrared waveguide integrated with a microfluidic chip*. Lab on a Chip, 2012. **12**(17): p. 3020-3023.
54. Singh, V., et al., *Novel Designs for On-chip Mid-Infrared Detectors Integrated with Chalcogenide Waveguides* in ITuC6 Conference : Integrated Photonics Research. 2011.
55. Hu, J.J., *Ultra-sensitive chemical vapor detection using micro-cavity photothermal spectroscopy*. Optics Express, 2010. **18**(21): p. 22174-22186.
56. McMullin, D., B. Mizaikoff, and R. Krska, *Advancements in IR spectroscopic approaches for the determination of fungal derived contaminations in food crops*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015. **407**(3): p. 653-660.
57. Sieger, M., et al., *On-Chip Integrated Mid-Infrared GaAs/AlGaAs Mach-Zehnder Interferometer*. Analytical Chemistry, 2013. **85**(6): p. 3050-3052.
58. Wang, X.F., et al., *Ultra-sensitive mid-infrared evanescent field sensors combining thin-film strip waveguides with quantum cascade lasers*. Analyst. **137**(10): p. 2322-2327.
59. Roelkens, G., et al., *Mid-IR heterogeneous silicon photonics*. Quantum Sensing and Nanophotonic Devices Xi, 2014. **8993**: p. 6.
60. Hattasan, N., et al., *Integrated Thin-Film GaSb-based Fabry-Perot Lasers: Towards a Fully Integrated Spectrometer on a SOI Waveguide Circuit*. Quantum Sensing and Nanophotonic Devices X, 2013. **8631**: p. 8.
61. Seo, K.H., et al., *Development of a rapid response biosensor for detection of Salmonella typhimurium*. Journal of Food Protection, 1999. **62**(5): p. 431-437.
62. Campbell, D.P., et al., *Interferometric optical waveguide sensor for anthrax spore detection*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2003. **226**: p. U480-U480.
63. www.photonics21.org.
64. Wu, R.F., et al., *Multiwatt mid-IR output from a Nd : YALO laser pumped intracavity KTA OPO*. Optics Express, 2001. **8**(13): p. 694-698.
65. Lafaille. P., *Lasers à cascade quantique moyen infrarouge à base d'InAs*. 2014, Université Montpellier II.
66. Kazarinov, R.F. and R.A. Suris, *Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice*. Soviet Physics Semiconductors-Ussr, 1971. **5**(4): p. 707.
67. Faist, J., et al., *Quantum cascade laser - Temperature dependence of the performance - Characteristics and high TO operation*. Applied Physics Letters, 1994. **65**(23): p. 2901-2903.
68. Hvozdar, L., et al., *Quantum cascade lasers for mid-infrared spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, 2002. **30**(1): p. 53-58.
69. Kim, S.S., C. Young, and B. Mizaikoff, *Miniaturized mid-infrared sensor technologies*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008. **390**(1): p. 231-237.
70. Mizaikoff, B., et al., *Trace sensing with miniaturized mid-infrared sensors*, in 2006 IEEE Sensors, Vols 1-3. 2006, IEEE: New York. p. 331-333.
71. Wang, X.F., et al., *Ultra-sensitive mid-infrared evanescent field sensors combining thin-film strip waveguides with quantum cascade lasers*. Analyst, 2012. **137**(10): p. 2322-2327.
72. Young C, K.S.-S., Luzinova Y, Weida M, Arnone D, Takeuchi E, Day T, Mizaikoff B, *External cavity widely tunable quantum cascade laser based hollow waveguide gas sensors for multianalyte detection*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2009. **140**: p. 24-28.
73. www.alpeslasers.ch.
74. Coates J., *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers, Editor. 2000, John Wiley & Sons Ltd. p. 10815-10837.
75. www.inrs.fr.
76. TISSIER C., et al., *Les substances prioritaires de la Directive cadre sur l'eau (DCE)*, in Fiches de synthèse. 2005, Ifremer.

CHAPITRE 2

Les matériaux vitreux pour
le développement du
capteur moyen infrarouge

INTRODUCTION.....	53
1. LES VERRES DE CHALCOGENURE	54
2. CHOIX DU SYSTEME VITREUX GE-SB-SE	57
3. SYNTHÈSE DES VERRES DANS LE PSEUDO-BINAIRE (GSE₂)_{100-x}(Sb₂Se₃)_x	60
3.1. Purification du sélénium.....	60
3.2. Synthèse des verres séléniures	62
4. CARACTERISATIONS DES VERRES MASSIFS	65
4.1. Analyse de la composition.....	65
4.2. Analyse thermique	66
4.3. Mesure de densité.....	68
4.4. Mesure du coefficient de dilatation	69
4.5. Caractérisations optiques.....	70
4.5.1. <i>Band-gap optique</i>	70
4.5.2. <i>Indices de réfraction</i>	75
✚ Mesure de l'indice de réfraction dans le proche infrarouge.....	76
✚ Mesure de l'indice de réfraction dans le MIR	80
4.6. Caractérisation structurale par spectroscopie de diffusion Raman.....	81
4.6.1. <i>Etat de l'art</i>	81
✚ Etude du binaire Ge-Se.....	83
✚ Ajout de Sb dans le système Ge-Se	84
4.6.2. <i>Caractérisation des verres du pseudo-binaire GeSe₂-Sb₂Se₃</i>	86
5. CHOIX DE DEUX COMPOSITIONS : SE-2 ET SE-6	91
CONCLUSION.....	93
BIBLIOGRAPHIE	94

INTRODUCTION

Depuis quelques dizaines d'années, les lois européennes et françaises imposent de plus en plus de surveillance de la qualité des eaux souterraines et marines. Comme nous avons pu le voir dans le **Chapitre 1**, le besoin de contrôle en continu, associé à des analyses en laboratoire, devient aujourd'hui en enjeu important. Pour répondre à ces besoins, il est important de mettre au point des dispositifs permettant de mesurer in-situ la qualité des eaux. C'est dans ce contexte environnemental, que se situe ce projet de recherche ayant pour but d'élaborer un micro-capteur optique, fonctionnant dans le domaine du moyen infrarouge (MIR) et permettant de détecter des molécules polluantes dans les eaux souterraines et marines.

La première étape dans l'élaboration de ce capteur optique est la fabrication de ses composants optiques ce qui implique la synthèse du matériau proprement-dit. Grâce à leurs propriétés de transparence dans l'infrarouge, pouvant atteindre jusqu'à 25 μm dans le cas des tellurures, les verres de chalcogénure sont des matériaux tout particulièrement appropriés pour la détection par voie optique dans le moyen IR.

Ce chapitre a pour objectif de présenter les verres de chalcogénure. Nous justifierons tout d'abord le choix du système à base de sélénium Ge-Sb-Se pour ensuite détailler les différentes étapes de synthèse d'un verre de ce système ainsi que les caractérisations (chimiques, physiques, optiques et structurales) effectuées. Et enfin, nous déduirons de ces différentes analyses, les deux compositions les plus appropriées dans le système Ge-Sb-Se pour la suite de l'élaboration du guide d'onde optique MIR.

1. Les verres de chalcogénure

Le verre est un matériau courant dans la vie de tous les jours. Il est obtenu par figeage ou trempe d'un liquide surfondu, il se définit comme « un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » [1], c'est-à-dire qu'il présente les propriétés d'un solide mais que son arrangement atomique correspond à la structure désordonnée d'un liquide. Au cours du refroidissement, les atomes constituant le verre n'ont pas le temps de s'organiser, il est donc désordonné et dépourvu d'ordre à longue distance. Classiquement, on obtient donc le verre en refroidissant suffisamment rapidement un liquide afin que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Au cours de ce refroidissement, la viscosité du liquide augmente progressivement jusqu'à atteindre la solidification totale du matériau. Afin de comprendre le processus de formation du verre, on peut suivre l'évolution du volume spécifique d'un liquide en fonction de la température (**Figure 1**).

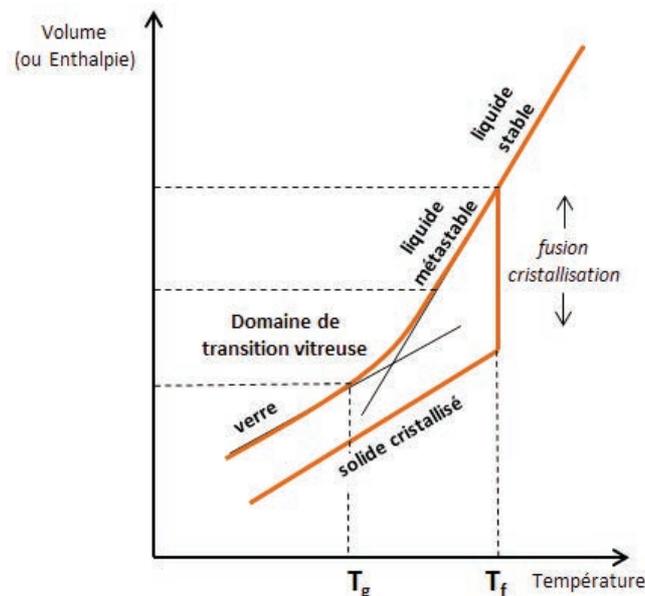


Figure 1 : Evolution du volume (ou de l'enthalpie) en fonction de la température lors du passage de l'état liquide à l'état solide

Le volume croît linéairement avec la température, suivant la loi classique de dilatation des liquides, jusqu'à la température de fusion T_f . Dans le cas d'un refroidissement lent de la phase liquide, les atomes ont le temps de se réorganiser, le verre se transforme en un cristal avec une diminution brutale de son volume et de son enthalpie. On observe ensuite un changement de pente dV/dT car la dilatation du solide est plus faible que celle du liquide. L'état cristallisé correspond à l'état thermodynamique le plus stable. Dans le cas d'un refroidissement rapide de la phase liquide, la nucléation n'a pas le temps de s'effectuer et à la température de fusion T_f le liquide stable passe à l'état de liquide surfondu ou liquide métastable, c'est cet état qui va progressivement se figer jusqu'à

donner naissance au verre à température ambiante. Dans ce cas, on observe également une diminution significative de la pente dV/dT , qui devient proche de celle du solide cristallisé. Le passage de l'état de liquide métastable au verre est appelé domaine de transition vitreuse. Il n'y a pas de température précise associée à ce changement d'état, la transition vitreuse s'effectuant sur un intervalle de température. Cependant, on appelle T_g la température de transition vitreuse correspondant à l'intersection entre les droites de dilatation du liquide et du verre.

Les verres pour l'optique sont généralement classés en trois grandes familles selon leur composition chimique : les verres d'oxyde, les verres d'halogénure et les verres de chalcogénure. Ces verres se caractérisent par leur facilité de mise en forme et leur domaine de transparence optique variant suivant leur composition chimique (**Figure 2**).

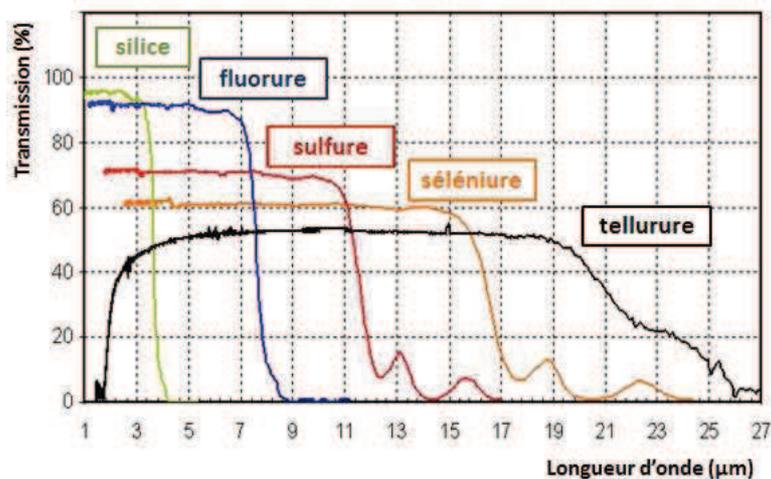


Figure 2: Domaines de transparence des différentes familles de verres

- Les verres d'oxydes : ils constituent l'écrasante majorité des verres produits industriellement, notamment grâce à son constituant majoritaire, la silice SiO_2 que l'on retrouve par exemple dans le sable. La silice peut être obtenue de différentes manières, comme par fusion du quartz ou par hydrolyse de SiCl_4 en phase vapeur. La silice est largement utilisée dans le domaine industriel : l'isolation (silicates), les emballages ou encore les fibres optiques. La silice est un très bon formateur de verre et on la retrouve comme constituant majoritaire des silicates présents partout autour de nous : les récipients (bouteilles et pots), le verre plat (vitres, miroirs, pare-brise), la vaisselle (verres, carafes), le verre d'éclairage (ampoules, tubes fluorescents), les écrans de télévisions et d'ordinateurs, le verre de décoration... Les oxydes GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 et Sb_2O_3 peuvent également former des verres seuls ou en association à plusieurs autres oxydes. On peut citer le Pyrex, qui est un mélange de plusieurs oxydes tels que SiO_2 , B_2O_3 et Al_2O_3 . Les verres d'oxydes sont

largement utilisés pour leurs propriétés optiques, en effet, ils possèdent un large domaine de transparence qui s'étend de l'ultraviolet au proche infrarouge (**Figure 2**). L'utilisation des verres d'oxydes en optique est donc bornée à ce domaine de longueur d'onde, ils ne peuvent être utilisés dans le domaine du moyen infrarouge. De nouvelles compositions de verre ont donc été étudiées afin de pallier à cette contrainte et d'augmenter la transparence des verres vers de plus grandes longueurs d'onde.

- Les verres d'halogénure : les verres à base d'halogénure (fluorure, chlorure, bromure, iodure) forment une deuxième famille de verre qui transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxyde. En remplaçant l'oxygène par un élément plus lourd comme le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, l'énergie d'absorption multiphononique est ainsi diminuée déplaçant la fenêtre de transparence vers l'infrarouge. Cependant, les verres d'halogénure présentent quelques faiblesses qui limitent leurs utilisations. Tout d'abord, les liaisons M-X sont plus faibles que les liaisons M-O (ou M-OH), ce qui les rend hygroscopiques. Ils sont également sensibles aux chocs thermiques du fait de leur faible valeur de température de transition vitreuse T_g et de leur coefficient d'expansion thermique élevé. Depuis 1974, date de leur découverte à Rennes, ils ont été l'objet d'intenses recherches, notamment autour du système ZrF_4 - BaF_2 - LnF_3 [2]. Les verres de fluorure sont plus transparents que la silice dans le moyen infrarouge et les UV avec un domaine de transmission qui peut s'étendre jusqu'à 6 - 7 μm [3].

- Les verres de chalcogénure : les éléments de la colonne 16 (Se, S, Te) forment des verres lorsqu'ils sont associés à un ou plusieurs éléments de la colonne 13 (Ga, In), 14 (Si, Ge) ou 15 (As, Sb). Les verres de chalcogénure forment une famille de verres aux propriétés particulières. L'introduction d'éléments plus lourds dans la composition du verre permet d'élargir encore la fenêtre spectrale vers les plus grandes longueurs d'onde grâce à l'abaissement de la fréquence de vibration des liaisons du réseau vitreux diminuant ainsi l'absorption multiphonon (**Equation 1** et **Equation 2**) :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Equation 1}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Equation 2}$$

avec μ la masse réduite, k la constante de la force de liaison, m_1 et m_2 les masses des deux atomes liés dans le matériau.

Les verres de chalcogénure se distinguent alors des autres familles de verres par une transparence très étendue dans l'infrarouge [4, 5] : jusqu'à 10 μm pour les sulfures, 12 - 13 μm pour les séléniures

et 18 - 20 μm pour les tellures (pour un verre massif de quelques mm d'épaisseur) (**Figure 2**). Leur transparence partielle ou nulle dans le visible est à l'origine de la couleur jaune à rouge des verres de sulfure et de la couleur brune à noire des verres de sélénure ou au reflet quasiment métallique des verres de tellure (**Figure 3**). Leurs propriétés viscoélastiques leur confèrent également une facilité de mise en forme : des fibres optiques conventionnelles ou microstructurées pour des applications de capteurs moyen infrarouge ou télécoms [6-9], des guides d'onde planaires en optique intégrée [5, 10, 11] ou encore des lentilles pour caméras infrarouges [12, 13]. Les verres de chalcogénure sont également attractifs pour la valeur élevée de leurs indices de réfraction linéaires (entre 2,2 et 2,6 pour les sulfures [14], entre 2,4 et 3,0 pour les sélénures [15] et entre 2,6 et 3,5 pour les tellures [16]) et non-linéaires (environ 500 fois celui de la silice [17]). Par ailleurs, les verres de chalcogénure sont également connus pour être sensibles à l'irradiation lumineuse et montrent une variété d'effets photoinduits [18-20]. Les verres de chalcogénure sont donc intéressants pour de nombreux domaines applicatifs tels que les mémoires à changement de phase [21], l'optique non-linéaire pour la conversion de longueur d'onde, la commutation ou la modulation tout optique [22] ou encore l'amplification Raman [23], les sources laser et amplificateurs pour le moyen-IR (une fois dopés avec des ions terres rares) [24-26].

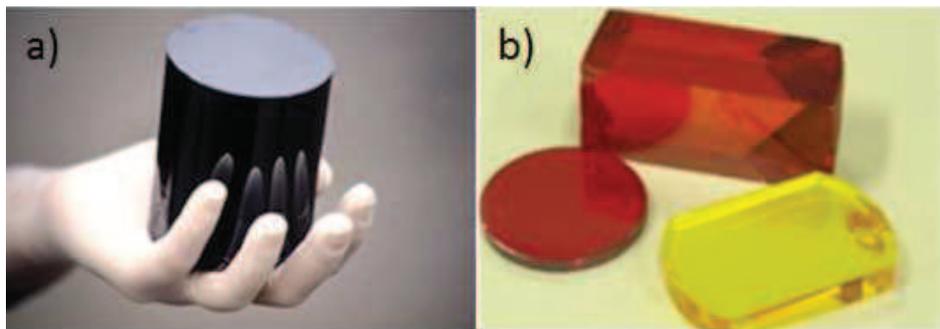


Figure 3 : Verres de chalcogénure (sélénure (a) et sulfure (b))

2. Choix du système vitreux Ge-Sb-Se

Pour ces travaux de thèse, les verres du système Ge-Sb-Se ont été étudiés. Ils présentent de nombreux avantages, notamment un large domaine de transparence optique. En effet, l'utilisation du sélénium, élément plus lourd que le soufre, permet d'étendre la fenêtre de transparence jusqu'à environ 15 μm (pour un verre massif de quelques mm d'épaisseur). De plus, ce système présente un large domaine vitreux donnant ainsi la possibilité d'adapter la composition des verres en fonction des propriétés recherchées. Le domaine vitreux du système Ge-Sb-Se a été établi dans les années 60 par Haisty et al. [27]. Ils ont ainsi montré un large domaine vitreux en synthétisant de faibles quantités

de verre (5 g) trempées à l'eau. La **Figure 4** présente le domaine vitreux des systèmes Ge-Sb-S [28], Ge-Sb-Se [29] et Ge-Sb-Te [30], on observe alors le large domaine vitreux du système à base de sélénium comparé au système des verres tellurure utilisés pour les mémoires à changement de phase. Dans le cas des verres de sulfure Ge-Sb-S, le domaine vitreux est plus grand encore que celui des séléniures, mais comme nous avons pu le voir précédemment, le soufre, offre un domaine de transparence moins intéressant pour notre étude. Par conséquent, les verres à base de sélénium constituent le meilleur compromis.

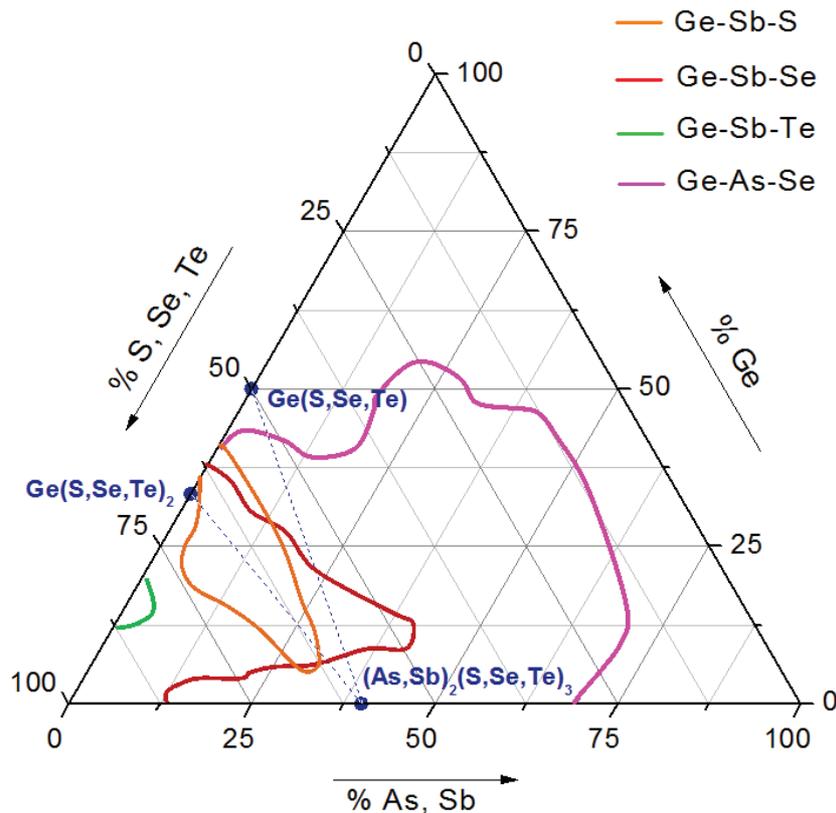


Figure 4 : Domaines vitreux des verres des systèmes Ge-(As, Sb)-(S, Se, Te) [28-31]

L'utilisation de l'antimoine, au détriment de l'arsenic, est également préférable pour la pratique d'une chimie plus « propre » et en accord avec les recommandations environnementales actuelles. Le système Ge-Sb-Se présente un large domaine vitreux que l'on peut naturellement comparer au système Ge-As-Se où l'antimoine s'est substitué à l'arsenic (**Figure 4**). Les éléments chimiques Ge-As-Se liés de manière covalente sont de bons formateurs de verre et peuvent être facilement obtenus en verre massif. Ils suivent le modèle " 8-N " (règle de Mott [32]) pour leur coordination avec la plus forte capacité de formation de verre. Ainsi, lorsque les atomes d'arsenic et de sélénium sont remplacés par des atomes plus lourds, comme l'antimoine et le tellure, les rayons atomiques covalents étant nettement plus importants ($r(\text{As}) = 115 \text{ pm}$, $r(\text{Se}) = 115 \text{ pm}$, $r(\text{Sb}) = 145 \text{ pm}$, $r(\text{Te}) =$

sera nommée par la suite 2S1G-Se. Les compositions théoriques des verres étudiés sont regroupées dans le **Tableau 1**. La **Figure 5** et le **Tableau 1** présentent également l'échantillon commercial IG5 Schott, de composition $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$, qui sera utilisé lors des différentes caractérisations comme étalon afin de valider les techniques d'analyse employées sur nos échantillons 2S1G-Se. Les propriétés physico-chimiques de nos verres seront ainsi comparées aux données du verre IRG 25 fournies par la société Schott [39].

Tableau 1 : Compositions théoriques des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ (2S1G-Se).

Nom	x	Ge (% _{at})	Sb (% _{at})	Se (% _{at})
2S1G-Se-1	5	30,7	3,2	66,1
2S1G-Se-2	10	28,1	6,3	65,6
2S1G-Se-3	20	23,5	11,8	64,7
2S1G-Se-4	30	19,4	16,7	63,9
2S1G-Se-5	40	15,8	21,0	63,2
2S1G-Se-6	50	12,5	25,0	62,5
2S1G-Se-7	60	9,5	28,6	61,9
2S1G-Se-8	70	6,8	31,8	61,4
IRG 25 Schott		28,0	12,0	60,0

3. Synthèse des verres dans le pseudo-binaire $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$

3.1. Purification du sélénium

Les verres pour l'optique sont très sensibles à la présence d'impuretés, il est donc nécessaire de réaliser une synthèse particulièrement minutieuse. Plusieurs étapes sont donc nécessaires, notamment la purification préalable du sélénium. En effet, dans le cas de la synthèse de verres au sélénium, la présence d'impuretés peut altérer la transmission des échantillons par des phénomènes d'absorption ou de diffusion dans le proche et le moyen infrarouge. Les bandes d'absorption parasites sont dues essentiellement aux vibrations des liaisons liées aux impuretés présentes dans le sélénium commercial et plus particulièrement de la liaison Se-H (**Tableau 2**). Cette étape préliminaire de purification du sélénium est ainsi nécessaire avant de débiter la synthèse de nos verres.

Tableau 2: Positions des bandes d'absorption dues aux impuretés dans les verres 2S1G-Se

Impuretés	O-H	CO ₂	Se-H	H ₂ O	Se-O	Ge-O
λ (μm)	2,9	4,31	4,5 – 4,9	6,3	10,4	11,4
	1,9	4,33	4,1		13,9	10,7
		15	3,5			
			2,3			

De plus, le sélénium a tendance à s'oxyder en surface au contact de l'air, formant ainsi une couche d'oxyde SeO_2 . Les tensions de vapeur des oxydes de sélénium étant plus fortes que celle du sélénium, on élimine le SeO_2 en chauffant l'élément seul. En conséquence, le sélénium commercial, d'une grande pureté initiale (5 – 6 N), est introduit dans le montage en silice (**Figure 6**) puis mis sous vide dynamique par pompage turbomoléculaire pendant 24 heures ($\sim 10^{-6}$ mbar). Le sélénium est alors chauffé à 340°C pendant 6 heures, les impuretés présentes sont ainsi éliminées en grande majorité.

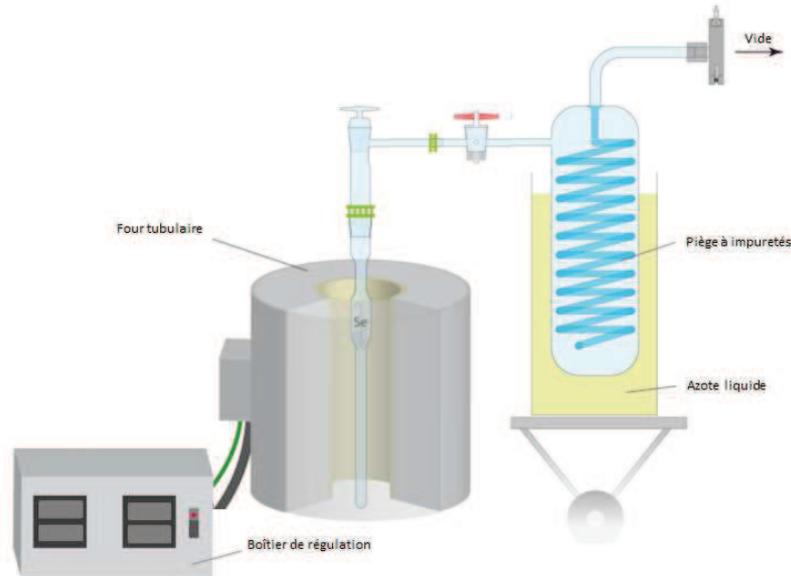


Figure 6 : Montage de purification du Sélénium

L'efficacité de la purification du sélénium peut être évaluée à l'aide du coefficient d'absorption α du verre d'où l'on peut extraire la concentration en ppm des impuretés présentes dans les verres. Le coefficient d'absorption α est donné par les relations :

$$\alpha_{m^{-1}}(\lambda) = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I} \quad \text{Equation 3}$$

$$\alpha_{dB/m}(\lambda) = \alpha_{m^{-1}} \times \frac{10}{\ln(10)} \quad \text{Equation 4}$$

La concentration massique $[X-H]_{ppm}$ est alors déterminée suivant la relation :

$$[X - H]_{ppm} = \frac{\alpha_{dB/m}(\lambda)}{\varepsilon_{dB/m/ppm}(\lambda)} \quad \text{Equation 5}$$

avec $\alpha_{dB/m}$ représentant le coefficient d'absorption à la longueur d'onde λ associé à la liaison X-H considérée, $\varepsilon_{dB/m/ppm}$ le coefficient d'extinction de la bande d'absorption de la liaison X-H à la longueur d'onde λ . A titre de comparaison, le **Tableau 3** regroupe les concentrations $[\text{Se-H}]_{ppm}$ obtenues pour les verres de composition $(\text{GeSe}_2)_{60}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{40}$ (2S1G-Se-5) synthétisés à partir de sélénium purifié et de non purifié. On observe ainsi une grande diminution de la concentration $[\text{Se-H}]_{ppm}$ lorsque la synthèse des verres est réalisée à partir de sélénium purifié. Tous les verres étudiés dans la suite de ces travaux seront donc obtenus à partir de sélénium purifié.

Tableau 3 : Concentrations $[\text{Se-H}]_{ppm}$ de verres $(\text{GeSe}_2)_{60}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{40}$ (2S1G-Se-5) avec et sans purification préalable du Se

2S1G-Se-5	$[\text{Se-H}]_{ppm}$
Synthèse avec Se non purifié	234
Synthèse avec Se purifié	12

3.2. Synthèse des verres séléniures

Les verres de chalcogénure étant très sensibles à la contamination de l'oxygène, leur synthèse est réalisée dans un tube en silice sous vide. Le montage expérimental utilisé pour la synthèse des verres 2S1G-Se est présenté en **Figure 7** : il est composé d'une pompe à vide turbomoléculaire, d'un piège refroidi à l'azote liquide et d'un montage en silice. L'utilisation du piège à vide refroidi à l'azote permet à la fois de protéger la pompe, d'éviter les rejets de vapeur des différents éléments présents dans l'atmosphère et d'éviter la pollution des éléments de synthèse par les vapeurs d'huile de la pompe. Le sélénium préalablement purifié est introduit dans le tube filtre du montage, le germanium et l'antimoine sont introduits directement dans le tube réactionnel. Le montage est alors scellé sous vide (10^{-4} mbar) au-dessus du filtre.

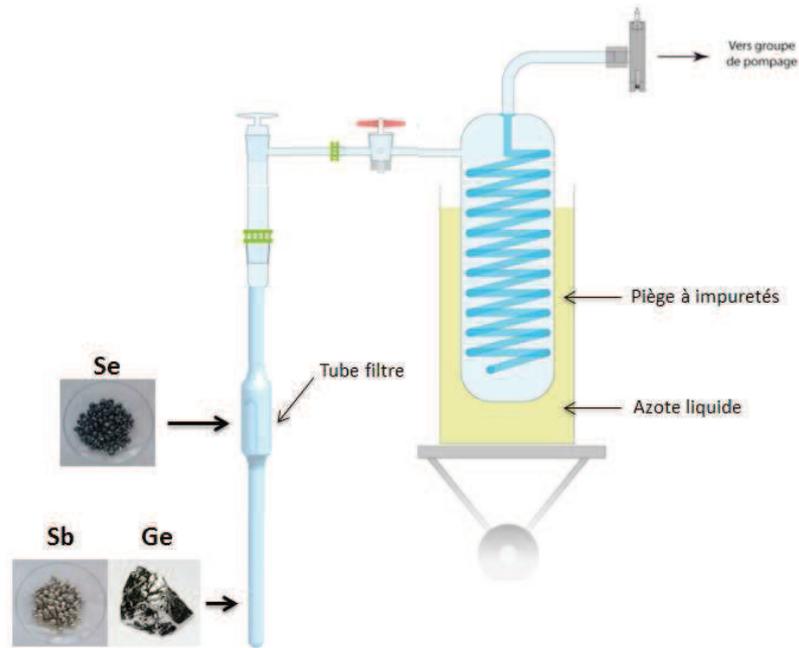


Figure 7 : Montage de synthèse des verres 2S1G-Se

Le montage est ensuite placé dans un four appelé « four à distiller » possédant deux zones distinctes (**Figure 8**) : une zone chaude (à 750°C) et une zone froide. Le sélénium, situé dans la zone chaude du four, s'évapore et se condense dans la zone froide avec le germanium et l'antimoine. Cette étape permet de s'affranchir des espèces non volatiles tels que les résidus de carbone et de silice encore présents dans le sélénium. Tous les éléments constitutifs du verre 2S1G-Se sont réunis dans le tube réactionnel qui est alors scellé en-dessous du filtre.



Figure 8 : Montage de la distillation statique du sélénium

Le tube réactionnel est introduit dans un four basculant. Le mélange est fondu à 850°C et maintenu à cette température pendant 9 heures afin de permettre une réaction complète entre les éléments et une bonne homogénéisation dans le liquidus permettant la formation des séléniures de germanium et d'antimoine. Après cette phase de fusion, la température du four est abaissée à 750°C en deux

heures afin de diminuer la tension de vapeur au-dessus du bain fondu, facilitant ainsi la trempe. Pour éviter la cristallisation lors de cette étape de trempe, le verre est refroidi à l'eau ; il subit une vitesse de refroidissement de l'ordre de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, le refroidissement rapide du verre permet d'étendre le domaine vitreux du système Ge-Sb-Se (**Figure 9**). Le verre est finalement recuit pendant quelques heures à une température proche de sa température de transition vitreuse ($T_g - 20^{\circ}\text{C}$). Cette ultime étape permet de réduire les contraintes mécaniques dues au refroidissement rapide de la trempe. Le verre est finalement refroidi lentement jusqu'à température ambiante puis mis en forme par des étapes de découpe et polissage du verre. La **Figure 10** présente la photographie d'un barreau de verre $(\text{GeSe}_2)_{80}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{20}$ (2S1G-Se-3) obtenu par cette méthode de synthèse.

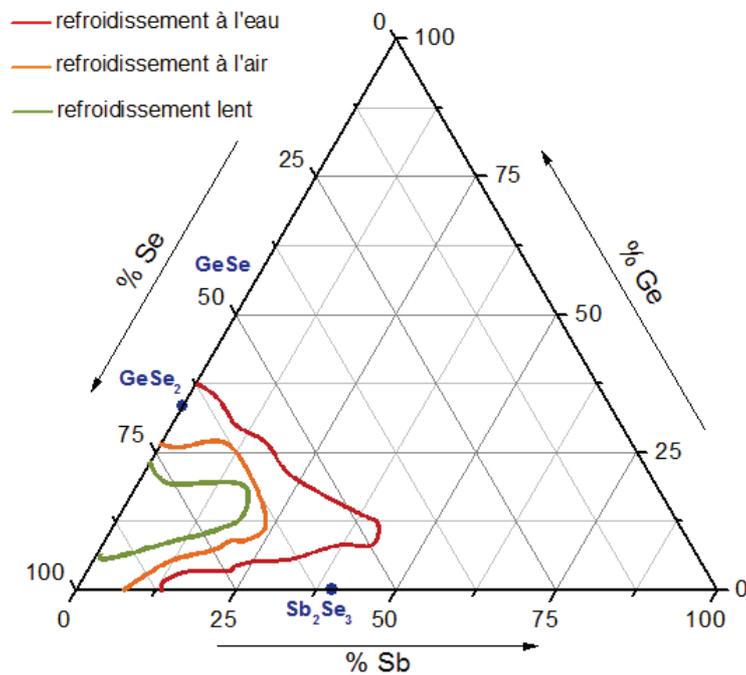


Figure 9 : Diagramme ternaire du système Ge-Sb-Se montrant les différents domaines vitreux en fonction de la méthode de trempe (refroidissement à l'eau, refroidissement à l'air et refroidissement lent)



Figure 10 : Barreau de verre $(\text{GeSe}_2)_{80}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{20}$ (2S1G-Se-3) (diamètre 12 mm et longueur ≈ 6.5 cm)

4. Caractérisations des verres massifs

4.1. Analyse de la composition

Les compositions chimiques des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ ont été étudiées par microanalyse EDS (spectroscopie à dispersion d'énergie). Le **Tableau 4** répertorie les compositions chimiques théoriques et expérimentales des verres 2S1G-Se. Les compositions chimiques de ces verres sont en accord avec celles attendues. Les différences observées sont de l'ordre de 0,5 %_{at} à 1 %_{at}, ce qui est en accord avec l'incertitude de mesure EDS. De plus, la composition de l'échantillon commercial IRG 25 Schott ($\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$) a été analysée dans les mêmes conditions expérimentales que les verres 2S1G-Se, à savoir en utilisant les raies L des trois éléments Se, Sb et Ge et à 20 kV. Les résultats montrent un écart mesuré à la composition initiale du même ordre de grandeur, validant notre processus de synthèse.

Tableau 4 : Compositions théoriques et expérimentales des verres 2S1G-Se

$(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$		Composition théorique			Composition expérimentale ($\pm 0,5\%$ _{at})		
Verre	x	Ge (% _{at})	Sb (% _{at})	Se (% _{at})	Ge (% _{at})	Sb (% _{at})	Se (% _{at})
2S1G-Se-1	5	30,7	3,2	66,1	29,5	3,1	67,4
2S1G-Se-2	10	28,1	6,3	65,6	27,9	6,2	65,9
2S1G-Se-3	20	23,5	11,8	64,7	22,9	11,8	65,3
2S1G-Se-4	30	19,4	16,7	63,9	20,1	16,6	63,3
2S1G-Se-5	40	15,8	21,0	63,2	16,1	21,4	62,5
2S1G-Se-6	50	12,5	25,0	62,5	12,6	25,2	62,2
2S1G-Se-7	60	9,5	28,6	61,9	9,3	29,2	61,5
2S1G-Se-8	70	6,8	31,8	61,4	Cristallisation		
IRG 25 Schott		28,0	12,0	60,0	28,6	12,0	59,4

Dans le cas de 2S1G-Se-8 ($x = 70$), on observe une cristallisation de l'échantillon, confirmée par l'analyse par diffraction des rayons X, on observe alors la présence de deux phases : une phase cristallisée Sb_2Se_3 (**Figure 11 a**) et une phase amorphe de composition $\text{Ge}_{16,4}\text{Sb}_{21,5}\text{Se}_{62,1}$ (**Figure 11 b**). Ceci s'explique facilement par la proximité de sa composition avec les limites du domaine vitreux du système Ge-Sb-Se.

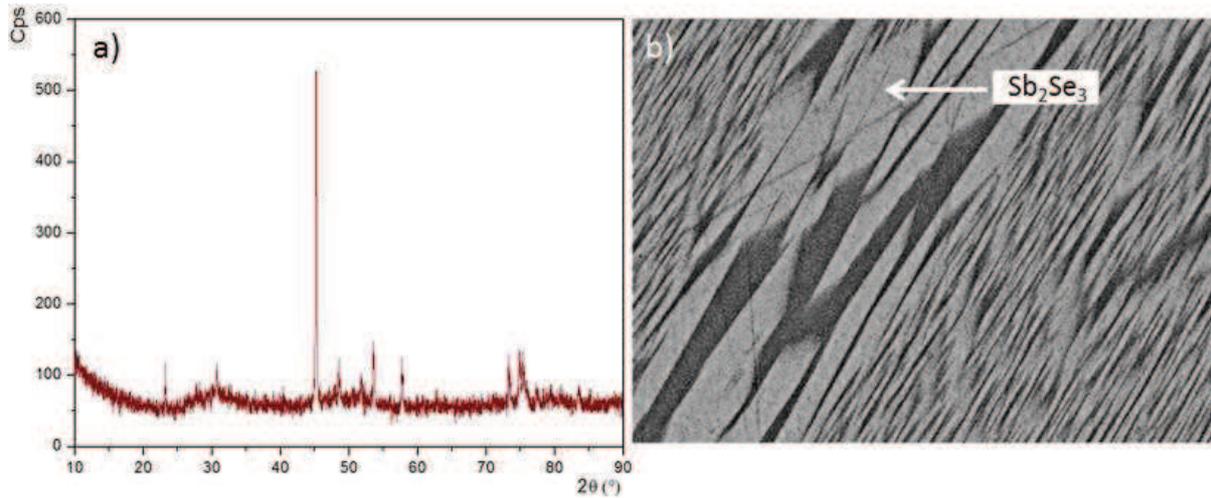


Figure 11 : Analyse DRX du verre 2S1G-Se-8 (a) – Image MEB du verre 2S1G-Se-8 (b)

4.2. Analyse thermique

Les températures caractéristiques des verres 2S1G-Se ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetric) à l'aide de l'appareil TA Q20. Les mesures ont été réalisées dans la gamme de température 20°C - 400°C et à une vitesse de chauffe de 5°C.min⁻¹. On observe une diminution de la température de transition vitreuse avec l'augmentation d'antimoine, les valeurs de T_g varient entre 322°C pour 2S1G-Se-1 (Ge_{30,7}Sb_{3,2}Se_{66,1}) et 242°C pour 2S1G-Se-7 (Ge_{9,5}Sb_{28,6}Se_{61,9}) (**Tableau 5**). L'introduction d'antimoine dans la composition des verres 2S1G-Se engendre des modifications de leur réseau vitreux expliquant cette diminution de T_g : l'antimoine est de coordination 3 et forme des pyramides [SbSe_{3/2}] alors que le germanium est de coordination 4 et forme des tétraèdres [GeSe_{4/2}] [40-43]. Lorsque la proportion d'entités [SbSe_{3/2}] augmente, la matrice devient moins réticulée, le réseau vitreux devient plus souple et par conséquent les propriétés thermomécaniques, comme la température de transition vitreuse, diminuent.

La connectivité globale du réseau est généralement indiquée comme ayant un impact significatif sur les propriétés physiques des verres tels que le volume molaire, la température de transition vitreuse, l'énergie de la bande interdite, la solubilité chimique... Ainsi des modèles ont été développés pour chercher à relier la structure du réseau vitreux aux propriétés physiques des verres. Pour cela, le nombre de coordination moyen Z (Mean Coordination Number) des liaisons covalentes est utilisé, dans le cas des verres Ge_xSb_ySe_z, on le définit suivant l'**Equation 6**.

$$Z = xN_c(Ge) + yN_c(Sb) + zN_c(Se) \quad \text{Equation 6}$$

avec N_c le nombre de coordination de l'élément (4 pour le germanium, 3 pour l'antimoine et 2 pour le sélénium) et x, y, z les fractions molaires tels que $x + y + z = 1$.

Phillips [44] a développé une description théorique de la topologie du réseau vitreux, ainsi il a cherché à relier le comportement structural aux propriétés du verre à l'aide du nombre de coordination moyen Z . Il a pu observer que les conditions optimales pour former un réseau vitreux 3D sont obtenues lorsque le nombre de contraintes par atomes est égal au nombre de degrés de liberté par atome, c'est-à-dire trois. Cette condition est alors observée pour une valeur du nombre de coordination moyen Z de 2,4. Thorpe [45] a alors interprété cette valeur seuil de Z comme étant le passage du réseau vitreux d'un état contraint à un état moins rigide. De même, l'étude des propriétés des verres du système Ge-Sb-Se, notamment structurales et électroniques, par Tanaka [46] a montré l'existence d'une deuxième valeur seuil spécifique pour $Z = 2,67$. On peut alors considérer un changement topologique du réseau vitreux : le verre passe d'une structure 2D en couches ($Z \leq 2,67$) à une structure 3D ($Z \geq 2,67$), ce qui engendre des changements de propriétés des verres.

Le **Tableau 5** présente les valeurs du nombre de coordination moyen Z des verres de composition $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$, ces valeurs se situent entre les transitions du modèle de Tanaka et du modèle de Phillips et Thorpe, elles sont comprises entre les deux valeurs seuils $Z = 2,67$ et $Z = 2,4$ (correspondant aux limites des deux binaires GeSe_2 et Sb_2Se_3): $2,62 < Z (2\text{S1G-Se}) < 2,48$. On peut donc considérer que le réseau vitreux tend vers une structure 3D lorsqu'on s'approche de GeSe_2 (c'est-à-dire lorsque x diminue) et l'introduction d'antimoine conduit à un réseau moins rigide, ce qui confirme la diminution de la température de transition vitreuse T_g .

Pour les compositions $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ avec des valeurs de x comprises entre 5 et 40, aucun pic de cristallisation n'est observé. Cependant, pour les deux verres 2S1G-Se-6 et 2S1G-Se-7 ($x = 50$ et 60) (**Figure 12**), les pics de cristallisation sont observés respectivement à 373°C et 330°C. En effet, ces deux compositions sont plus proches des limites du domaine vitreux du système Ge-Sb-Se, ils sont par conséquent moins stable vis-à-vis de la cristallisation. On estime un verre stable, lorsque la valeur de $\Delta T (T_x - T_g)$ est supérieure à 100°C. La température de transition vitreuse de l'échantillon commercial IRG 25 ($\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$) a également été déterminée par DSC, on obtient alors une valeur de T_g de 287°C. La société Schott indique une température de transition vitreuse de 285°C [39], l'écart constaté est de l'ordre de l'incertitude de mesure de la T_g , $\pm 2^\circ\text{C}$ (incertitude instrumentale).

Tableau 5 : Températures caractéristiques des verres 2S1G-Se - Nombres de coordination moyen Z déterminés à partir des compositions expérimentales (EDS) des verres 2S1G-Se et des compositions théoriques de GeSe₂ et Sb₂Se₃

(GeSe ₂) _{100-x} (Sb ₂ Se ₃) _x		Températures caractéristiques			Z
Verre	x	T _g (°C ± 2°C)	T _x (°C ± 2°C)	ΔT (T _x - T _g)	
GeSe ₂	0				2,67
2S1G-Se-1	5	322	-	-	2,62
2S1G-Se-2	10	321	-	-	2,62
2S1G-Se-3	20	280	-	-	2,58
2S1G-Se-4	30	282	-	-	2,57
2S1G-Se-5	40	263	-	-	2,54
2S1G-Se-6	50	254	373	119	2,50
2S1G-Se-7	60	242	330	88	2,48
Sb ₂ Se ₃	100				2,40
IG5 Schott		287	-	-	2,69

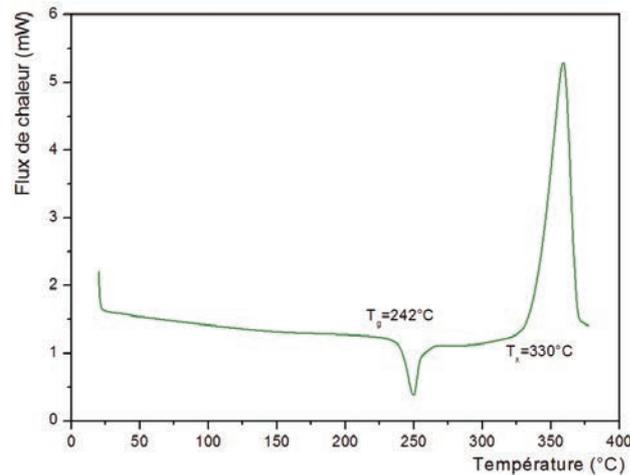


Figure 12 : Courbe d'analyse DSC du verre 2S1G-Se-7

4.3. Mesure de densité

Le **Tableau 6** présente les masses volumiques des verres 2S1G-Se déterminées selon le principe de la poussée d'Archimède (**Equation 8**). On note que la densité augmente significativement avec la valeur de x : de 4,35 g.cm⁻³ à 5,01 g.cm⁻³. En tenant compte des masses atomiques des éléments constituant les verres 2S1G-Se ($M_{Ge}=72,64$ g.mol⁻¹, $M_{Sb}=121,76$ g.mol⁻¹ et $M_{Se}=78,96$ g.mol⁻¹), on peut légitimement considérer que l'augmentation de la densité des verres est bien liée à la présence croissante de Sb₂Se₃ au détriment du GeSe₂. Le volume molaire est sans nul doute affecté par le changement des entités structurales et la diminution de la réticulation mais le volume libre supplémentaire éventuellement créé dans le réseau vitreux ne compense pas l'augmentation de la masse molaire du verre [43]. La densité de l'échantillon commercial IRG 25 Schott a été déterminée

selon la même méthode expérimentale et le résultat obtenu est en parfait accord avec la valeur attendue et donnée par la société Schott : $4,66 \text{ g.cm}^{-3}$ [39].

$$\rho = \left(\frac{m_{air}}{m_{air} - m_{H_2O}} \right) \times \rho_{H_2O} \quad \text{Equation 8}$$

avec ρ la densité du verre, m_{air} sa masse dans l'air, m_{H_2O} sa masse dans l'eau et ρ_{H_2O} la masse volumique de l'eau.

Tableau 6 : Masses volumiques des verres 2S1G-Se

$(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$		Masse volumique $\rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} (\pm 0,02)$
Verre	x	
2S1G-Se-1	5	4,35
2S1G-Se-2	10	4,42
2S1G-Se-3	20	4,55
2S1G-Se-4	30	4,69
2S1G-Se-5	40	4,87
2S1G-Se-6	50	4,98
2S1G-Se-7	60	5,01
IRG 25 Schott		4,66

4.4. Mesure du coefficient de dilatation

Les coefficients de dilatation α des verres 2S1G-Se ont été mesurés à l'aide d'un dilatomètre TMA 2940 CE de TA instruments. Il quantifie la variation relative de volume du verre en fonction d'une variation de température. Plus le coefficient de dilatation d'un verre est faible, plus sa résistance aux chocs thermiques sera grande. Les échantillons, de diamètre 10 mm et d'environ 5 mm d'épaisseur, sont chauffés dans un four tubulaire jusqu'à $T_g - 30^\circ\text{C}$ (2°C.min^{-1}). Un capteur en silice, positionné sur la surface de l'échantillon, mesure la variation de l'épaisseur en fonction de la température (**Figure 13**). Le coefficient de dilatation thermique est déterminé selon l'**Equation 9** :

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta T} + \alpha_{silice} \quad \text{Equation 9}$$

avec α le coefficient de dilatation thermique exprimé en K^{-1} , $(\Delta l / l_0)$ la variation relative de l'épaisseur du verre, ΔT la variation de température en K et α_{silice} le coefficient de dilatation thermique de la silice amorphe ($5,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

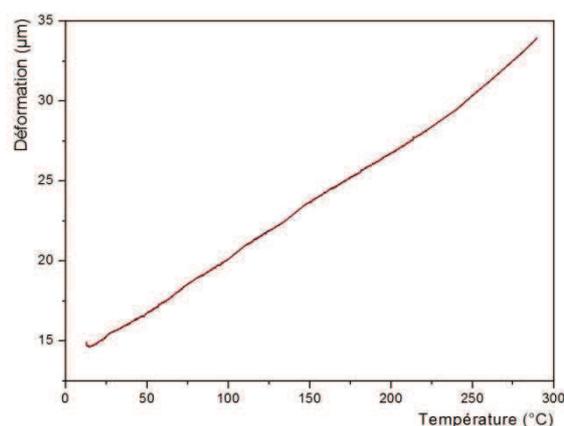


Figure 13 : Courbe de déformation du 2S1G-Se-1 en fonction de la température

Tableau 7 : Coefficients de dilatation thermique des verres 2S1G-Se

$(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$		Coefficient de dilatation thermique
Verre	x	α (10^{-6} K^{-1})(± 0.5)
2S1G-Se-1	5	16,1
2S1G-Se-2	10	16,8
2S1G-Se-3	20	15,5
2S1G-Se-4	30	16,9
2S1G-Se-5	40	16,2
2S1G-Se-6	50	15,6
2S1G-Se-7	60	16,5
IRG 25 Schott [39]		14,0

Le **Tableau 7** présente les valeurs du coefficient de dilatation thermique pour les verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ et du verre commercial IRG 25 fourni par la société Schott. En considérant l'incertitude de la mesure ($\pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), on peut dire que les verres de composition $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ ont le même coefficient de dilatation thermique et cette valeur est relativement élevée, environ 30 fois supérieur à celui de la silice. On parle alors de verre tendre où la valeur du coefficient de dilatation thermique est supérieure à $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

4.5. Caractérisations optiques

4.5.1. Band-gap optique

Les mesures de transmission dans le domaine UV-Vis-NIR ont été réalisées avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 1050 fonctionnant entre 200 nm et 3500 nm.

La fenêtre de transmission optique de ces verres séléniures est comprise, comme tout matériau diélectrique, entre la bande interdite (aux courtes longueurs d'onde, domaine UV – pIR) et la

coupure associée à l'absorption multiphononique (aux grandes longueurs d'onde, domaine de l'IR). La frontière aux courtes longueurs d'onde correspond à l'absorption des photons lors du passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. L'écart d'énergie entre ces deux bandes dépend pour beaucoup de l'énergie des électrons non liants présents dans la matrice. Dans le cas de longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de coupure, l'énergie de la radiation lumineuse est systématiquement absorbée et le matériau n'est plus transparent.

Dans un semi-conducteur exempt de défaut, la bande interdite est extrêmement bien définie elle sépare nettement la bande de valence de la bande de conduction, elle est appelée usuellement gap énergétique ou band-gap, noté E_g (**Figure 14 a**). Par contraste, dans un semi-conducteur amorphe, la distribution des états électroniques de la bande de conduction et de la bande de valence ne se termine pas au niveau du band-gap de façon abrupte, les bords de la bande interdite ne sont alors plus délimités par E_v (haut de la bande de valence) et E_c (bas de la bande de conduction). On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (**Figure 14 b**), en règle générale reliés à des défauts tels que des liaisons non pontantes ou des atomes avec une coordinence plus faible ou plus forte que celle attendue. Ces états localisés sont séparés des états étendus formant les bandes de valence et de conduction proprement dites.

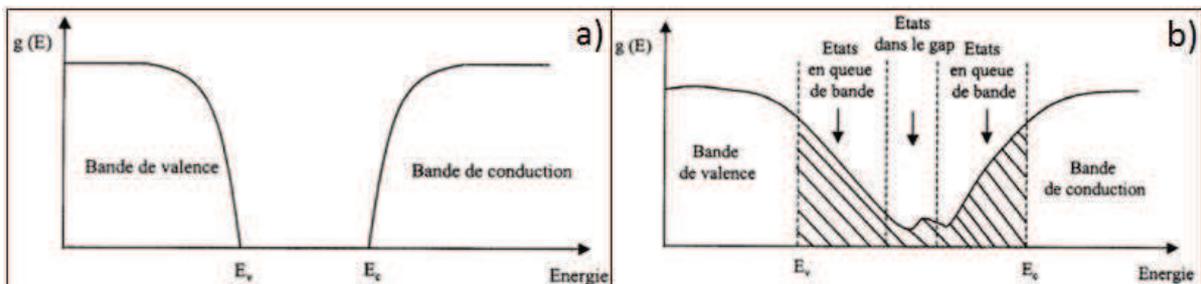


Figure 14 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes a) dans le cas d'un semi-conducteur exempt de défaut et b) dans le cas d'un semi-conducteur amorphe [47]

Lorsque l'on considère l'absorption optique, proche du seuil d'absorption, on peut considérer principalement trois types de transition optique (**Figure 15 a**) :

- la région A concerne les faibles valeurs de α ($\alpha \leq 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c'est à dire les transitions entre états de queue « tail-to-tail » relatifs aux défauts du matériau amorphe.

- la région intermédiaire B ($10^{-1} \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) est appelée région d'Urbach. L'absorption dans cette région est due aux transitions optiques entre les états de queue et les états étendus. Le coefficient d'absorption α varie exponentiellement avec l'énergie du photon ($h\nu$) (**Equation 10**). L'énergie d'Urbach E_U correspond à la largeur de la bande de queue la plus étendue.

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad \text{Equation 10}$$

- la région C est une zone de forte absorption ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) correspondant aux transitions entre les états étendus de la bande de conduction et de valence. Elle est caractérisée par la loi décrite par l'**Equation 11** :

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad \text{Equation 11}$$

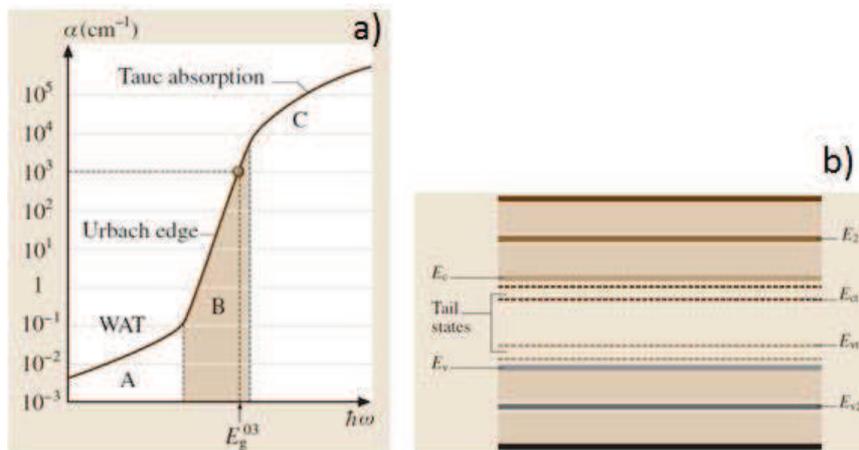


Figure 15 : Spectre de dispersion du coefficient d'absorption d'un semi-conducteur amorphe (a) - Illustration schématique des états énergétiques électroniques d'un semi-conducteur amorphe, E_{v2} et E_2 représentent respectivement les centres des bandes de valence et de conduction et E_{vt} et E_{ct} la fin des états de queue (tail) de valence et de conduction [48]

Le stade actuel de compréhension de l'origine de la queue d'Urbach pour un semi-conducteur amorphe permet de souligner l'influence des effets thermiques et du désordre statique (désordre structural). Dans la région C de forte absorption discutée par Mott et Davis [32], le coefficient d'absorption des chalcogénures amorphes est connu pour suivre la relation proposée par Tauc (**Equation 12**) [49].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Equation 12}$$

Le coefficient d'absorption des verres 2S1G-Se dans une région d'absorption inférieure à 50 cm^{-1} , c'est-à-dire dans la région d'Urbach, (**Figure 16**) a été obtenue à partir des spectres de transmission suivant l'**Equation 13** sur la base de la relation de Beer-Lambert et pour lesquels la correction relative à la réflexion de Fresnel sur les deux faces a été prise en compte:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad \text{Equation 13}$$

avec α le coefficient d'absorption (cm^{-1}), x l'épaisseur de l'échantillon, I l'intensité du rayonnement transmis et I_0 l'intensité du rayonnement incident.

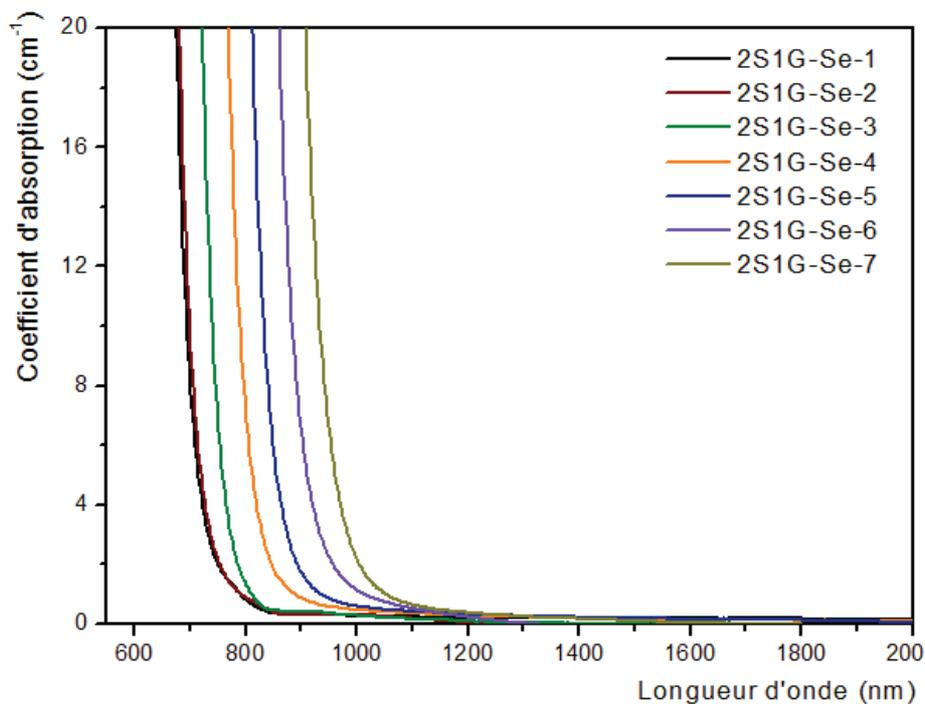


Figure 16 : Spectres d'absorption des verres 2S1G-Se

On définit alors la longueur d'onde de coupure comme étant la longueur d'onde à laquelle le coefficient d'absorption a pour valeur 10 cm^{-1} . Le **Tableau 8** regroupe les longueurs d'onde de coupure des verres 2S1G-Se. On observe un déplacement de la longueur d'onde de coupure vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque la proportion en antimoine augmente.

Tableau 8 : Longueurs d'onde de coupure λ des verres 2S1G-Se

$(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$		Longueur d'onde de coupure λ (nm)
Verre	x	
2S1G-Se-1	5	698
2S1G-Se-2	10	703
2S1G-Se-3	20	746
2S1G-Se-4	30	790
2S1G-Se-5	40	833
2S1G-Se-6	50	889
2S1G-Se-7	60	935
IRG 25 Schott		831

Seuls les électrons de valence (**Tableau 9**) participent à la formation des liaisons covalentes dans les structures vitreuses du pseudo-binaire $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ et influencent donc l'énergie du band-gap optique. En raisonnant simplement sur les électrons de valence, ces derniers ont tendance à occuper la bande permise d'énergie la plus basse. Le haut de la bande de valence est ainsi occupé par les électrons 4p des paires libres des atomes de sélénium, suivis par les états liants Se 4p associés aux liaisons Ge-Se et Sb-Se situés très proches des états liants Se 4p des liaisons Se-Se [50]. Les états électroniques Ge 4p associés aux atomes participant aux liaisons Ge-Ge et Ge-Sb devraient être légèrement plus bas en énergie. Il faut souligner que dans le cas des verres massifs, ces liaisons sont relativement peu nombreuses. Il existe également une paire libre, délocalisée dans la bande de conduction, constituée par les électrons de valence $5s^2$ de l'antimoine, ceux-ci ne participent pas directement aux liaisons avec les atomes voisins. Aussi, l'écart d'énergie entre les deux bandes de valence et de conduction dépend essentiellement de l'énergie des électrons associés aux paires libres. L'augmentation de Sb_2Se_3 dans la structure du verre a donc tendance à décaler l'absorption fondamentale vers les plus faibles énergies en diminuant la bande-interdite et en rapprochant les états de la queue/tail d'absorption.

Tableau 9: Structures électroniques des éléments constituant les verres 2S1G-Se

Elément	Structure électronique
Ge	(Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^2$
Sb	(Kr) $4d^{10} 5s^2 5p^3$
Se	(Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^4$

4.5.2. Indices de réfraction

L'indice de réfraction n caractérise la manière dont la lumière se propage dans un milieu et son comportement à l'interface entre deux milieux. Il est lié à la vitesse de la lumière dans un milieu, comme décrit dans l'**Equation 14** :

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{Equation 14}$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide et v la vitesse de la lumière dans le milieu considéré. La valeur de l'indice de réfraction du matériau dépend des éléments qui le composent : plus l'élément est lourd, plus l'indice de réfraction est élevé.

La **Figure 17** illustre la représentation schématique de la loi de Snell-Descartes qui régit le comportement de l'onde à l'interface entre deux milieux. Pour un angle d'incidence ϑ_1 supérieur à l'angle critique ϑ_c , il y a une réflexion totale de l'onde. Pour un angle d'incidence inférieur à l'angle critique ϑ_c , l'onde pénètre et se propage dans le milieu.

La permittivité relative (ou constante diélectrique k) d'un matériau est liée à la polarisabilité électrique des atomes le composant. Il est lié à l'indice de réfraction par la relation $N^2 = k$ (où N est l'indice de réfraction complexe tel que $N = n+ik$), ainsi plus les atomes sont polarisables, plus l'indice de réfraction n et la constante diélectrique k sont élevés.

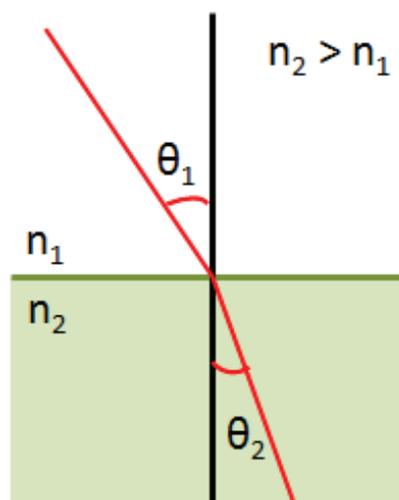


Figure 17 : Représentation schématique de la loi de Snell-Descartes

✚ Mesure de l'indice de réfraction dans le proche infrarouge

- Par réfractométrie

Les indices de réfraction des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ dans le domaine du proche infrarouge ont été mesurés par réfractométrie utilisant la méthode de couplage par prisme (**Figure 18**) à l'aide de l'appareillage Metricon 2010. L'échantillon est placé au contact d'un prisme d'indice connu et supérieur à celui de l'échantillon. On fait varier l'angle d'incidence ϑ et l'indice de réfraction est alors déterminé par mesure de l'angle critique ϑ_c à l'interface prisme/verre, c'est-à-dire l'angle pour lequel le faisceau est totalement réfléchi. Les mesures ont été réalisées avec un prisme silicium aux longueurs d'onde $\lambda = 1311 \text{ nm}$ et $\lambda = 1551 \text{ nm}$, correspondant aux longueurs d'onde pour lesquelles le prisme est transparent. Cette technique permet d'atteindre une incertitude de mesure de l'ordre de $\pm 10^{-3}$.

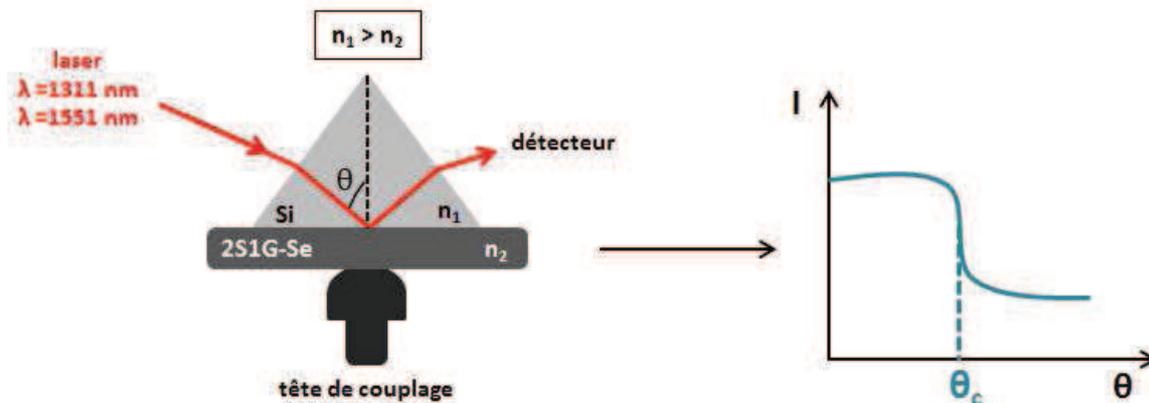


Figure 18 : Mesure de l'indice de réfraction par la technique du couplage par prisme

- Par Ellipsométrie

Les mesures par ellipsométrie ont été réalisées à l'Université de Pardubice, en collaboration avec Petr Němec, dans le cadre d'une formation de deux mois, via une mobilité étudiante financée par l'Ifremer.

De façon complémentaire à l'analyse précédente, la dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans le proche infrarouge ainsi que le band-gap optique des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ ont également été étudiés par ellipsométrie. L'appareillage utilisé est un ellipsomètre VASE (Variable Angle Spectroscopy Ellipsometer) fonctionnant dans le domaine UV-Vis-NIR (300 - 2300 nm) avec analyseur rotationnel. Les mesures ont été réalisées à trois différentes valeurs d'angle d'incidence 50° , 60° et 70° . L'ellipsométrie est une technique de mesure de changement de polarisation de la lumière après interaction à la surface de l'échantillon (**Figure 19**). L'intensité détectée, après interaction à la surface de l'échantillon, permet de déterminer les paramètres

ellipsométriques ψ et Δ , à l'aide des coefficients de Fourier α et β (Equations 15 à 19). Ainsi, l'ellipsométrie ne permet pas de mesurer directement les constantes optiques du matériau mais l'analyse de ψ et Δ par un modèle permet de remonter aux propriétés optiques du matériau.

$$I = I_0(1 + \alpha \cos 2P + \beta \sin 2P) \quad \text{Equation 15}$$

$$\alpha = \frac{\tan^2\psi - \tan^2 A}{\tan^2\psi + \tan^2 A} \quad \text{Equation 16}$$

$$\beta = \frac{2 \tan A \tan \psi \cos \Delta}{\tan^2\psi + \tan^2 A} \quad \text{Equation 17}$$

$$\tan \psi = |\tan A| \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \quad \text{Equation 18}$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \quad \text{Equation 19}$$

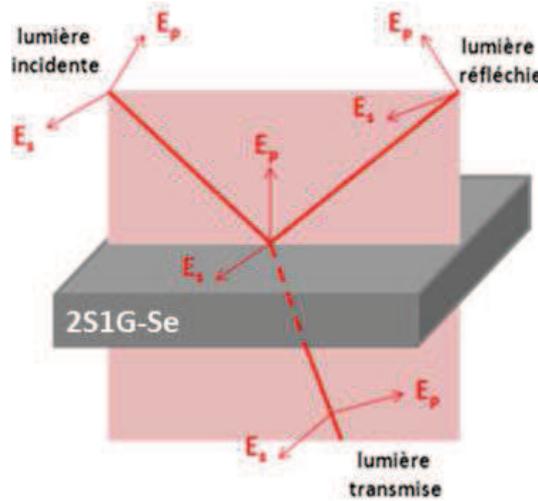


Figure 19 : Changement de polarisation de la lumière à la surface de l'échantillon

avec I l'intensité lumineuse détectée, I_0 l'intensité lumineuse incidente, A l'angle de l'analyseur repéré par rapport au plan d'incidence et P l'angle du polariseur repéré par rapport au plan d'incidence.

Dans le cas de l'étude des verres de chalcogénure 2S1G-Se, le modèle de Cody-Lorentz a été utilisé, ce modèle permet de décrire au mieux leur comportement à la fois dans la partie absorbante et transparente du domaine spectral des verres de chalcogénure [20, 51]. Le modèle de Cody-Lorentz décrit la partie imaginaire de la fonction diélectrique (Equation 20 et Equation 21)[52, 53]. La fonction $G(E)$ est donnée par l'expression empirique $G(E) \propto [(E - E_g^{opt})^2 / (E - E_g^{opt})^2 + E_p^2]$,

dérivée de l'hypothèse de bandes paraboliques et d'une constante de l'élément de matrice dipôle. E_t représente l'énergie de démarcation entre la transition de la queue d'Urbach et les transitions interbandes. Ainsi, pour des énergies inférieures à E_t , l'**Equation 20** conduit à une formule d'Urbach où le coefficient d'absorption est de l'ordre de $\alpha(E) \propto \exp(E/E_u]$ (avec E_u l'énergie d'Urbach). De plus, pour des énergies $E > E_t$ (**Equation 21**), ε_2 correspond au produit des fonctions $G(E)$ et $L(E)$ (fonction de l'oscillateur de Lorentz, où E_p est l'énergie de transition entre le début de l'absorption (pour $E < (E_p + E_g^{opt})$) et l'oscillateur de Lorentz (pour $E > (E_p + E_g^{opt})$). L'oscillateur de Lorentz se décrit alors à l'aide de trois paramètres : l'amplitude de l'oscillateur de Lorentz A , l'énergie de résonance E_0 et la largeur de l'oscillateur Γ .

$$\varepsilon_2(E) = \frac{E_1}{E} \exp\left\{\frac{(E-E_t)}{E_u}\right\}, 0 < E < E_t \quad \text{Equation 20}$$

$$\varepsilon_2(E) = G(E)L(E) = \frac{(E-E_g^{opt})^2}{(E-E_g^{opt})^2 + E_p^2} \frac{AE_0\Gamma E}{(E^2-E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2}, \quad E > E_t \quad \text{Equation 21}$$

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(E) = n^2(E) - k^2(E)$ est obtenue en utilisant une transformation de type Kramers-Kronig de l'équivalent imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(E)$ du modèle de Cody-Lorentz (**Equation 22**).

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad \text{Equation 22}$$

L'indice de réfraction $n(E)$ et le coefficient d'extinction $k(E)$ peuvent alors être déduits suivant les **Equations 23 et 24** :

$$n(E) = \left\{[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1]/2\right\}^{1/2} \quad \text{Equation 23}$$

$$k(E) = \left\{[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1]/2\right\}^{1/2} \quad \text{Equation 24}$$

Dans le cas des verres de chalcogénure 2S1G-Se, dans la région de transparence du matériau (comme le moyen infrarouge), le coefficient d'extinction k tend vers 0. L'ellipsométrie permet donc d'étudier les propriétés optiques des verres 2S1G-Se sur un large domaine spectral (300 - 2500 nm) avec une incertitude de mesure de $\pm 10^{-2}$. Même si l'incertitude de la mesure par ellipsométrie ($\pm 10^{-2}$) est supérieure à celle de la réfractométrie ($\pm 10^{-3}$), cette technique présente l'avantage de donner la dispersion de l'indice de réfraction du matériau sur une large gamme de longueurs d'onde. Ainsi, la dispersion de l'indice de réfraction des verres 2S1G-Se et les indice de réfraction obtenus par réfractométrie à 1311 nm et 1551 nm sont présentés en **Figure 20**.

Le **Tableau 1** présente les valeurs d'indices de réfraction proche infrarouge déterminés par réfractométrie et par ellipsométrie. L'indice de réfraction n augmente logiquement avec le taux d'antimoine du fait de sa forte densité électronique, il varie entre $n = 2,42$ pour la composition $\text{Ge}_{30,7}\text{Sb}_{3,2}\text{Se}_{66,1}$ (2S1G-Se-1) et $n = 3,02$ pour la composition $\text{Ge}_{9,5}\text{Sb}_{28,6}\text{Se}_{61,9}$ (2S1G-Se-7) à 1551 nm. On constate que les indices de réfraction déterminés par ellipsométrie sont en accord avec ceux obtenus par réfractométrie. Les valeurs d'indice de réfraction de l'échantillon commercial IRG 25 ($\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$) ont également été déterminées par réfractométrie et ellipsométrie afin de valider les méthodes employées, ainsi les résultats obtenus sont en accord avec ceux fournis par la société Schott.

De plus, les valeurs du band-gap optique extraites des données ellipsométriques confirment la tendance observée à partir des courbes de transmission, à savoir une diminution du band-gap optique E_g^{opt} avec l'augmentation du taux d'antimoine. Cependant les valeurs obtenues diffèrent du fait de la différence de méthode de calcul employée pour ces deux méthodes.

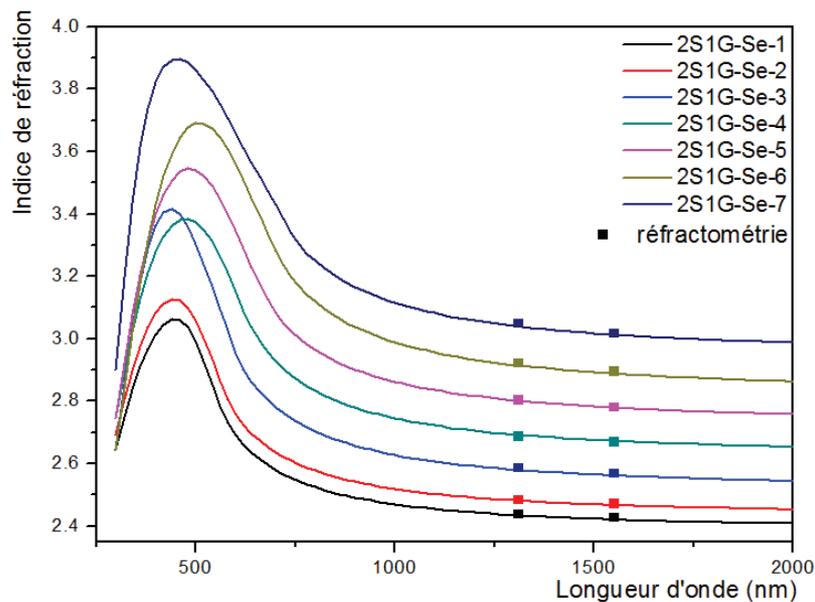


Figure 20 : Dispersion de l'indice de réfraction des verres 2S1G-Se déterminé par ellipsométrie et indices de réfraction obtenus par réfractométrie à 1311 nm et 1551 nm

Tableau 1 : Indices de réfraction NIR des verres 2S1G-Se et de la référence IRG 25 obtenus par réfractométrie ($\pm 0,001$) et par ellipsométrie ($\pm 0,01$) – Band-gap optique E_g^{opt} extrait des données ellipsométriques et de la mesure de transmission E_g^{03} ($\pm 0,01$ eV) extrapolée pour $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$,

$(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$		Réfractométrie		Ellipsométrie			Transmission
Verre	x	1311 nm	1551 nm	1311 nm	1550 nm	E_g^{opt} (eV)	E_g^{03} (eV)
2S1G-Se-1	5	2,439	2,427	2,43	2,42	2,17	2,22
2S1G-Se-2	10	2,484	2,471	2,48	2,47	2,11	2,16
2S1G-Se-3	20	2,586	2,570	2,58	2,56	2,02	2,02
2S1G-Se-4	30	2,687	2,669	2,69	2,67	1,86	1,89
2S1G-Se-5	40	2,803	2,781	2,80	2,78	1,78	1,79
2S1G-Se-6	50	2,922	2,896	2,92	2,89	1,70	1,70
2S1G-Se-7	60	3,049	3,018	3,04	3,01	1,49	1,62
IRG 25 (expérimental)		2,677	2,659	2,67	2,64	1,80	
Référence		1311 nm		1550 nm			
IRG 25 (Schott)		2,6781		2,6599			

✚ Mesure de l'indice de réfraction dans le MIR

La dispersion de l'indice de réfraction des verres 2S1G-Se a également été déterminée sur le domaine spectral UV-Vis-NIR-MIR à l'aide d'un ellipsomètre IR VASE RCE (Rotating Compensator Ellipsometer) fonctionnant dans le moyen infrarouge entre 2 et 30 μm . L'objectif de cette analyse est de créer un modèle unique à partir des données UV-Vis-NIR, de fixer les paramètres ellipsométriques ψ et Δ et ainsi d'affiner les données sur tout le domaine spectral UV-Vis-NIR-MIR en gardant ce même modèle. Cette technique d'analyse permet de déterminer à partir d'un modèle simple, la dispersion de l'indice de réfraction sur un très large domaine de longueur d'onde. La détermination des grandeurs optiques des matériaux dans le moyen infrarouge est primordiale pour l'élaboration de nos composants optiques.

Dans un premier temps, afin de valider la méthode de détermination de la dispersion de l'indice de réfraction par ellipsométrie dans l'IR, la mesure a été appliquée à deux échantillons commerciaux As_2Se_3 (AMTIR-2, Amorphous Materials Inc.) et l'échantillon IRG 25 Schott ($\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$) dont les indices de réfraction dans le moyen infrarouge sont connus et bien définis. La **Figure 21** montre un très bon accord entre les valeurs fournies par les industriels et les valeurs déterminées par ellipsométrie. Pour As_2Se_3 , l'écart entre la référence (mesurée par couplage par prisme GaP [54]) et la mesure IR VASE expérimentale est de $\Delta n = 0,004$ à $\lambda = 3390 \text{ nm}$ et dans le cas de $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$, l'écart maximum mesurée entre les valeurs de référence [39] et les valeurs expérimentales est de $\Delta n = 0,005$. Cette expérience valide donc la méthode de mesure IR VASE sur tout le domaine spectral UV-Vis-NIR-MIR pour les verres de chalcogénure 2S1G-Se. Ainsi, la méthode de détermination a été

appliquée aux verres 2S1G-Se de composition $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$, la **Figure 22** présente la dispersion de l'indice de réfraction dans le domaine UV-Vis-NIR-MIR.

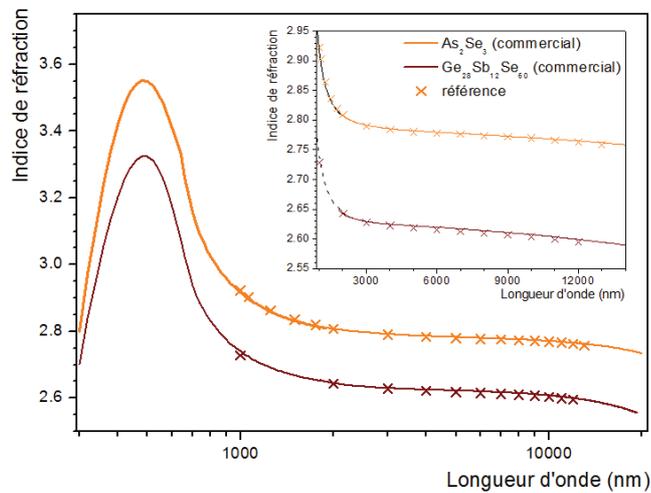


Figure 21 : Comparaison de la dispersion de l'indice de réfraction d'échantillons commerciaux $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ et As_2Se_3 déterminée par ellipsométrie IR VASE et fournie par les industriels

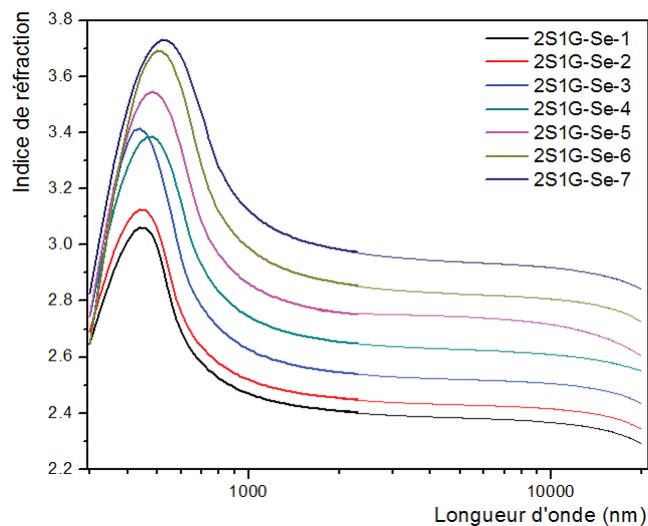


Figure 22 : Dispersion de l'indice de réfraction UV-Vis-NIR-MIR des verres 2S1G-Se obtenue par ellipsométrie

4.6. Caractérisation structurale par spectroscopie de diffusion Raman

4.6.1. Etat de l'art

Depuis la découverte des verres de chalcogénure, le développement de techniques expérimentales telles que les spectroscopies Raman, EXAFS (Extended X-rays Absorption Fine Structure), RMN ^{77}Se , XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), ainsi que la diffusion des neutrons et des RX associées aux

méthodes de simulation de plus en plus performantes (ab-initio, Reverse Monte Carlo, Dynamique Moléculaire) ont permis de proposer des structures décrivant le plus fidèlement possible les verres de chalcogénure, comme Ge-As-Se [55, 56], Ge-As-S [56], Ge-Sb-Se [56], Ge-Sb-S [56] ou Ge-Ga-Se [57, 58]. Dans la littérature, les différents modèles employés confirment que les verres Ge-Sb-Se s'organisent selon un réseau composé principalement de tétraèdres GeSe_4 connectés par les sommets ou par les arêtes ainsi que d'entités pyramidales Sb_2Se_3 .

- Modèle de l'ordre chimique :

Dans le modèle CONM (Chemically Ordered Network Model), on considère que la formation de liaisons hétéropolaires est favorisée par rapport à la formation de liaisons homopolaires. Le verre est formé d'entités structurales réticulées (liaisons hétéropolaires) et dans le cas d'un excès (en germanium ou sélénium) de liaisons homopolaires Se-Se ou Ge-Ge. Par conséquent, dans le cas d'une composition stœchiométrique du matériau, le verre sera constitué d'unités structurales réticulées à base seulement de liaisons hétéropolaires. Ainsi, dans le cas de l'étude de la structure des verres Ge-Sb-Se, le germanium est lié à 4 sélénium et l'antimoine à 3 sélénium formant alors des tétraèdres GeSe_4 et des entités pyramidales Sb_2Se_3 [33, 59]. Le modèle CONM utilisé considère alors que les deux entités sont connectées via une liaisons hétéropolaire Ge-Se-Sb [60]. Le paramètre r de Tichý et Tichá [60], décrit par l'**Equation 25** (dans le cas du système $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Se}_z$), peut également être utilisé pour prédire la nature des liaisons chimiques. Il se définit comme le rapport entre le nombre de liaisons covalentes possibles des atomes chalcogènes et le nombre de liaisons possibles des autres éléments non chalcogènes, il correspond alors à l'écart à la stœchiométrie. Ainsi, si $r < 1$, la composition sera déficitaire en sélénium et si $r > 1$, elle sera excédentaire en élément chalcogène.

$$r = \frac{2z}{4x+3y} \quad \text{Equation 25}$$

Si l'on considère une description de la structure des verres stœchiométriques suivant le modèle CONM, la formation des liaisons hétéropolaires est privilégiée par rapport aux liaisons homopolaires puisque énergétiquement moins favorables et les défauts structuraux (liaisons non pontantes et le changement de valence/coordination) ne sont pas pris en compte. L'énergie de la liaison Ge-Se étant la plus élevée [61], on a donc une formation préférentielle de ce type de liaison qui se caractérise par la présence de tétraèdres GeSe_4 . Les atomes Ge et Sb, dans une matrice sélénure, suivent préférentiellement la règle de Mott [62] qui concerne la coordination les liant à $(8-N)$ ligands (où N est le nombre d'électrons de valence) pour former des liaisons covalentes. Ainsi lorsque le système

s'enrichit en Sb, le réseau évolue alors vers des entités tétraédriques $[\text{GeSe}_{4/2}]$ associées à des entités pyramidales $[\text{Sb}_2\text{Se}_{3/2}]$ reliées entre elles par des atomes de Se [55].

- Approche topologique :

Cette approche est basée sur la théorie des contraintes ou théorie de la rigidité, elle utilise la coordinence de chaque atome constituant le matériau. L'objectif est donc d'expliquer les différentes propriétés structurales et physiques du verre en utilisant le nombre de coordination moyen Z décrit par la théorie de Phillips et Thorpe [44, 45] ainsi que par Tanaka [46] (4.2). On considère ainsi que les atomes du réseau vitreux sont concernés par deux types de contraintes à courte distance : les contraintes radiales ou d'étirement (bond stretching, BS) et les contraintes angulaires ou de balancement (bond bending, BB). Le nombre de contraintes N_{con} est défini par l'Equation 26. Phillips et al. [44, 63] ont ainsi démontré que les verres les plus stables sont ceux ayant le nombre de contraintes N_{con} égal au nombre de degrés de liberté des atomes. Le réseau est respectivement qualifié de flexible, isostatique ou rigide si le nombre de contraintes est inférieur, égal ou supérieur au nombre de degrés de liberté.

$$N_{\text{con}} = \frac{Z}{2} + (2Z - 3) \quad \text{Equation 26}$$

Les verres du système Ge-Sb-Se ont notamment été étudiés par Farid et al. [64] avec cette approche topologique, ils ont ainsi étudié le nombre de contraintes N_{con} en fonction du nombre de coordination moyen Z . Ainsi, l'antimoine et le germanium sont liés respectivement à trois et quatre atomes de sélénium formant ainsi un réseau réticulé constitué d'entités pyramidales SbSe_3 et de tétraèdres GeSe_4 .

L'ordre à courte distance peut être étudié en utilisant divers techniques d'analyse : la spectroscopie IR et Raman, la diffraction des rayons X et des neutrons, la spectroscopie Mössbauer ou bien encore la RMN du ^{77}Se . L'interprétation des résultats obtenus, dans le cas de systèmes complexes peut être difficile du fait du désordre structural.

 Etude du binaire Ge-Se

L'étude des composés GeSe_2 (cristallisés et amorphes) par diffraction neutrons [56] a ainsi montré l'existence, à la composition stœchiométrique, de tétraèdres $[\text{GeSe}_4]$ reliés par les sommets et par les arêtes. Dans le cas de verre riche en germanium, $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0,33 < x < 0,40$), le verre se compose d'entités $[\text{GeSe}_4]$ et $\text{Se}_3\text{Ge}-\text{GeSe}_3$ [44]. L'analyse par spectroscopie EXAFS (Extended X-rays

Absorption Fine Structure) (seuil K du Ge et du Se) du matériau vitreux permet, en utilisant le rayonnement synchrotron d'obtenir des informations sur l'environnement atomique d'un élément absorbeur comme par exemple la distance entre l'atome absorbeur et les ligands et sa coordination. Ainsi lors de l'étude des verres Ge-Se, riches en Ge, le germanium et le sélénium confirment leur coordination 4 et 2, respectivement, cependant l'augmentation de Ge augmenterait le désordre structural conduisant à la formation d'entités $\text{Ge}_2(\text{Se}_{1/2})_6$ dans le réseau du verre riche en Ge [44]. Armand et al. [65], toujours par EXAFS, ont également étudié les verres du système binaire Ge-Se et ainsi montré la présence du Ge dans les sites tétraédriques et la coordination 2 du Se. Cependant lorsque la composition du verre GeSe_x s'éloigne de la stœchiométrie, on a alors apparition de liaisons homopolaires Ge-Ge ($x < 2$) et Se-Se ($x > 2$). La diffusion Raman confirme également la présence des entités tétraédriques $[\text{GeSe}_4]$ liées par les arêtes et par les sommets ainsi que des entités homopolaires dans le cas de verres non stœchiométriques [66]. De même, l'analyse ^{77}Se RMN des verres du système binaire Ge-Se indique la présence de tétraèdres GeSe_4 et de chaînes Se-Se [67]. Enfin, l'étude des verres $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ par XPS (X-rays Photoelectron Spectroscopy) décrit la structure des verres riches en élément chalcogène avec des tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ reliés par les sommets et par les arêtes [67].

✚ Ajout de Sb dans le système Ge-Se

Le séléniure d'antimoine a fortement tendance à cristalliser [68] comme nous avons pu le constater lors de l'analyse par diffraction des RX du verre 2S1G-Se-8 ($x = 70$) (4.1). Les couches minces, quant à elles, peuvent néanmoins être obtenues sous forme amorphe [69]. La structure cristalline de Sb_2Se_3 (Figure 23) [70, 71] est une structure orthorhombique $Pnma$ de type U_2S_3 qui contient deux sites cationiques Sb non équivalents où le cation Sb(1) est coordonné à sept anions Se et Sb(2) à (7+1) Se.

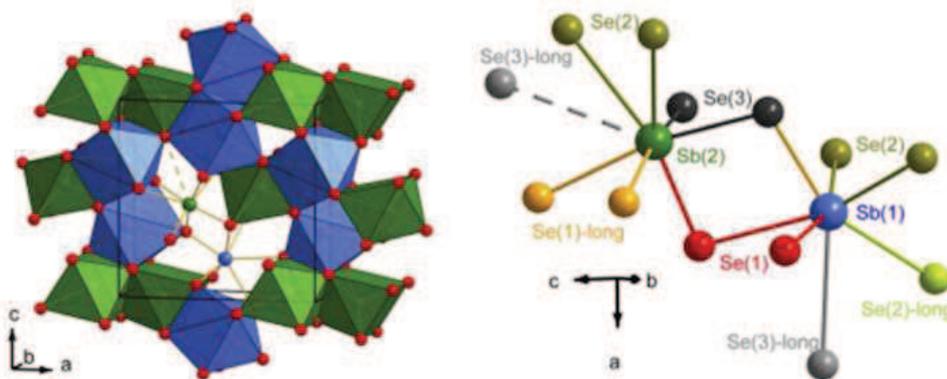


Figure 23 : Structure cristalline de Sb_2Se_3 [70]

L'ajout d'antimoine dans le système Ge-Se conduit à la formation de deux entités qui dominent le réseau vitreux. L'analyse de verres du système Ge-Sb-Se par spectroscopie ^{121}Sb Mössbauer a permis d'étudier la première sphère de coordination de l'antimoine, ainsi il a été constaté que l'élément est de coordination 3 formant alors des entités pyramidales $[\text{SbSe}_{3/2}]$ [72]. Ainsi, la coordination de Sb est très inférieure de celle observée précédemment dans la structure cristalline. L'étude de verres Ge-Sb-Se par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) par Wei et al. [73] a montré l'existence de deux entités principales, $[\text{GeSe}_{4/2}]$ et $[\text{SbSe}_{3/2}]$, reliées par les Se pouvant alors former des chaînes Se-Se si les verres présentent un excès de sélénium. Dans le cas de verres pauvres en Se, ces chaînes peuvent disparaître, en effet le sélénium va préférentiellement former des liaisons avec le germanium ou l'antimoine (du fait de leur différence d'électronégativité). Lorsque la proportion en Ge augmente, on a une diminution des liaisons Se-Se-Ge(Sb) jusqu'à disparition complète, d'autre part on observe l'augmentation des liaisons Ge(Sb)-Se-Sb(Ge) qui deviennent majoritaires lorsque la proportion en Ge est supérieure à 25 %. Les liaisons homopolaires Ge-Ge et Sb-Sb quant à elles, apparaissent seulement dans les verres pauvres en sélénium [73]. Selon Sati et al, pour les verres $\text{Sb}_x\text{Ge}_{40-x}\text{Se}_{60}$ ($x=8, 12, 15, 18$ and 20) on note également une augmentation des liaisons homopolaires Ge-Ge (ou Sb-Sb) qui conduisent à une déformation des tétraèdres (ou des pyramides) où un Se au moins est substitué par un Ge (ou un Sb) [50]. Ce qui est plus surprenant dans leur analyse, est l'observation de dimères Se-Se présents dans toutes leurs compositions étudiées alors qu'ils ne sont pas attendus dans ces verres déficitaires en sélénium. Wei et al. [74] ont notamment étudié les verres du système ternaire Ge-Sb-Se de composition $\text{Ge}_x\text{Sb}_{10}\text{Se}_{90-x}$, $\text{Ge}_x\text{Sb}_{15}\text{Se}_{85-x}$ et $\text{Ge}_x\text{Sb}_{10}\text{Se}_{90-x}$ par spectroscopie Raman. Ils décrivent ainsi la structure avec des liaisons hétéropolaires Ge-Se et Sb-Se attribuées respectivement aux tétraèdres GeSe_4 reliés par les arêtes et par les sommets et aux entités pyramidales $[\text{SbSe}_{3/2}]$.

Gunasekera et al. [75] proposent un diagramme de phase « élastique » basé sur l'analyse structurale par spectroscopie Raman ainsi que sur l'analyse topologique des verres Ge-Sb-Se (**Figure 24**) : les verres riches en Se composés de chaînes Se_n souples se situent dans la zone de phase flexible (zone A), l'ajout progressif de Ge et Sb dans le réseau conduit à une phase plus rigide mais sans contrainte élastique (zone B) et enfin l'augmentation de germanium et d'antimoine dans le réseau des verres Ge-Sb-Se, mène à une phase élastique avec contraintes (tension).

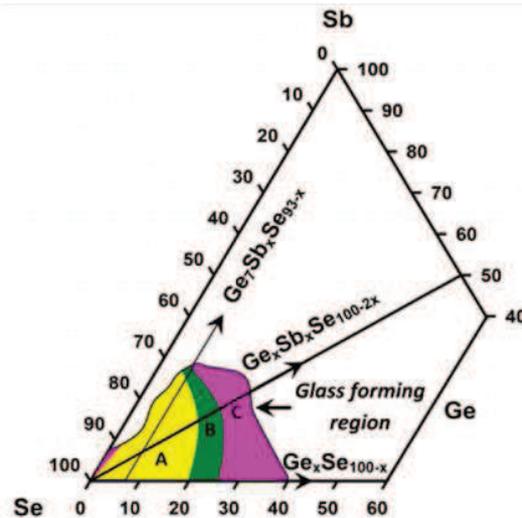


Figure 24 : Diagramme de phase élastique des verres du système Ge-Sb-Se [75]

4.6.2. Caractérisation des verres du pseudo-binaire $GeSe_2-Sb_2Se_3$

La caractérisation de nos verres 2S1G-Se a été réalisée par spectroscopie à diffusion Raman. Cette technique permet l'observation des états vibrationnels. En effet chaque liaison vibre en permanence à une fréquence qui dépend des atomes impliqués dans la liaison et du type de liaison concerné. La fréquence de vibration ν s'écrit :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Equation 27}$$

avec k la force de la liaison et μ la masse réduite du système ($1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$).

L'analyse Raman consiste à venir éclairer l'échantillon avec une source monochromatique de fréquence connue, cette radiation est appelée radiation excitatrice. Une fraction de photon de cette radiation est réfléchié ou absorbée et une fraction est diffusée. Parmi les photons diffusés (**Figure 25**), une très grande partie à la même fréquence ν que le rayonnement excitateur : c'est la diffusion Rayleigh. Et pour une infime partie, représentant un millièème des photons diffusés, on observe un changement de fréquence $\nu_d \neq \nu$: c'est la diffusion Raman. On distingue alors deux cas :

- $\nu_d < \nu$, c'est la diffusion Raman Stokes
- $\nu_d > \nu$, c'est la diffusion Raman anti-Stokes

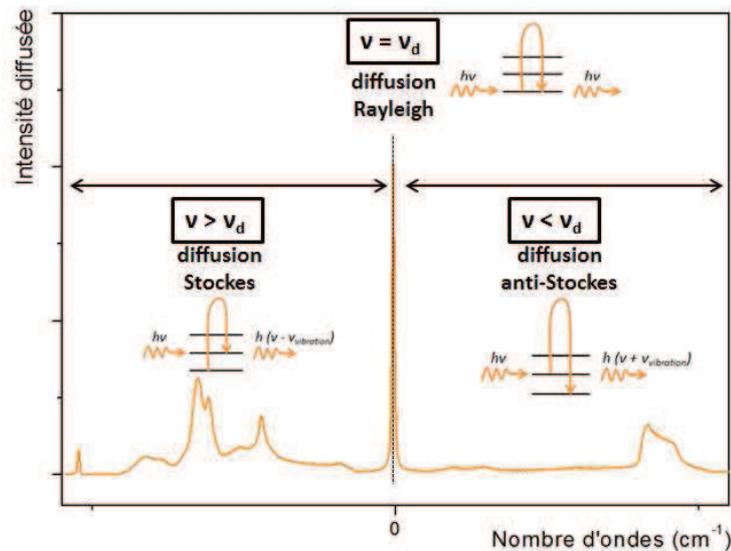


Figure 25 : Spectre de diffusion Raman et interaction photon / matière associée

Les écarts entre la fréquence de diffusion et la fréquence du rayonnement exciteur sont égaux aux fréquences de vibrations Raman. En spectroscopie Raman de diffusion, on exprime usuellement la fréquence du rayonnement en nombre d'ondes (cm^{-1}). Les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes, par conséquent, on ne s'intéresse généralement qu'aux raies de diffusion Raman Stokes. La spectroscopie de diffusion Raman donne ainsi accès à plusieurs informations :

- la position de la bande caractéristique est reliée à la fréquence d'un mode de vibration,
- l'intensité de cette bande est reliée au nombre de molécules diffusantes et au mode de vibration considéré,
- l'état de polarisation renseigne sur la symétrie du mode de vibration.

Dans le cas d'un tétraèdre régulier ML_4 , les raies actives en diffusion Raman sont les raies attribuées aux vibrations totalement symétriques, c'est-à-dire les raies A_1 et A_1^c correspondant respectivement aux élongations symétriques dans les tétraèdres reliés par les sommets et reliés par les arêtes. On observe également la raie E (déformation symétrique) et les deux raies F_2 (élongation et déformation antisymétriques).

Des études sur les verres à base de germanium, de sélénium et d'antimoine ont été menées et les différents modes de vibrations actifs en Raman ont été attribués. Le **Tableau 11** référence les pics et types de vibrations susceptibles d'être observés dans le cas de l'analyse Raman de nos verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$.

Tableau 11 : Attributions des modes de vibrations actifs en Raman dans les verres Ge-Sb-Se

Fréquence (cm ⁻¹)	Vibration associée	Environnement	Référence
285-300	F ₂ vibration asymétrique	GeSe ₄	[40, 58, 76]
265	A ₁ étirement symétrique	Se-Se formée par Se dans [GeSe _{4/2}] connectés par les sommets	[41, 58, 77-80]
240-250	A ₁ étirement symétrique	cycle Se _n	[41, 68, 80, 81]
245	étirement	Se-Se	[58]
235	A ₁ étirement symétrique	Se _n dans Se amorphe	[79, 81]
215	A ₁ ^c (mode « companion »)	[GeSe _{4/2}] connectés par les arêtes	[58, 74, 80, 82, 83]
203	A ₁ étirement symétrique	[GeSe _{4/2}] connectés par les sommets	[41, 58, 74, 80, 82, 83]
192	étirement Sb-Se	[SbSe _{3/2}] pyramidal	[68, 79, 80, 84]
170 270	vibration Ge-Ge	Ge ₂ Se _{6/2} Ge-Ge _m Se _{4-m} (m=1,2,3,4)	[42, 79, 83]
155	Sb-Sb	Se ₂ Sb-SbSe ₂	[41, 79, 84]
145	déformation	Se-Se	[77]
138	vibration rotationnelle	chaîne Se	[81]

Les spectres de diffusion Raman des verres de la série 2S1G-Se ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre micro-Raman fonctionnant à 633 nm. Afin d'éviter tout phénomène de photoinduction, des filtres de densité optique permettant de diminuer la puissance focalisée sur l'échantillon ont été utilisés. La **Figure 26** présente les spectres de diffusion Raman des verres (GeSe₂)_{100-x}(Sb₂Se₃)_x ainsi que d'un échantillon commercial (Schott) GeSe₂. La **Figure 27** représente les spectres de diffusion Raman des verres 2S1G-Se-2 (GeSe₂)₉₀(Sb₂Se₃)₁₀ (x = 10) (**Figure 27 a**), 2S1G-Se-4 (GeSe₂)₇₀(Sb₂Se₃)₃₀ (x = 30) (**Figure 27 b**) et 2S1G-Se-6 (GeSe₂)₅₀(Sb₂Se₃)₅₀ (x = 50) (**Figure 27 c**). Les désommatations sont réalisées de façon classique en considérant des fonctions gaussiennes [85].

Les bandes caractéristiques de nos verres se situent dans le domaine spectral $\approx 170\text{-}240\text{ cm}^{-1}$. On observe deux pics principaux à $\approx 200\text{ cm}^{-1}$ et $\approx 215\text{ cm}^{-1}$ attribués respectivement au mode d'étirement symétrique (A₁) des tétraèdres [GeSe_{4/2}] reliés par les sommets et au mode de vibration A₁^c (appelé mode « compagnon ») de [GeSe_{4/2}] connecté par les arêtes. L'attribution de ce pic est toujours sujette à débat. Il peut effectivement contenir deux composantes un mode de vibration [GeSe_{4/2}] actif essentiellement en IR et aussi un mode associé aux vibrations des tétraèdres connectés par les arêtes [82]. Lorsque le taux x en germanium dans le système binaire Ge_xSe_{100-x} croît, le rapport d'intensité entre A₁/A₁^c décroît, suggérant effectivement l'existence, au moins, de ces deux contributions et non pas seulement d'une vibration de nature purement antisymétrique. Le spectre

de diffusion Raman de GeSe_2 présente un pic à $\approx 170 \text{ cm}^{-1}$ associé à l'épaule à $\approx 270 \text{ cm}^{-1}$ dus à la contribution des liaisons Ge-Ge, ils sont caractéristiques des entités $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ ($\approx 170 \text{ cm}^{-1}$) et $\text{Ge}_m\text{Se}_{4-m}$ ($m = 1, 2, 3, 4$) ($\approx 270 \text{ cm}^{-1}$). Enfin, on observe une bande large de faible intensité entre $\approx 230\text{-}330 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons homopolaires Se-Se : à $\approx 235 \text{ cm}^{-1}$ l'étirement symétrique A^1 des chaînes Se_n , à $\approx 245\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$ l'étirement des liaisons Se-Se, à $\approx 265 \text{ cm}^{-1}$ l'étirement symétrique des entités $[\text{GeSe}_{4/2}]$ reliées par les sommets et à $\approx 285\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ la vibration asymétrique des tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$.

Lorsque le taux en antimoine augmente (**Figure 26**), des changements sont observés sur les spectres de diffusion Raman des verres 2S1G-Se. L'intensité des bandes à $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ et à $\approx 215 \text{ cm}^{-1}$ diminue avec l'introduction de Sb dans la composition des verres. De même, on observe une diminution du mode de vibration des liaisons Ge-Ge ($\approx 170 \text{ cm}^{-1}$ et $\approx 270 \text{ cm}^{-1}$) et une diminution de l'intensité de la bande de vibration des chaînes Se_n à $\approx 140 \text{ cm}^{-1}$. On remarque également un élargissement de la bande principale avec une diminution de la bande principale à $\approx 190 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations des liaisons Sb-Se dans les entités pyramidales $[\text{SbSe}_{3/2}]$. Lorsque la valeur de x est supérieure à 40 %, c'est-à-dire à partir de 2S1G-Se-5, un pic apparaît à $\approx 160 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations des liaisons Sb-Sb dans $\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$. La bande large de faible intensité à $\approx 230\text{-}330 \text{ cm}^{-1}$ tend également à disparaître avec l'introduction de Sb dans la composition des verres, ceci est sans doute dû à la diminution des liaisons homopolaires Se-Se dans le réseau vitreux.

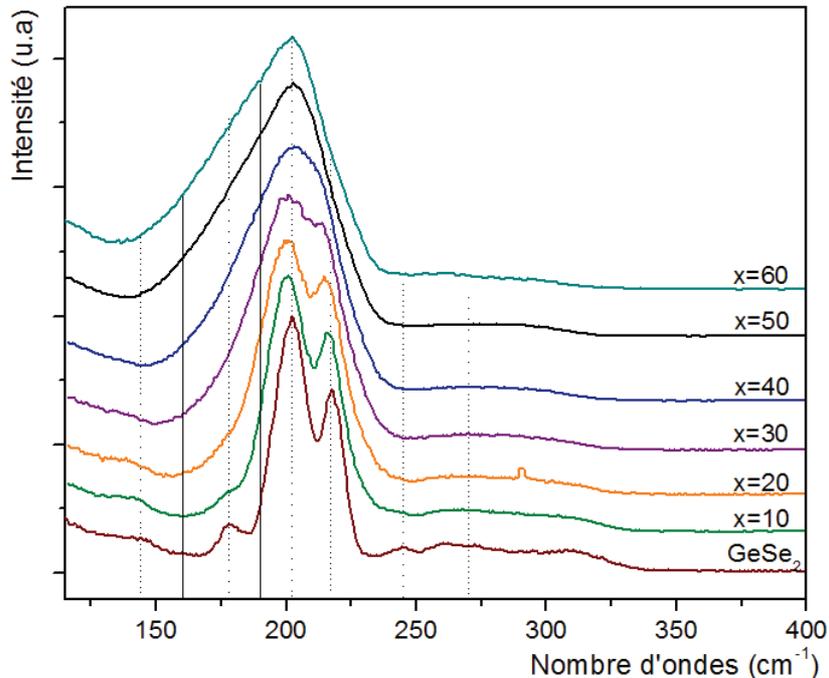


Figure 26 : Spectres de diffusion Raman des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$

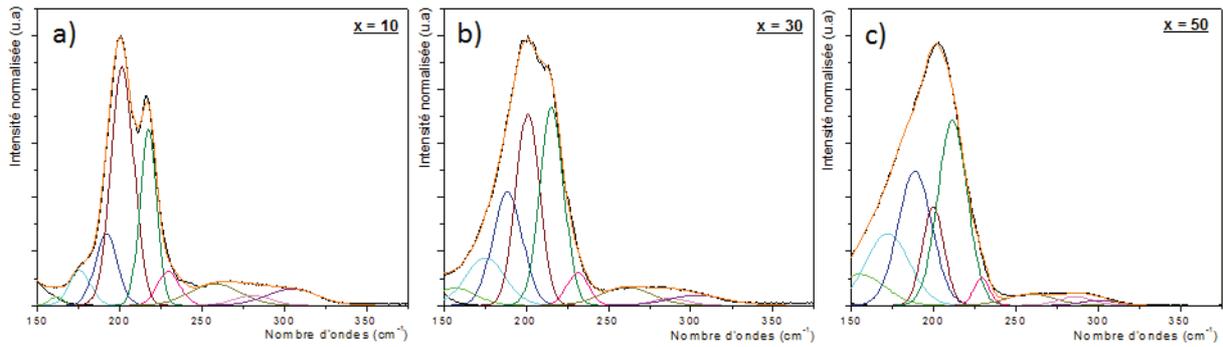


Figure 27 : Spectres de diffusion Raman des verres a) 2S1G-Se-2 ($x = 10$), b) 2S1G-Se-4 ($x = 30$) et c) 2S1G-Se-6 ($x = 50$) et leurs désommmations réalisées en utilisant la fonction gaussienne

Afin de mieux comprendre l'effet de l'introduction de Sb_2Se_3 sur le réseau vitreux, on s'intéresse aux rapports d'intensités des différentes composantes caractéristiques des verres 2S1G-Se (**Figure 28**). Si on considère le rapport entre les intensités relatives aux modes de vibrations A_1^c et A_1 (notée $I_{(ES)}/I_{(CS)}$), c'est-à-dire le rapport entre la contribution des entités $[GeSe_{4/2}]$ connectées par les arêtes et celles connectés par les sommets, on observe une augmentation de $I_{(ES)}/I_{(CS)}$ avec l'augmentation de x , ce qui signifierait que les liaisons des tétraèdres $[GeSe_{4/2}]$ reliés par les sommets seraient les premières liaisons à être cassées par l'introduction d'antimoine dans le réseau vitreux. En augmentant le taux de Sb, on évolue vers un réseau dominé par des entités pyramidales et non plus des tétraèdres [86]. Si on s'intéresse maintenant au rapport d'intensités de la contribution des liaisons Se-Se ($\approx 230\text{ cm}^{-1}$ et $\approx 260\text{ cm}^{-1}$) et des liaisons Ge-Se dans les tétraèdres $[GeSe_{4/2}]$ ($\approx 200\text{ cm}^{-1}$ et $\approx 215\text{ cm}^{-1}$), rapport noté $I_{Se-Se} / (I_{(ES)}+I_{(CS)})$, on observe une diminution lente du nombre de liaisons Se-Se dans le réseau. De même, le rapport d'intensités des liaisons Ge-Ge ($\approx 170\text{ cm}^{-1}$) et des liaisons Ge-Se des tétraèdres $[GeSe_{4/2}]$ ($I_{Ge-Ge} / (I_{(ES)}+I_{(CS)})$) augmente avec l'augmentation du taux en Sb, quand la valeur de x (Sb_2Se_3) est supérieure à $\approx 33\%$ (2S1G-Se-4), on tend à former des liaisons homopolaires Se-Se et Ge-Ge aux dépens des liaisons Ge-Se. On note également que le rapport d'intensités des liaisons Sb-Sb et Sb-Se (I_{Sb-Sb} / I_{Sb-Se}) diminue légèrement ($x = 20$) puis augmente très faiblement, les liaisons homopolaires Sb-Sb se forment préférentiellement quand le taux en antimoine est très élevé ($x > 40$).

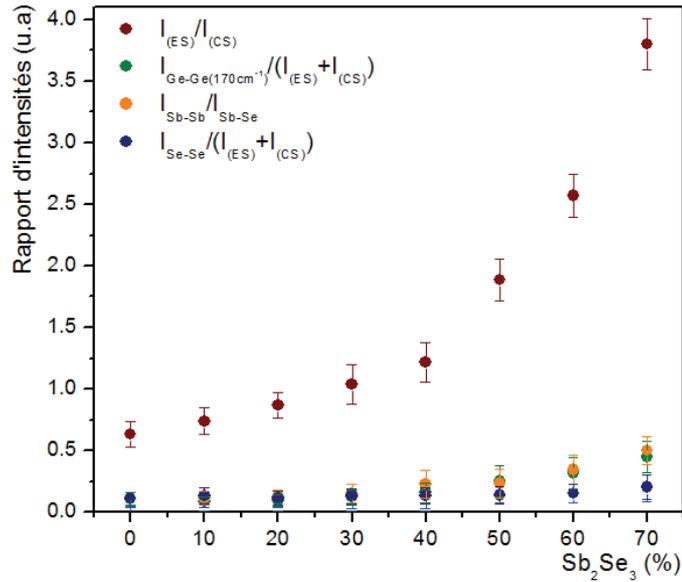


Figure 28 : Rapports d'intensités des différents modes de vibration Raman des verres 2S1G-Se

En conclusion, on peut donc dire que le réseau vitreux de $GeSe_2$ est composé principalement d'entités $[GeSe_{4/2}]$ reliées par les sommets et par les arêtes. L'introduction de Sb_2Se_3 engendre un changement progressif du réseau : tout d'abord les entités $[GeSe_{4/2}]$ connectées par les arêtes sont favorisées par rapport à celles connectées par les sommets, puis lorsque la concentration en Sb_2Se_3 atteint 30 % (2S1G-Se-4), le réseau s'équilibre entre les entités $[GeSe_{4/2}]$ et les entités pyramidales $[SbSe_{3/2}]$ avec cependant des défauts associés aux liaisons homopolaires et enfin lorsque le taux en Sb atteint les valeurs les plus élevées, on observe l'apparition de plus en plus nette de motifs $Se_2Sb-SbSe_2$.

Néanmoins, les spectres Raman du système Ge-Sb-Se dans le pseudo-binaire stœchiométrique sont assez peu résolus et une investigation par d'autres techniques de caractérisation (Diffusion des neutrons, RX et EXAFS) sont envisagés pour mieux définir l'influence d'une introduction croissante d'antimoine sur le réseau Ge-Se.

5. Choix de deux compositions : Se-2 et Se-6

Comme nous avons pu le voir dans le **Chapitre 1**, afin d'élaborer notre guide d'onde optique fonctionnant dans la fenêtre spectrale MIR, il convient de trouver des matériaux transparents dans ce domaine de longueurs d'onde. Les verres de chalcogénures à base de sélénium sont donc particulièrement appropriés pour cette application. Mais les matériaux se doivent également de répondre à d'autres exigences. Les différentes caractérisations effectuées sur les verres 2S1G-Se

nous permettent alors de déterminer les compositions de verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ les plus appropriées.

Le guide d'onde optique se compose de deux couches distinctes : une couche guidante et une couche de confinement. Les deux compositions de verres choisies doivent répondre à différents critères pour permettre une bonne propagation et un bon confinement de la lumière IR, en effet la réflexion totale dans la structure requiert un fort contraste d'indices de réfraction Δn entre les deux matériaux constituant les deux couches du guide. Ils doivent aussi être stables thermiquement, mécaniquement et optiquement et leurs mises en forme doivent être facile.

Nous avons pu voir précédemment que l'introduction d'antimoine dans la composition des verres 2S1G-Se engendre une augmentation de l'indice de réfraction n , avec des valeurs allant de 2,42 pour 2S1G-Se-1 ($x = 5$) à 3,02 pour 2S1G-Se7 ($x = 60$) à $\lambda = 1551$ nm. De plus, au-delà d'une valeur de x égale à 50, les verres (2S1G-Se-7 et 2S1G-Se-8) ne sont plus stables vis-à-vis de la cristallisation ($\Delta T < 100^\circ\text{C}$). Le choix des verres s'est donc porté sur deux compositions 2S1G-Se situées près des extrémités du pseudo-binaire $\text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Les verres 2S1G-Se-2 ($\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$) et 2S1G-Se-6 ($\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$) répondent aux propriétés requises : des propriétés de transmission semblables, une stabilité face à la cristallisation permettant une facilité de mise en forme et un contraste d'indices de réfraction élevé ($\Delta n = 0,425$) du fait de leur différent taux de Sb (respectivement 6,3 % et 25 %) permettant d'envisager la propagation dans le moyen IR. Par ailleurs concernant la mise en forme, des études préliminaires de fabrication de couche mince par pulvérisation cathodique RF magnétron à partir du verre $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ ont démontrés la faisabilité de cette approche [35, 87].

CONCLUSION

Avec la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau, la législation impose de nombreuses réglementations demandant de plus en plus de surveillance des eaux souterraines et marines. Le besoin de technologies permettant la surveillance en continu de la qualité des eaux est aujourd'hui important. Notre objectif est donc d'élaborer un micro-capteur optique permettant de détecter in situ les molécules polluantes dans les eaux souterraines et marines.

Le choix des matériaux est une étape clé pour la réalisation du guide d'onde optique élément indispensable au développement de plateforme optique de détection. En effet, ils doivent répondre à différents critères nécessaires pour la détection de molécules polluantes : une large fenêtre de transmission, des indices de réfraction élevés, une stabilité thermique, mécanique et optique. Les verres de séléniures répondent à ces exigences, en proposant notamment un large domaine de transmission (jusqu'à 15 μm) et des indices de réfraction élevés (entre 2 et 3). Le choix du système d'étude s'est porté sur le ternaire Ge-Sb-Se, en effet il respecte les impératifs environnementaux (préférant l'absence d'arsenic dans les verres) et présente également un large domaine vitreux permettant d'ajuster la composition des verres afin de répondre aux caractéristiques optogéométriques nécessaires à l'élaboration des guides d'onde optiques MIR.

Les verres de composition $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$, avec des valeurs de x allant de 5 à 70, ont donc été synthétisés selon la méthode traditionnelle de fusion-trempe à partir d'éléments de grande pureté. Ces verres, nommés 2S1G-Se, ont ensuite été caractérisés en vue d'étudier leur composition, leurs propriétés thermiques, physiques et optiques. Leurs indices de réfraction ont particulièrement été étudiés sur un large domaine spectral UV-Vis-NIR-MIR. En effet, l'élaboration du guide d'onde optique requiert deux matériaux présentant un fort contraste d'indices de réfraction Δn , nécessaire pour la propagation et le confinement de la lumière IR. Après l'analyse par réfractométrie et ellipsométrie des indices de réfraction NIR et MIR des verres 2S1G-Se, le choix s'est porté sur les deux compositions 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6, respectivement $\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$ et $\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$. Ces verres présentent un fort contraste d'indices de réfraction Δn de 0,425 ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$).

L'objectif est donc par la suite, à partir de cibles de verres 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6, d'élaborer dans un premier temps des couches minces de ces deux compositions puis de réaliser le guide d'onde optique composé des deux couches de composition $\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$ et $\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$.

BIBLIOGRAPHIE

1. Zarzycki, J., *Les verres et l'état vitreux*, ed. Masson. 1982.
2. Poulain, M., et al., *FLUORATED GLASS FROM ZIRCONIUM TETRAFLUORIDE - OPTICAL-PROPERTIES OF A DOPED GLASS IN ND³⁺*. Materials Research Bulletin, 1975. **10**(4): p. 243-246.
3. Day, C.R., et al., *FLUORIDE FIBERS FOR OPTICAL-TRANSMISSION*. Optical and Quantum Electronics, 1990. **22**(3): p. 259-277.
4. Zhang, X.H., et al., *Glasses for seeing beyond visible*. Chemistry-a European Journal, 2008. **14**(2): p. 432-442.
5. Vigreux-Bercovici, C., et al., *Waveguides based on Te₂As₃Se₅ thick films for spatial interferometry*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(23-25): p. 2416-2419.
6. Michel, K., et al., *Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2004. **101**(1-2): p. 252-259.
7. Le Coq, D., et al., *Infrared glass fibers for in-situ sensing, chemical and biochemical reactions*. Comptes Rendus Chimie, 2002. **5**(12): p. 907-913.
8. Charpentier, F., et al., *CO₂ Detection Using Microstructured Chalcogenide Fibers*. Sensor Letters, 2009. **7**(5): p. 745-749.
9. Keirsse, J., et al., *IR optical fiber sensor for biomedical applications*. Vibrational Spectroscopy, 2003. **32**(1): p. 23-32.
10. Frumar, M., et al., *Thin chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition - new amorphous materials applicable in optoelectronics and chemical sensors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(6-7): p. 544-561.
11. Nazabal, V., et al., *Chalcogenide coatings of Ge₁₅Sb₂₀Se₆₅ and Te₂₀As₃₀Se₅₀*. Applied Optics, 2008. **47**(13): p. C114-C123.
12. Bureau, B., et al., *Recent advances in chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345**: p. 276-283.
13. Guimond, Y., *Nouveaux verres à base de sulfure de germanium pour des applications infrarouges actives et passives*. 1999, Université de Rennes 1.
14. Tasseva, J., V. Lozanova, and R. Todorov, *Linear and non-linear optical properties of GeS₂ doped with the elements from III and V group of the periodic table*. Bulgarian Chemical Communications, 2013. **45**: p. 33-37.
15. Olivier, M., et al., *Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of (GeSe₂)(100-x)(Sb₂Se₃)_x glasses*. Optical Materials Express. **4**(3): p. 525-540.
16. Paivasaari, K., V.K. Tikhomirov, and J. Turunen, *High refractive index chalcogenide glass for photonic crystal applications*. Optics Express, 2007. **15**(5): p. 2336-2340.
17. Liu, Q.M., et al., *Second-harmonic generation in Ge-As-S glasses by electron beam irradiation and analysis of the poling mechanism*. Optics Communications, 2001. **198**(1-3): p. 187-192.
18. Shimakawa, K., A. Kolobov, and S.R. Elliott, *Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators*. Advances in Physics, 1995. **44**(6): p. 475-588.
19. Meneghini, C. and A. Villeneuve, *As₂S₃ photosensitivity by two-photon absorption: holographic gratings and self-written channel waveguides*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1998. **15**(12): p. 2946-2950.
20. Nemeč, P., V. Nazabal, and M. Frumar, *Photoinduced phenomena in amorphous As₄Se₃ pulsed laser deposited thin films studied by spectroscopic ellipsometry*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(2).
21. Shportko, K., et al., *Resonant bonding in crystalline phase-change materials*. Nature Materials, 2008. **7**(8): p. 653-658.
22. Eggleton, B.J., B. Luther-Davies, and K. Richardson, *Chalcogenide photonics*. Nature Photonics. **5**(3): p. 141-148.

23. Slusher, R.E., et al., *Large Raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity As₂Se₃ chalcogenide fibers*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 2004. **21**(6): p. 1146-1155.
24. Nazabal, V., et al., *Dysprosium doped amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition*. Optical Materials, 2006. **29**(2-3): p. 273-278.
25. Schweizer, T., et al., *Rare-earth doped chalcogenide glass laser*. Electronics Letters, 1996. **32**(7): p. 666-667.
26. Starecki, F., et al., *Mid-IR optical sensor for CO₂ detection based on fluorescence absorbance of Dy³⁺:Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₆₅ fibers*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015. **207**: p. 518-525.
27. Haisty, R.W. and H. Krebs, *ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND FORMATION OF CHALCOGENIDE GLASSES IN GE-AS-SE AND GE-SB-SE MELTS*. Angewandte Chemie-International Edition, 1968. **7**(12): p. 947-&.
28. Linke, D. and I. Bockel, *CORRELATIONS BETWEEN PROPERTIES OF CHALCOGENIDE GLASSES .1. SYSTEM GERMANIUM-ANTIMONY-SULFUR*. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1976. **419**(2): p. 97-107.
29. Bordas, S., M.T. Clavaguera, and N. Clavaguera, *GLASS-FORMATION AND CRYSTALLIZATION KINETICS OF SOME GE-SB-SE GLASSES*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **119**(2): p. 232-237.
30. Katsuyama T., M.H., *Glass-forming regions of ternary Ge-Te-A1 and Ge-Te-Sb chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **139**: p. 177-178.
31. Mammadov, E., et al., *Comparison of Optical Parameters of Ge-As(Sb)-Se(Te) Glassy Films*. Japanese Journal of Applied Physics, 2011. **50**(5): p. 3.
32. Mott, N.F. and E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford. 1971.
33. Wakkad, M.M., E.K. Shokr, and S.H. Mohamed, *Optical and calorimetric studies of Ge-Sb-Se glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **265**(1-2): p. 157-166.
34. Nemeč, P., et al., *Optical properties of (GeSe₂)(100-x)(Sb₂Se₃)_x glasses in near- and middle-infrared spectral regions*. Materials Research Bulletin. **51**: p. 176-179.
35. Verger, F., et al., *RF sputtered amorphous chalcogenide thin films for surface enhanced infrared absorption spectroscopy*. Optical Materials Express, 2013. **3**(12): p. 2112-2131.
36. Ganjoo, A., et al., *Structural modification of Ge-Se amorphous films with the addition of Sb*. Philosophical Magazine Letters, 2005. **85**(10): p. 503-512.
37. Gan, Y.L., et al., *Thermal conductivity measurement on GeSbSe glasses: Raman scattering spectra method*. Acta Physica Sinica, 2014. **63**(13): p. 6.
38. GIRIDHAR A. , P.S.L.N.a.S.M., *ELECTRICAL PROPERTIES OF Ge-Sb-Se GLASSES*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **37**: p. 165-179.
39. www.schott.com.
40. Nazabal, V., Charpentier, F., Adam J-L., *Sputtering and Pulsed Laser Deposition for Near- and Mid-Infrared Applications: A Comparative Study of Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ and Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ Amorphous Thin Films*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011. **8**: p. 990-1000.
41. Petit, L., et al., *Effect of the substitution of S for Se on the structure of the glasses in the system Ge_{0.23}Sb_{0.075}Se_{0.70-x}*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. **66**(10): p. 1788-1794.
42. Jackson, K., et al., *Raman-active modes of α-GeSe₂ and α-GeS₂: A first-principles study*. Physical Review B, 1999. **60**(22): p. R14985-R14989.
43. Giridhar, A., P.S.L. Narasimham, and S. Mahadevan, *DENSITY AND MICROHARDNESS OF GE-SB-SE GLASSES*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1981. **43**(1): p. 29-35.
44. Phillips, J.C., *TOPOLOGY OF COVALENT NON-CRYSTALLINE SOLIDS .2. MEDIUM-RANGE ORDER IN CHALCOGENIDE ALLOYS AND A-SI(GE)*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1981. **43**(1): p. 37-77.

45. Thorpe, M.F., *CONTINUOUS DEFORMATIONS IN RANDOM NETWORKS*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **57**(3): p. 355-370.
46. Tanaka, K., *STRUCTURAL PHASE-TRANSITIONS IN CHALCOGENIDE GLASSES*. Physical Review B, 1989. **39**(2): p. 1270-1279.
47. Mebarki, B. 1997, Université de Toulouse.
48. *Springer Handbook of Electronic and Optical Material*, ed. E.K. Capers. 2006.
49. Tauc, J., *AMORPHOUS AND LIQUID SEMICONDUCTORS - PROCEEDINGS OF THE 11TH INTERNATIONAL-CONFERENCE ON AMORPHOUS AND LIQUID SEMICONDUCTORS - ROME, ITALY, SEPTEMBER 2-6, 1985 .2. CLOSING ADDRESS*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1985. **77-8**: p. 1493-1496.
50. Sati, D.C., et al., *Structure of $Sb_xGe_{40-x}Se_{60}$ glasses around 2.67 average coordination number*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(2): p. 163-167.
51. Nemec, P., et al., *Photo-stability of pulsed laser deposited $GexAsySe_{100-x-y}$ amorphous thin films*. Optics Express, 2010. **18**(22): p. 22944-22957.
52. Ferlauto, A.S., et al., *Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(5): p. 2424-2436.
53. Cody, G.D., *Semiconductors and Semimetals*. Vol. 21B. 1984.
54. Carlie, N., et al., *Measurement of the refractive index dispersion of As_2Se_3 bulk glass and thin films prior to and after laser irradiation and annealing using prism coupling in the near- and mid-infrared spectral range*. Review of Scientific Instruments, 2011. **82**(5): p. 7.
55. Wang, R.P., et al., *Structure and physical properties of $GexAsySe_{1-x-y}$ glasses with the same mean coordination number of 2.5*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(2): p. 5.
56. Neov, S., et al., *Neutron diffraction study on the medium and short-range order of ternary chalcogenide glasses*. Journal of Materials Science, 1999. **34**(15): p. 3669-3676.
57. Mao, A.W., et al., *Structure of Glasses in the Pseudobinary System $Ga_2Se_3-GeSe_2$: Violation of Chemical Order and 8-N Coordination Rule*. Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(51): p. 16594-16601.
58. Nemec, P., B. Frumarova, and M. Frumar, *Structure and properties of the pure and Pr^{3+} -doped $Ge_{25}Ga_5Se_{70}$ and $Ge_{30}Ga_5Se_{65}$ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **270**(1-3): p. 137-146.
59. Jayakumar, S., P. Predeep, and C.H. Unnithan, *Topology of chemical ordering in $Sb-S-Ge$ system*. Physica Scripta, 2002. **66**(2): p. 180-182.
60. Tichy, L. and H. Ticha, *On the "compositional threshold" in $GeS_2-Sb_2S_3$, $GeSe_2-Sb_2Se_3$ and $GeS_2-Bi_2S_3$ glasses*. Materials Chemistry and Physics, 2015. **152**: p. 1-3.
61. Tichy, L. and H. Ticha, *COVALENT BOND APPROACH TO THE GLASS-TRANSITION TEMPERATURE OF CHALCOGENIDE GLASSES*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **189**(1-2): p. 141-146.
62. Mott, N.F., *ELECTRONS IN DISORDERED STRUCTURES*. Advances in Physics, 1967. **16**(61): p. 49-&.
63. Phillips, J.C. and M.F. Thorpe, *CONSTRAINT THEORY, VECTOR PERCOLATION AND GLASS-FORMATION*. Solid State Communications, 1985. **53**(8): p. 699-702.
64. Farid, A.M., S.S. Fouad, and A.H. Ammar, *The structural properties of $GexSb_{40-x}Se_{60}$ system*. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2005. **16**(2): p. 97-101.
65. Armand, P., et al., *LOCAL AND MEDIUM RANGE ORDER IN GERMANIUM CHALCOGENIDE GLASSES*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **150**(1-3): p. 371-375.
66. Lucovsky, G., et al., *STRUCTURAL INTERPRETATION OF INFRARED AND RAMAN-SPECTRA OF GLASSES IN ALLOY SYSTEM Ge_1-XSx* . Physical Review B, 1974. **10**(12): p. 5134-5146.
67. Kaseman, D.C., et al., *Observation of a Continuous Random Network Structure in $GexSe_{100-x}$ Glasses: Results from High-Resolution $Se-77$ MATPASS/CPMG NMR Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(3): p. 949-954.

68. Holubova, J., Z. Cernosek, and E. Cernoskova, *SbxSe100-x system (0 ≤ x ≤ 8) studied by DSC and Raman spectroscopy*. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2007. **1**(12): p. 663-666.
69. Černošková, E., et al., *Thermoanalytical properties and structure of (As₂Se₃)_{100-x}(Sb₂Se₃)_x glasses by Raman and ⁷⁷Se NMR with Multivariate Curve Resolution approach*. 2015 (soumise).
70. Efthimiopoulos, I., et al., *Sb₂Se₃ under pressure*. Scientific Reports, 2013. **3**: p. 8.
71. Tideswell, N.W., F.H. Kruse, and J.D. McCullough, *THE CRYSTAL STRUCTURE OF ANTIMONY SELENIDE, SB₂SE₃*. Acta Crystallographica, 1957. **10**(2): p. 99-102.
72. Cremers, H., et al., *SB-121 MOSSBAUER STUDIES OF GLASSES IN THE SYSTEM GE-SB-SE*. Physics and Chemistry of Glasses, 1989. **30**(3): p. 79-82.
73. Wei, W.H., et al., *Structural investigation on GexSb10Se90-x glasses using x-ray photoelectron spectra*. Journal of Applied Physics, 2014. **115**(18): p. 4.
74. Wei, W.H., et al., *Correlation between Structural and Physical Properties in Ge-Sb-Se Glasses*. Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(32): p. 16571-16576.
75. Gunasekera, K., P. Boolchand, and M. Micoulaut, *Elastic Phases of GexSbxSe100-2x Ternary Glasses Driven by Topology*. Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(34): p. 10027-10034.
76. Fukunaga, T., Y. Tanaka, and K. Murase, *GLASS-FORMATION AND VIBRATIONAL PROPERTIES IN THE (GE,SN) SE SYSTEM*. Solid State Communications, 1982. **42**(7): p. 513-516.
77. Murase, K., et al., *INVESTIGATION OF STABILITY OF (GE,SN)-(S, OR SE)_{4/2} CLUSTER BY VIBRATIONAL-SPECTRA*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **59-6**(DEC): p. 883-886.
78. Griffiths, J.E., et al., *RAMAN-SPECTRA AND ATHERMAL LASER ANNEALING OF GE(SXSE1-X)₂ GLASSES*. Physical Review B, 1983. **28**(8): p. 4444-4453.
79. Nazabal, V., et al., *Optical waveguide based on amorphous Er³⁺-doped Ga-Ge-Sb-S(Se) pulsed laser deposited thin films*. Thin Solid Films. **518**(17): p. 4941-4947.
80. Petit, L., et al., *Effect of the substitution of S for Se on the structure and non-linear optical properties of the glasses in the system Ge_{0.18}Ga_{0.05}Sb_{0.07}SO.₇₀-Se-x(x)*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(50-51): p. 5413-5420.
81. Lucovsky, G., et al., *IDENTIFICATION OF FUNDAMENTAL VIBRATIONAL MODES OF TRIGONAL ALPHA-MONOCLINIC AND AMORPHOUS SELENIUM*. Solid State Communications, 1967. **5**(2): p. 113-&.
82. Sugai, S., *STOCHASTIC RANDOM NETWORK MODEL IN GE AND SI CHALCOGENIDE GLASSES*. Physical Review B, 1987. **35**(3): p. 1345-1361.
83. Matsuda, O., K. Inoue, and K. Murase, *RESONANT RAMAN-STUDY ON CRYSTALLINE GESE₂ IN RELATION TO AMORPHOUS STATES*. Solid State Communications, 1990. **75**(4): p. 303-308.
84. Ivanova, Z.G., et al., *Thermomechanical and structural characterization of GeSe₂-Sb₂Se₃-ZnSe glasses*. Materials Letters, 2003. **57**(5-6): p. 1025-1028.
85. Sugai, S., *Stochastic random network model in ge and Si chalcogenide glasses*. Phys. Rev. B, 1987. **35**: p. 1345.
86. Petit, L., et al., *Compositional dependence of the nonlinear refractive index of new germanium-based chalcogenide glasses*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(10): p. 2756-2761.
87. Nazabal, V., et al., *Sputtering and Pulsed Laser Deposition for Near- and Mid-Infrared Applications: A Comparative Study of Ge₂₅Sb₁₀S₆₅ and Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ Amorphous Thin Films*. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2011. **8**(5): p. 990-1000.

CHAPITRE 3

Des couches minces aux capteurs

INTRODUCTION	98
1. PROCÉDES DE DÉPÔT DE COUCHES MINCES PAR PVD	99
1.1 Evaporation	99
1.1.1. <i>Principe de l'évaporation thermique</i>	99
1.1.2. <i>L'ablation laser pulsée (PLD, Pulsed Laser Deposition)</i>	100
1.1.3. <i>L'épitaxie par jets moléculaires (MBE, Molecular Beam Epitaxy)</i>	101
1.2 Pulvérisation	102
1.2.1. <i>Principe de la pulvérisation</i>	102
 Plasma	103
 Régime et rendement de pulvérisation [25, 26]	104
 Emission des atomes pulvérisés	107
 Transport des atomes pulvérisés vers le substrat	108
1.2.2. <i>Les couches minces</i>	109
 Croissance des couches	109
 La structure des couches minces.....	110
1.2.3. <i>Systèmes de pulvérisation cathodique</i>	111
 Pulvérisation cathodique DC	112
 Pulvérisation cathodique RF.....	113
 Effet magnétron	114
1.3 Dépôt de couches minces Ge-Sb-Se	115
1.3.1. <i>Appareillages</i>	115
1.3.2. <i>Cibles de verre Ge-Sb-Se</i>	116
1.3.3. <i>Préparation des substrats</i>	116
1.3.4. <i>Paramètres de dépôt</i>	117
2. PLAN D'EXPERIENCES	118
2.1. Principe du plan d'expériences	118
2.2. Application au dépôt de couches minces.....	119
2.2.1. <i>Domaine expérimental</i>	120
2.2.2. <i>Modèle mathématique</i>	121
2.2.3. <i>Matrice d'expériences</i>	121
2.2.4. <i>Réponses</i>	122
 Composition chimique.....	123
 Indices de réfraction NIR et MIR	123

✚ Energie de band-gap E_g	123
✚ Vitesse de dépôt.....	124
✚ Rugosité de surface	124
2.3. Analyses des réponses	124
2.3.1. Composition chimique	126
2.3.2. Indices de réfraction NIR et MIR.....	131
2.3.3. Energie de la bande interdite (band-gap).....	134
2.3.4. Vitesse de dépôt	136
2.3.5. Rugosité de surface	137
2.3.6. Conclusion de l'étude.....	139
3. DEPOT DE COUCHES MINCES PAR CO-PULVERISATION : ETUDE DU PSEUDO-BINAIRE	
GeSe₂-Sb₂Se₃	140
3.1. Etude de la composition.....	141
3.2. Etude de la morphologie	143
3.4. Etude de l'indice de réfraction NIR et MIR.....	145
3.5. Conclusion de l'étude	146
4. ANALYSES STRUCTURALES DES COUCHES MINCES 2S1G-SE-2 ET 2S1G-SE-6	146
4.1. Analyse Raman	147
4.2. Analyse par spectroscopie de photoélectrons X de couches 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6...	150
4.2.1. Principe de l'analyse XPS	150
4.2.2. Calibration de l'appareillage	151
4.2.3. Résultats.....	152
4.2.4. Analyse angulaire et érosion ionique des couches minces 2S1G-Se-6.....	154
5. MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT	161
5.1. Principe de la mesure	161
5.1.1. Angle de contact ϑ	161
5.1.2. Tension de surface.....	163
5.1.3. Modèle de Owens-Wendt.....	163
5.2. Analyses des mesures pour une couche 2S1G-Se2 et 2S1G-Se6.....	165
CONCLUSION.....	168
BIBLIOGRAPHIE	169

INTRODUCTION

Afin de répondre au besoin de miniaturisation, la technologie s'est orientée vers la réalisation de composants optiques intégrés. Le guide d'onde est alors un élément indispensable pour la fabrication d'un tel dispositif. L'élaboration d'un guide d'onde à base de verre de chalcogénure nécessite une étape de mise en forme du matériau. Ainsi, pour sa fabrication, il convient tout d'abord de maîtriser le dépôt de couches minces de chalcogénure.

Il existe de nombreuses techniques permettant de réaliser des dépôts de chalcogénures plus ou moins épais à la surface d'un substrat. On peut les classer en deux catégories : les techniques de dépôt par voie humide nécessitant l'usage d'un liquide (le dépôt sol-gel, le spin-coating...) et les techniques de dépôt par voie sèche (le dépôt chimique en phase vapeur CVD, le dépôt physique en phase vapeur PVD...). Nous allons ici nous intéresser aux dépôts physiques en phase vapeur et plus particulièrement de la pulvérisation cathodique RF magnétron.

L'objectif de ce chapitre est, à partir des cibles de verre des deux compositions $\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$ (2S1G-Se-2) et $\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$ (2S1G-Se-6) sélectionnées lors de l'étude des verres du système Ge-Sb-Se (**Chapitre 2**), de réaliser des dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique RF magnétron. Grâce à l'utilisation d'un plan d'expériences adapté aux dépôts de couches minces de verre de chalcogénure, nous optimiserons les paramètres de dépôt, c'est-à-dire la pression en argon dans l'enceinte, la puissance RF appliquée aux cibles de verre et le temps de dépôt. Différentes caractérisations telles que l'analyse structurale des couches seront également réalisées.

L'étude des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 permettra ainsi de déterminer les paramètres expérimentaux à appliquer pour l'élaboration du guide d'onde qui requiert notamment une composition stœchiométrique, une faible rugosité de surface, une homogénéité de dépôt quel que soit le temps de dépôt ou bien encore des vitesses de dépôt relativement élevées.

1. Procédés de dépôt de couches minces par PVD

Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition) pour l'élaboration de couches minces servant dans de nombreux domaines d'application tels que la mécanique, l'optique, l'électronique ou encore la chimie. Ces différentes techniques peuvent être classées en deux catégories : l'évaporation thermique et la pulvérisation. Elles ont en commun de présenter les trois mêmes étapes nécessaires à la fabrication des couches minces :

- la création de l'espèce à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters, à partir d'un matériau source, la cible,
- le transport de cette espèce au sein d'une enceinte sous vide partiel,
- le dépôt sur une surface à revêtir, le substrat, et croissance de la couche.

On peut distinguer deux effets permettant d'obtenir l'espèce à déposer, l'effet thermique (évaporation) et l'effet mécanique (pulvérisation). Nous allons tout d'abord décrire succinctement les principales techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) afin de déterminer la technique de dépôt la plus appropriée pour l'élaboration de couches minces 2S1G-Se et du guide d'onde à base de verre de chalcogénure.

1.1 Evaporation

1.1.1. Principe de l'évaporation thermique

Il consiste à produire la vapeur du matériau à déposer (la cible) en le chauffant à une température telle que sa pression de vapeur soit largement supérieure à la pression de vapeur de l'enceinte sous vide. L'atome évaporé quitte alors la surface de la cible et se déplace pratiquement rectilignement dans l'enceinte. La pression dans l'enceinte est suffisamment basse pour que la distance entre la cible et le substrat soit inférieure au libre parcours moyen, de ce fait les atomes évaporés de la cible viennent se déposer sur le substrat sans avoir de collision préalable avec les atomes du gaz présent dans l'enceinte. On distingue divers procédés de chauffe du matériau de la cible : résistif, bombardement électronique, induction ou faisceau laser. La stœchiométrie de la couche mince déposée est souvent différente de celle du matériau cible évaporé surtout si les éléments constitutifs ont des tensions de vapeur saturante très différentes. La relation liant le solide servant de matériau cible, le liquide formé lors du chauffage et le flux évaporé peut être particulièrement complexe et donner lieu à des variations importantes de la composition et de la structure du film déposé par rapport à la cible de départ. Ces variations peuvent être particulièrement notables bien que prévisibles dans le cas de compositions non congruentes mais peuvent également apparaître, dans le

cas de composition congruente, avec la formation en phase vapeur d'espèces ou fragments moléculaires de composition très différente du matériau cible. De plus, le temps de relaxation des atomes et molécules étant très court sur des substrats à température ambiante, il n'autorise qu'un faible réarrangement des espèces dans le film déposé [1]. Des dépôts de couches minces de verre de chalcogénure ont été réalisés par évaporation thermique : Ge-As-Se [2, 3], Ge-Sb-S [4], As-Se [5] et As-Se-Te dopé Cu [6].

L'évaporation flash et la co-évaporation peuvent permettre d'éviter cet écueil. La matière à déposer dans le cas d'une évaporation flash est sous forme soit de fil soit de poudre et est continuellement dévidée ou déversée, respectivement et évaporé par contact avec une unique source très chaude supérieure à celle utilisée en évaporation thermique classique [7]. La co-évaporation permet d'évaporer les éléments séparément comme par exemple, le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ qui est généralement réalisé par électrodéposition ou pulvérisation cathodique mais qui donne des résultats concluant par cette technique spécifique d'évaporation [8] ou les travaux à Montpellier d'Annie Pradel, Caroline Vigreux et al. sur les tellures amorphes Ge-Ga-Te ou Ge-Te pour des guides d'onde dans le domaine de l'interférométrie spatiale [9]. Wagner et al. et Prikryl et al. de l'Université de Pardubice (République Tchèque), ont ainsi réalisé des dépôts de couches minces chalcogénure Ge-Sb-Te par évaporation flash [10, 11].

1.1.2. L'ablation laser pulsée (PLD, Pulsed Laser Deposition)

C'est une technique d'évaporation sous vide dans laquelle l'énergie est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée situé à l'extérieur de l'enceinte sous vide (typiquement un laser excimère ou un YAG :Nd) à la surface de la cible. Les particules éjectées restent tout d'abord confinées près de la surface de la cible dans une couche appelée la couche de Knudsen. Elle est composée d'ions, d'électrons, d'atomes neutres et de microparticules du matériau. En général, la couche de Knudsen a les mêmes dimensions que le spot du laser, soit environ 1 à 2 mm² et elle possède une forte densité de particules ce qui favorise les collisions et engendre une augmentation de température au niveau de la cible. Les fortes collisions associées à l'absorption du faisceau laser provoquent alors un phénomène d'ionisation dans la couche de Knudsen (**Figure 1 a-1**), l'énergie des photons permet l'ionisation des atomes neutres créant ainsi une augmentation importante du nombre d'électrons dans la couche de Knudsen. On a alors formation d'un plasma constitué de particules avec une expansion progressive de la plume plasma uni-directionnellement sous irradiation (**Figure 1 a-2**) puis se propageant plus librement en 3D dans le vide ou dans un gaz très dilué (**Figure 1 a-3**). Les particules vont enfin venir se déposer sur le substrat (**Figure 1 a-5**) après

avoir été éventuellement très ralenties par un gaz dilué. Le principal intérêt de cette technique est la possibilité d'obtenir des couches minces de haute densité tout en contrôlant leur stœchiométrie.

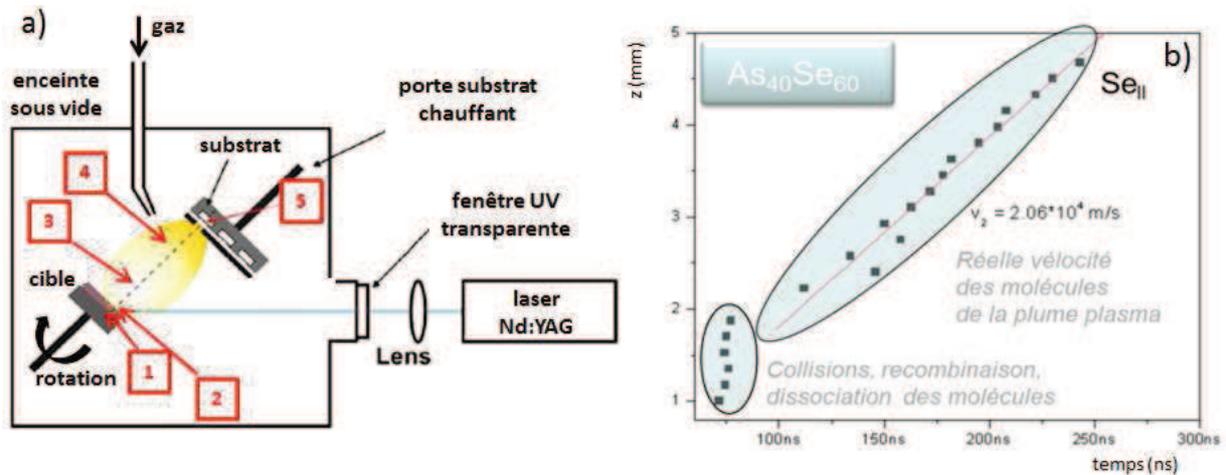


Figure 1 : Schéma de principe du dépôt par ablation laser (PLD) (a) – Analyse temporelle et spatiale de la plume plasma en suivant les espèces Se_{II} [12]

Cependant, cette méthode de dépôt présente certains inconvénients [13] comme par exemple la production de microparticules due à l'impact très violent entre la cible et le faisceau laser. De plus, la taille du substrat et les épaisseurs des couches sont limitées par le fait que le laser soit focalisé sur une petite zone de la cible. Le dépôt de couches minces de verres de chalcogénures ont été étudiés pour certaines compositions telles que $\text{Ag-As}_{33}\text{S}_{67}$ [14], Ge-Sb-S(Se) [4, 15], GaLaS : Er ou Pr [16], $\text{Ge-Ga-Sb-S(Se) : Er}$ ou Dy [17, 18], Ge-As-Se(Te) [19, 20].

1.1.3. L'épitaxie par jets moléculaires (MBE, Molecular Beam Epitaxy)

La MBE a été développée initialement pour la croissance cristalline des semi-conducteurs, c'est une technique de dépôt sous ultra-vide qui permet d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours permettant ainsi de contrôler l'épaisseur de la couche monocristalline à l'échelle de la fraction de plan atomique. Cette méthode est basée sur l'évaporation séquentielle des constituants élémentaires placés dans des cellules à effusion de Knudsen. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser, couche par couche, des structures très complexes avec une très grande précision de croissance. On parle de croissance épitaxiale car elle est réalisée sur un substrat monocristallin présentant une surface orientée selon une direction cristallographique. De plus, la qualité des couches monocristallines est contrôlée in situ avec différents outils d'analyses structurales et chimiques tels que la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED), la spectroscopie Auger, XPS (X-ray

Photoelectron Spectroscopy) ou UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Cependant cette opération est très lente, avec une vitesse de croissance de l'ordre de $1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et est également très coûteuse. Le dépôt de couches minces de chalcogénure a par exemple été étudié pour des couches cristallines de séléniures et principalement de tellures : PbSe [21], PbTe [22], CrTe [23] et Ge-Sb-Te [24].

1.2 Pulvérisation

1.2.1. Principe de la pulvérisation

La pulvérisation est un procédé de dépôt de couches minces impliquant la vaporisation physique et non thermique des atomes du matériau à déposer. Les principes essentiels de la pulvérisation sont décrits brièvement dans ce manuscrit et des informations plus détaillées sont accessibles dans les ouvrages de références [25, 26].

La pulvérisation se produit chaque fois qu'une particule frappe une surface avec une énergie suffisante pour casser les liaisons et déloger un atome de cette surface. Les interactions entre l'ion incident et les atomes de la cible bombardée correspondent à une somme de mécanismes simples pris individuellement mais formant un système relativement complexe. En première approximation, on peut estimer qu'une collision élastique est le principal mécanisme de transfert de mouvement au sein de la matière à pulvériser avec une conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement. Le rapport entre la masse des atomes de la cible et celle de l'ion incident est un facteur primordial influençant la transmission et la répartition de l'énergie dans la cible. Pour des ions lourds, la perte d'énergie est majoritairement due aux collisions nucléaires, ces collisions seront donc de nature quasi-élastiques avec deux régimes principaux : le régime de chocs simples (50 eV - 1000 eV) et le régime de cascades (1 keV – 100 keV).

Ces collisions vont ainsi permettre d'éjecter des atomes hors de la surface du solide (la cible) par bombardement d'ions énergétiques, généralement des ions Ar^+ accélérés dans un champ électrique. L'application d'une différence de potentiel entre la cathode (la cible) et une anode (le substrat) au sein d'une atmosphère raréfiée (en argon) permet la création d'un plasma composé d'électrons, d'ions, de photons et d'espèces neutres. Sous l'effet d'un champ électrique, les espèces positives du plasma (Ar^+) sont attirées vers la cathode. Les ions Ar^+ acquièrent de l'énergie qu'ils vont libérer lors de leur impact à la surface du matériau et transmettre aux atomes de la cible par transfert de quantité de mouvement (**Figure 2**). Cet effet va se propager de proche en proche aux atomes au

voisinage de l'impact initial jusqu'à ce que l'énergie de la particule incidente soit suffisamment faible pour que les forces de cohésion du réseau l'immobilisent. La redistribution de cette énergie à une partie du volume de la cible dépendra principalement de l'énergie et de la masse de l'ion incident, de la masse des atomes constituant la cible, de la nature des liaisons chimiques, de la densité du réseau et de l'angle d'incidence. Certains atomes, près de la surface, vont donc acquérir suffisamment d'énergie pour être éjecter ou émis de la cible avec une vitesse et une direction dépendant des mécanismes de collisions dans la cible.

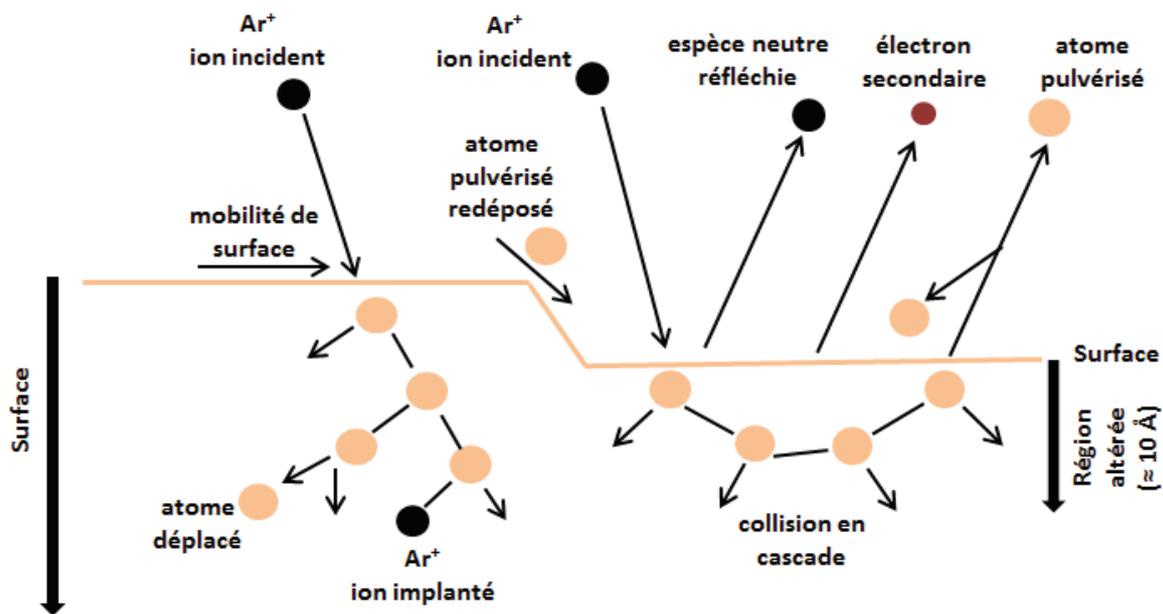


Figure 2 : Principe simplifié des principaux évènements ayant lieu lors de la pulvérisation [26]

⚡ Plasma

Le plasma est un état de la matière qui se définit comme un milieu ionisé composé de particules libres chargées positivement ou négativement formant ainsi un ensemble neutre ayant un comportement collectif. On désigne ainsi comme plasma tout gaz totalement ou partiellement ionisé. Le plasma se caractérise suivant différentes grandeurs et paramètres physiques comme sa densité électronique qui se définit comme étant le nombre de particules présentes dans le plasma par unité de volume. Dans le cas de dépôt de couches minces, la densité électronique du plasma est de l'ordre 1.10^9 à 1.10^{12} par cm^3 . La température électronique est également un paramètre important définissant le plasma. Ainsi, en plasma froid, lors de la création de nouvelles espèces, le milieu ionisé n'est plus en équilibre thermodynamique, la température des électrons primaires T_e très énergétiques (> 15 eV) est très élevée par rapport à la température des espèces neutres T_n et des ions T_i . Les plasmas froids sont dits hors équilibre thermodynamique (contrairement aux plasmas chauds qui se trouvent en équilibre thermodynamique), c'est-à-dire que $T_e \gg T_n \approx T_i$.

🚧 Régime et rendement de pulvérisation [25, 26]

Il existe une énergie de seuil au-dessous de laquelle la pulvérisation ne se produit pas, même si le flux de bombardement est élevé. Cette énergie dépend du rapport entre la masse des atomes de la cible et celle de l'ion incident, de l'énergie de liaison de l'atome au sein du matériau (qui est l'énergie minimum nécessaire pour déplacer un atome de la cible) et du potentiel de surface qui va contrôler la probabilité de l'atome de s'extraire hors du matériau. L'énergie minimale des ions incidents provoquant la pulvérisation est souvent reliée à l'énergie de liaison de l'atome de surface de la cible le plus faiblement lié (30 - 40 eV).

Dans la gamme d'énergie incidente comprise entre 40 et 1000 eV, la particule incidente a assez d'énergie pour déloger des dizaines d'atomes en ne mettant en mouvement que peu d'atomes. Cette gamme d'énergie correspond au régime de collision de chocs simples (« Knock-on ») qui ne fait intervenir qu'un nombre restreint d'atomes et qui est en pratique l'énergie utilisée classiquement en pulvérisation. On rencontre ce régime de collision lorsque l'énergie de l'ion incident est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible. La séquence de collision est relativement instable, elle dépend essentiellement des conditions de bombardement et du point d'impact de la particule incidente. Après cette première collision, la particule incidente et l'atome impacté se déplacent dans la matière provoquant le mouvement des atomes environnants. Finalement, ces collisions vont entraîner l'éjection d'un atome à la surface du matériau solide ou très proche de celle-ci. Ainsi, un atome de la surface peut être émis soit directement par l'impact de l'ion incident (« Primary Knock-on ») soit par l'impact d'un atome qui avait été précédemment mis en mouvement par l'ion incident (« Secondary Knock-on »). La transition entre ces deux mécanismes se situe dans la gamme d'énergie comprise entre quelques centaines d'eV à 1000 eV.

La pulvérisation d'un matériau est principalement caractérisée par le rendement de pulvérisation. Ce rapport, entre les atomes pulvérisés et le nombre de particules incidentes d'énergie suffisamment élevée, dépend de la masse de la particule de bombardement ainsi que de son énergie et des caractéristiques de la cible. L'énergie d'impact de l'ion incident est un paramètre important qui contrôlera la quantité d'atomes mis en mouvement proche de la surface et la quantité d'atomes de la cible émis (**Figure 2**).

Dans cette gamme d'énergie optimum, généralement comprise entre 200 et 800 eV, le rendement de pulvérisation augmente pratiquement linéairement avec l'énergie des ions incidents (**Figure 3**). Une augmentation du flux des particules incidentes se traduit également par une augmentation

linéaire du nombre d'atomes pulvérisés. Ainsi, le rendement de pulvérisation expérimental est donc la moyenne provenant d'un grand nombre de collisions de particules incidentes.

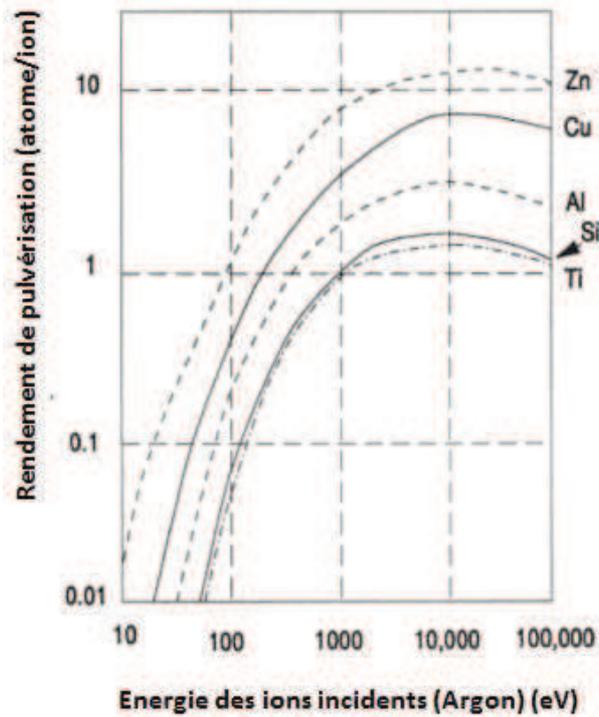


Figure 3 : Rendement de pulvérisation pour différents matériaux en fonction de l'énergie des ions argon

Par ailleurs, le rendement de pulvérisation est sensible à l'angle d'incidence de la particule incidente (**Figure 4**). L'augmentation de cet angle, de l'incidence normale à environ 70° par rapport à la normale (dans le cas de l'argon), peut augmenter considérablement le rendement de pulvérisation (jusqu'à 3 fois) pour la plupart des matériaux. En effet, une plus grande quantité d'énergie sera déposée près de la surface. Ainsi, plus l'angle optimal sera écarté de la normale à la surface, plus l'impact sera important (ion plus lourd et/ou énergie plus grande).

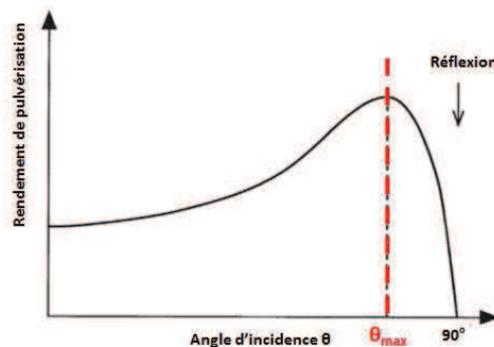


Figure 4 : Rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence de l'ion incident [26]

Les rendements de pulvérisation les plus élevés se produisent pour la meilleure adéquation entre la masse des particules incidentes et celles des atomes du solide. On peut alors avoir une pulvérisation préférentielle de ces atomes qui sera d'autant plus prépondérante pour les faibles énergies et pour les angles d'incidence s'écartant de la normale. Ces pulvérisations préférentielles affectent également, comme nous l'avons déjà mentionné, les atomes présentant les énergies de liaison les plus faibles. Les rendements de pulvérisation, différents pour chaque atome d'une cible complexe, vont conduire à une modification de la composition d'équilibre de la cible. Le rendement de pulvérisation va également être affecté par la densité, la cristallinité, la rugosité de la surface, la porosité et la température de la cible. En effet, lorsque la cible est bombardée, la composition et la morphologie de sa surface vont varier affectant alors le rendement de pulvérisation. Une variation de la concentration de chaque élément est attendue au cours de la pulvérisation, mais ce phénomène est compensé par le fait que la concentration des éléments pulvérisés préférentiellement va diminuer en surface. La probabilité d'émission des atomes de la cible va donc s'éteindre jusqu'à atteindre une composition dite d'équilibre (**Figure 5**). La quantité d'ions incidents requise pour atteindre l'équilibre dépend des rendements de pulvérisation de la cible : plus ils sont faibles et plus la quantité d'ions nécessaire doit être importante. Cependant, bien souvent, certaines des espèces les plus légères et les plus volatiles sont perdues dans le transport entre la cible et le substrat, ou bien la probabilité de réaction avec les espèces plus condensables sur la surface du matériau de dépôt est moindre. Ceci conduit à une perte de stœchiométrie dans la couche mince déposée par rapport à la cible. Cette perte est souvent compensée dans une certaine mesure par un dépôt réactif.

Dans le cas d'une cible présentant des ions d'électronégativité très différente, tels que les oxydes, des ions négatifs peuvent être pulvérisés et fortement accélérés loin de la cathode. Ils vont alors provoquer un bombardement de la couche se déposant sur le substrat pouvant diminuer très fortement la vitesse de croissance du film ou modifier sa composition.

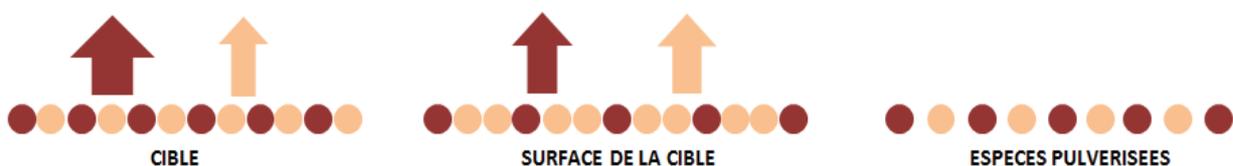


Figure 5 : Modification de la composition de la surface de la cible

Les ions incidents, d'énergie d'environ 1000 eV à environ 50 keV, ont une énergie suffisante pour rompre toutes les liaisons entre les atomes, dans une région sphérique autour du site d'impact. Le régime de cascade de collisions, de 1 keV à quelques dizaines de keV, implique la mise en

mouvement d'une quantité importante d'atomes de la cible sur une région proche de l'impact. Cependant, l'augmentation du rendement de pulvérisation est dans ce cas alors moins prononcée.

Pour des énergies encore supérieures, les rendements de pulvérisation diminuent, car les ions incidents perdent beaucoup de leur énergie loin de la surface de la cible. En effet, la particule incidente peut pénétrer le matériau cible (**Figure 2**) plus profondément pouvant créer des dommages importants en dessous de la surface sur quelques microns, mais il y a alors très peu ou pas de pulvérisation. En outre, la particule incidente est souvent implantée plus profondément au sein de l'échantillon.

Emission des atomes pulvérisés

Les électrons des couches électroniques externes des atomes de la cible sont tout d'abord émis lors du bombardement ionique car ils nécessitent moins d'énergie et permettent d'entretenir le plasma en ionisant les atomes d'argon à leur tour. Cependant, la majeure partie des atomes, molécules et agrégats, provenant des premières couches atomiques de la surface (4 - 6 Å), est neutre. La fragmentation va dépendre de la densité d'énergie par unité de surface. La distribution angulaire d'émission des atomes pulvérisés, dans une gamme d'énergie comprise entre 50 et 1000 keV, reste encore mal connue, bien que, dans la littérature, elle est le plus souvent décrite comme une répartition en cosinus. Cela signifie que la quantité relative de matière pulvérisée à un angle quelconque peut être comparée au produit de la quantité pulvérisée à l'incidence normale et du cosinus de cet angle. En trois dimensions, la répartition globale est souvent représentée comme une sphère qui est la quantité relative émise à un angle particulier centré sur le point d'impact. Cependant en fonction de l'énergie des ions incidents, cette répartition sphérique sera modifiée. Les basses énergies entraînent une émission tassée en sous-cosinus avec plus d'émission pour des angles écartés de la normale dont les ions émis proviennent préférentiellement de la première couche atomique. Au contraire, les ions incidents plus énergétiques déclenchent une émission plus elliptique en sur-cosinus pointant vers la normale à la surface associée à des ions provenant de couche atomique plus profonde.

Si l'ion incident est plus léger que les atomes de la cible, les atomes émis vont plutôt piquer sur la normale à la surface. Par contre, si les masses sont comparables, les atomes seront émis dans la direction opposée au faisceau d'ions incidents. Enfin, si l'ion incident est plus lourd, l'ion et l'atome seront projetés vers l'avant et plusieurs collisions seront nécessaires pour émettre un atome, avec une émission plutôt selon la normale à la surface.

Les pulvérisations préférentielles vont également jouer un rôle avec un possible enrichissement en extrême surface de l'un des éléments provoquant alors une émission de celui-ci en sous-cosinus contrairement aux autres qui peuvent présenter une émission plutôt en sur-cosinus.

✚ Transport des atomes pulvérisés vers le substrat

Les particules pulvérisées doivent alors traverser le plasma pour atteindre le substrat. Ces particules peuvent alors modifier leur énergie cinétique et leur vitesse à cause des collisions avec les atomes du gaz. Ainsi, il résulte de ces collisions une thermalisation des atomes pulvérisés en même temps qu'une augmentation de la température moyenne du gaz. On utilise alors le libre parcours moyen λ_{pm} , c'est à dire la distance entre deux collisions, pour exprimer la probabilité de collision (**Equation 1**).

$$\lambda_{pm}^{-1} = 8,34 \cdot 10^{14} p_g \frac{(\sigma_a + \sigma_g)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{M_a}{M_g}} \quad \text{Equation 1}$$

avec p_g la pression du gaz (en Pa), σ_a le diamètre atomique (en cm) de l'atome pulvérisé de masse M_a et σ_g le diamètre atomique (en cm) de l'atome de masse M_g du gaz. On note alors que la probabilité de collision augmente logiquement avec la pression du gaz. De plus, il est également influencé par la distance d entre la cible et le substrat. Ainsi, on utilise le produit $d \times p_g$ pour définir le dépôt et le transport des particules pulvérisées jusqu'au substrat.

- Si $\lambda_{pm} > d$, les particules pulvérisées ne subissent en moyenne pas de collision atteignant le substrat en gardant leur énergie cinétique et leur direction initiale après pulvérisation. On qualifie ce régime de balistique. C'est un régime directif où le produit $d \times p_g$ est faible ($< 5 \text{ Pa.cm}$). Le matériau déposé sera dense.

- Si $\lambda_{pm} < d$, les particules pulvérisées subissent des collisions avec les atomes neutres du gaz. Après environ 10 collisions, les particules sont thermalisées, leur énergie est comparable à l'énergie thermique des atomes du gaz ($\approx 0,04 \text{ eV}$), et elles perdent leur direction initiale. Ce régime de dépôt est appelé régime thermalisé. C'est un régime diffusif où $d \times p_g$ est élevé, supérieur à 35 Pa.cm . Le matériau déposé aura tendance à être poreux.

La thermalisation des particules pulvérisées, influencée par la pression du gaz, contrôle ainsi la tension du film : si la pression est faible, le film déposé peut avoir une contrainte de compression élevé alors que si la pression est plus élevée, film peut présenter une contrainte de traction.

1.2.2. Les couches minces

Croissance des couches

La réalisation d'une couche mince s'effectue suivant une combinaison de deux processus de nucléation et de croissance que l'on peut décomposer en plusieurs étapes :

- Formation d'amas : les atomes incidents transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat devenant ainsi des adatoms faiblement liés. Les adatoms diffusent alors sur la surface jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation ou piégés sur d'autres espèces adsorbées formant ainsi des amas ou clusters.
- Nucléation : ces amas, aussi appelés îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Cependant, lorsque les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. En atteignant une certaine taille, les îlots deviennent alors thermodynamiquement stables, on dit que le seuil de nucléation est atteint.
- Saturation : les îlots continuent de croître en nombre et en taille jusqu'à atteindre une densité de nucléation, c'est la saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement à la surface du substrat par impact des espèces incidentes sur les îlots. Généralement, la vitesse de croissance latérale est plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.
- Coalescence : les îlots s'agglomèrent entre eux réduisant ainsi la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées par exemple en augmentant la température du substrat. Selon les paramètres de dépôt utilisés, on observe la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots. Les îlots continuent alors à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre eux. Ainsi, la structure de la couche passe du type discontinu à un type plus ou moins dense selon les paramètres de dépôt utilisés.

On peut donc résumer le processus de croissance par une suite de nucléations, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots de plus en plus grands et enfin la formation d'une couche continue par remplissage des espaces entre les îlots. Selon les paramètres de dépôt, les étapes de la nucléation peuvent être décrites suivant trois mécanismes (**Figure 6**):

- Frank-Van der Merwe : la croissance de type 2D, couche par couche, elle se produit lorsque les énergies de liaisons entre les atomes de la couche sont égales ou inférieures aux liaisons entre ces atomes et ceux du substrat.
- Volmer-Weber : c'est une croissance de type 3D où de petits groupes d'atomes (clusters) se forment par nucléation sur la surface du substrat. Ces clusters continuent à croître pour former des

îlots qui, en s'étendant, vont former une couche continue. Ce type de croissance se produit lorsque les atomes déposés sont plus solidement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat.

- Stranski-Krastanov : c'est une croissance de type 2D/3D, c'est-à-dire une combinaison du type Frank-van der Merwe et Volmer-Weber. Après formation d'une ou quelques monocouches, la croissance change et passe en croissance de type 3D.

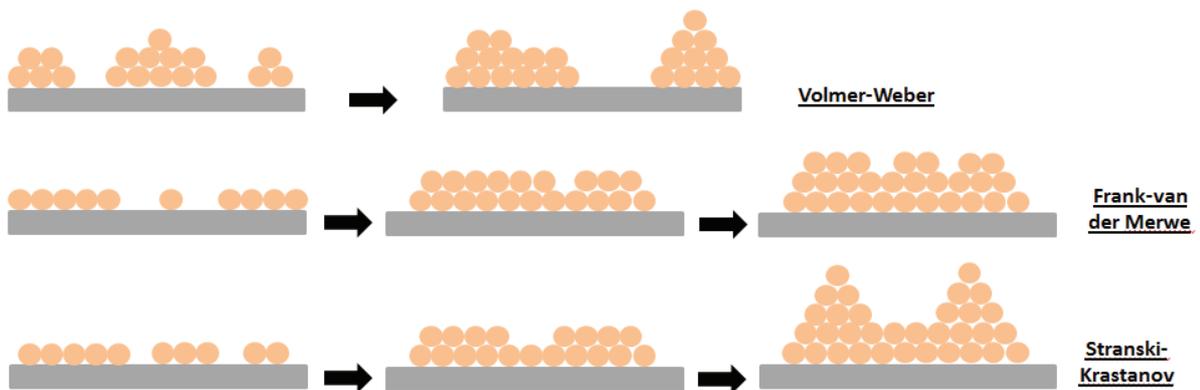


Figure 6 : Modes de croissance des couches minces

✚ La structure des couches minces

La vitesse de dépôt et la température du substrat sont deux paramètres importants qui déterminent la microstructure du film. Le modèle de structure de zone (modèle M-D) a été proposé en 1969 par Movchan et Demchishin [27] qui ont déposé des couches épaisses sur des substrats présentant des gradients de température :

- Zone 1 : cette zone se produit lorsque la diffusion des adatoms est insuffisante pour compenser les effets d'ombrage. On obtient alors une structure colonnaire avec des liaisons à faible densité entre les colonnes. Les colonnes individuelles sont polycristallines et elles présentent généralement des densités de défauts importantes. La dimension des grains est petite et la topographie superficielle est arrondie.
- Zone 2 : cette zone se produit lorsque la diffusion des adatoms domine, ainsi la structure colonnaire présente moins de défauts et des grains plus gros, avec des liaisons entre les colonnes de plus haute densité. La topographie de la surface est ici plus angulaire.
- Zone 3 : cette zone présente des phénomènes de diffusion dans la masse de la couche et également de recristallisation. Le matériau est formé de gros grains avec des liaisons à densité élevée.

En 1975, Thornton a étendu le modèle de la structure de zones en introduisant le paramètre de pression sur un des axes afin de prendre en compte l'effet de la pression sur les caractéristiques de la

microstructure de films déposés par pulvérisation cathodique [28] (**Figure 7**). Bien que pour les couches amorphes, nous nous situons dans une zone très réduite du modèle de zones, car la température des substrats n'excèdent pas 50°C, nous pouvons, grossièrement, prédire que la morphologie de nos couches se situerait plutôt dans la zone 1.

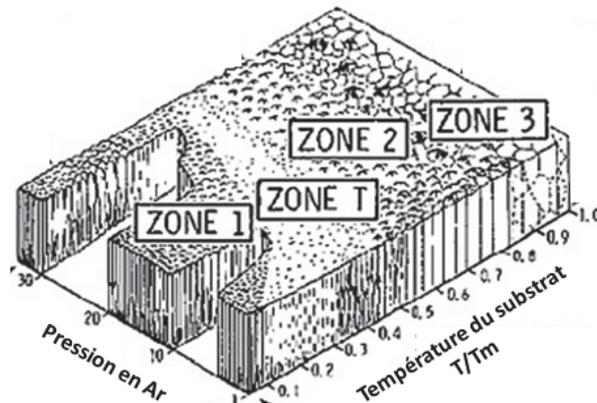


Figure 7 : Modèle de la structure de zones présentant l'influence de la température et de la pression sur la structure des films déposés par pulvérisation cathodique

1.2.3. Systèmes de pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation cathodique a été observé pour la première fois en 1852 par W.R. Grove avec l'établissement d'une décharge électrique sous pression réduite de gaz inerte formant ainsi, à la surface d'une anode, une fine couche du métal constituant la cathode. Depuis cette première expérience, de nombreux progrès ont été réalisés, aussi bien au niveau de la compréhension du phénomène que des avancées technologiques, faisant de la pulvérisation cathodique une technologie très employée dans différents domaines d'applications tels que les nanosciences, les traitements de surface (métallurgie, automobile...), l'optique et depuis les années 70 dans l'industrie de la microélectronique. Ainsi, afin de répondre aux exigences de ces applications technologiques dans l'industrie, différents systèmes de pulvérisation sont utilisés : DC, RF, magnétron, pulvérisation à faisceau ionique, la pulvérisation magnétron pulsée haute puissance (HiPIMS, High Power Impulse Magnetron Sputtering) [29], la pulvérisation par faisceau d'ions (la vapeur du matériau à déposer est générée par interaction entre la cible et une source d'ions possédant une importante énergie cinétique, la particularité de cette technique de dépôt est que les ions ne sont pas générés à partir ou autour de la cible mais au sein d'un canon à ions, il est alors possible de générer des ions plus énergétique qu'en pulvérisation cathodique par exemple) ou bien encore la technologie HiTUS (High Target Utilisation Sputtering) où le plasma est généré, à distance, en dehors de l'enceinte principale, ce qui permet notamment une utilisation plus optimale de la cible

et une meilleure vitesse de dépôt. Le dépôt par pulvérisation n'a commencé à être largement utilisé dans l'industrie qu'à l'avènement de sources reproductibles, stables et l'apparition de divers types de pulvérisation magnétron. La pulvérisation magnétron planaire, qui utilise un champ magnétique pour confiner le mouvement des électrons secondaires à proximité de la surface de la cible plane, est actuellement la configuration de pulvérisation la plus largement utilisée en production.

Le développement de technologies de vide poussé, la conception de systèmes de pulvérisation variés, cela combiné à des microtechniques analytiques hautement sensibles, ont favorisé le développement de la pulvérisation pour obtenir des films minces de haute qualité avec une contamination réduite. Selon les conditions employées (pulvérisation réactive, pulvérisation avec bias, co-pulvérisation...) ou les configurations choisies (pulvérisation par faisceau d'ions, pulvérisation DC, pulvérisation RF, pulvérisation magnétron, pulvérisation pulsée haute puissance (HIPPMs)...), les conditions de nucléation et de cinétique de croissance des films minces vont différer très sensiblement, ainsi la méthode de pulvérisation employée sera sélectionnée suivant les caractéristiques des matériaux cibles et les propriétés des films désirés.

Pulvérisation cathodique DC

La pulvérisation cathodique DC (**Figure 8**) reste le dispositif le plus simple et le plus utilisé. Typiquement, il est constitué d'une paire d'électrodes : une cathode et une anode. La surface de la cathode est recouverte du matériau à déposer (la cible) et refroidit par courant d'eau. Les substrats sont eux placés au niveau de l'anode. Une décharge électrique générant un plasma est initiée, à basse pression, en appliquant une tension DC entre les deux électrodes. Le courant de décharge est transporté vers la cathode principalement par des ions positifs Ar^+ provenant du plasma et vers l'anode par des électrons venant également du plasma. Pour que la décharge électrique soit maintenue, il faut donc suffisamment d'ions positifs et d'électrons dans le plasma. La différence de mobilité entre les ions et les électrons du plasma fait que la majorité de la tension appliquée se situe dans la gaine de la cathode (espace autour de la cathode). Les ions Ar^+ formés dans le plasma sont accélérés par le champ électrique de la gaine de la cathode et viennent bombarder la surface de la cible éjectant des atomes superficiels et des électrons secondaires du matériau. En effet, les particules éjectées en pulvérisation sont essentiellement des atomes neutres dans l'état fondamental, même si des ions et des amas d'atomes ont également été signalés dans le flux émis [30]. Les électrons secondaires sont à leur tour accélérés par le potentiel de la gaine et pénètrent dans le plasma où ils entrent en collision avec des atomes du plasma, les ionisent, entretenant ainsi le plasma. Les atomes superficiels de la cible sont projetés dans l'enceinte, se dirigent à grande vitesse vers le substrat où ils vont se déposer formant ainsi la couche mince.

La pulvérisation cathodique DC présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, cependant l'inconvénient majeur est son rendement peu satisfaisant même en travaillant à pression élevée. De plus, cette méthode de dépôt ne peut être utilisée dans le cas de matériau isolant car les ions positifs s'accumuleraient à la surface de la cible ce qui arrêterait très rapidement le plasma. Le maintien d'un plasma nécessite un état d'équilibre entre la densité des ions et celles des électrons.

✚ Pulvérisation cathodique RF

L'utilisation d'une tension alternative (**Figure 8**) à une radiofréquence fixée généralement à 13,56 MHz permet de neutraliser les charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'une cible isolante. A cette fréquence, les ions sont pratiquement insensibles au champ RF, les électrons eux oscillent dans ce champ. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant une alternance positive est supérieur au nombre d'ions qui arrivent pendant l'alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge statique négative sur la cible créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'autopolarisation. Ce champ continu permet d'accélérer les ions Argon formés dans le plasma qui acquièrent une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible. De plus, le mouvement des électrons accru dans un tel champ RF augmente la probabilité d'une collision ionisante pour un électron secondaire donné. Il en résulte une augmentation de la densité du plasma par rapport à une diode à courant continu entraînant un procédé de pulvérisation cathodique relativement rapide.

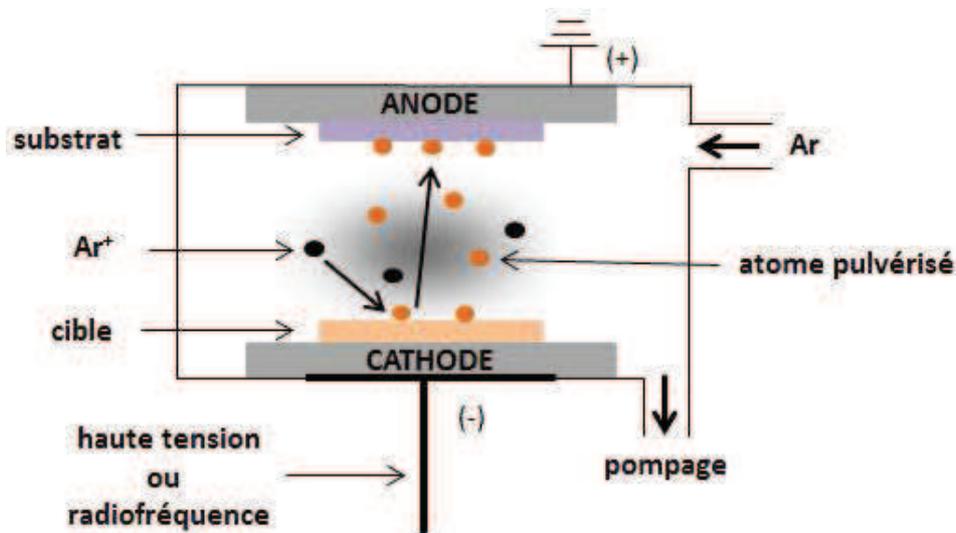


Figure 8 : Schéma de principe de dispositifs de pulvérisation DC et RF

Le système de diode RF nécessite un circuit d'adaptation d'impédance constitué de capacités variables et d'une inductance. Ce circuit permet de transférer au maximum la puissance à la cible en minimisant la puissance réfléchie. L'utilisation de systèmes diodes RF peut conduire à un

bombardement intense de la couche en croissance, dû aux électrons secondaires très énergétiques, conduisant alors à de faibles vitesses de dépôt.

La pulvérisation cathodique RF peut donc être utilisée pour pulvériser des matériaux électriquement isolants, bien que le rendement de pulvérisation reste faible. Un inconvénient majeur de la pulvérisation de cibles diélectriques, est que la plupart des matériaux électriquement isolants ont une conductivité thermique faible, des coefficients de dilatation thermique élevés et ils sont généralement des matériaux fragiles. Des gradients thermiques importants peuvent être générés entre la cible en contact avec la cathode refroidie par circulation d'eau et la surface bombardée, la cible se fracture alors si une densité de puissance élevée est appliquée.

Effet magnétron

L'effet magnétron (**Figure 9**) peut se définir comme un dispositif dans lequel des champs magnétiques sont utilisés pour former des pièges à électrons. Le dispositif magnétron est constitué d'aimants concentriques de polarités inverses situés sous la cathode. Un champ magnétique est concentré au voisinage de la cible et orienté de manière à ce que les lignes de champ soient parallèles à la surface bombardée par les ions. Les électrons secondaires émis sous l'effet de l'impact des ions incidents sont piégés devant la cible ce qui augmente leur probabilité de rencontrer un ion argon. Un plasma dense peut être formé à proximité de la cathode à basse pression de telle sorte que les ions peuvent être accélérés à partir du plasma vers la cathode sans perte d'énergie due aux collisions. On observe alors une augmentation de la vitesse de dépôt et une diminution du bombardement électronique de la couche en croissance tout en diminuant la puissance appliquée sur la cible. Un inconvénient de la configuration à magnétron planaire est que le plasma est non uniforme sur la surface de la cible. Par conséquent, la variation d'épaisseur du dépôt sur le substrat est fonction de la position du substrat par rapport à la cible. La non-uniformité du plasma signifie également que l'usure de la cible est non uniforme, parfois avec seulement 10 à 30 % du matériau de la cible qui peut être utilisé (**Figure 10**). Des conceptions différentes des aimants et de la cathode peuvent permettre de diminuer ce problème.

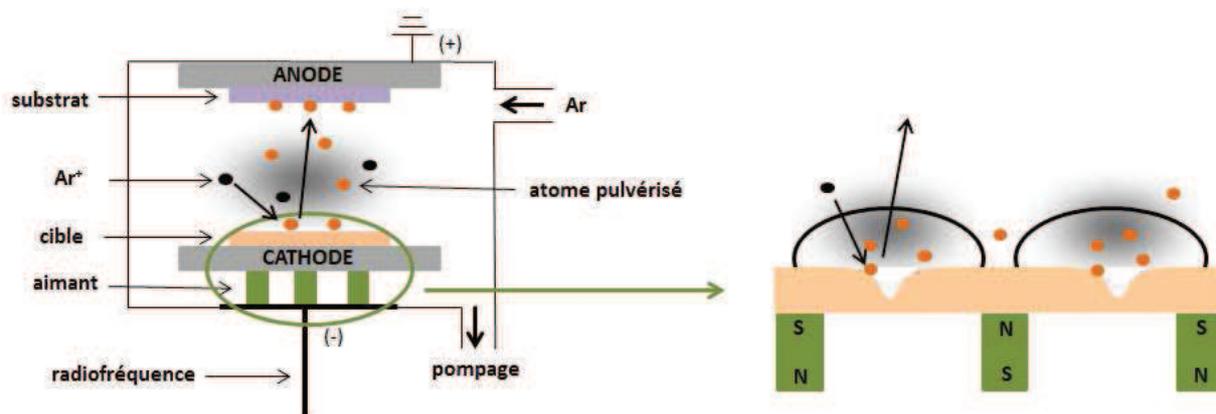


Figure 9 : Schéma de principe du dispositif de pulvérisation RF magnétron



Figure 10 : Photographie d'une cible de verre de chalcogénure 2S1G-Se-2 après plusieurs heures de dépôt

1.3 Dépôt de couches minces Ge-Sb-Se

Pour ces travaux, l'élaboration des couches minces à base de verres de chalcogénures Ge-Sb-Se a été réalisée en utilisant la pulvérisation cathodique RF magnétron. En effet, le caractère isolant de nos matériaux nous impose de travailler en radiofréquence. De plus, cette technique, associée à l'effet magnétron, nous permet de réaliser des dépôts de couches minces avec des vitesses raisonnables. Enfin la pulvérisation cathodique RF magnétron permet d'obtenir des couches avec de bonnes qualités optiques et morphologiques tout en conservant la stœchiométrie.

1.3.1. Appareillages

Le laboratoire Verres et Céramiques de Rennes possède deux bâtis de pulvérisation cathodique RF magnétron développé pour le dépôt de couches minces chalcogénures. Le premier bâti de pulvérisation (**Figure 11 a**) a été développé en interne avec l'aide de la société Plassys, il est équipé de deux cathodes magnétron et l'enceinte dispose de deux porte-cibles de diamètre 2 pouces permettant de réaliser des dépôts multicouches et un porte-substrat rotatif pouvant contenir quatre substrats de différentes dimensions (jusqu'à 2"). Le laboratoire dispose également d'un deuxième

appareillage de pulvérisation cathodique RF magnétron (société Plassys) piloté par ordinateur permettant de réaliser des dépôts de couches minces par co-pulvérisation. L'enceinte dispose de trois cathodes permettant de réaliser des dépôts en utilisant trois cibles simultanément. Les propriétés du plasma, densité ionique et électronique ainsi que la température, ne sont pas surveillées sur ces deux bâtis (**Figure 11 b**).

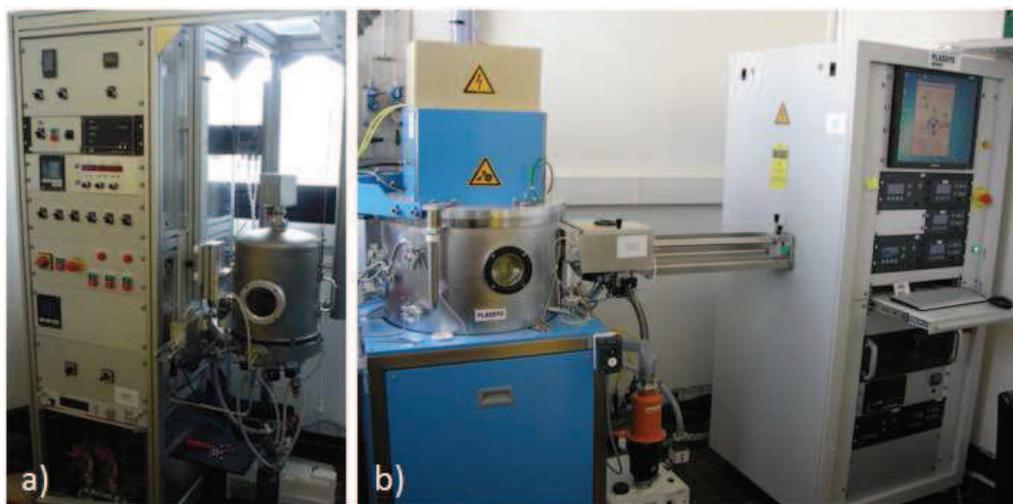


Figure 11 : Bâtis de pulvérisation (a) et co-pulvérisation (b) cathodique RF magnétron du laboratoire Verres et Céramiques de Rennes

1.3.2. Cibles de verre Ge-Sb-Se

Les cibles de verres 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 ont été synthétisés suivant la méthode de fusion-trempe décrite dans le **Chapitre 2**. Les cibles sont découpées à l'aide d'une scie à fil et polies sur des disques abrasifs afin d'obtenir des échantillons de diamètre 2 pouces et d'épaisseur 3,5 mm (**Figure 12**). Elles sont ensuite installées sur la cathode du bâti de pulvérisation RF magnétron.



Figure 12 : Cible de verre de chalcogénure 2S1G-Se-2

1.3.3. Préparation des substrats

Les dépôts de couches minces ont été réalisés en utilisant différents substrats : BK7, SiO₂, CaF₂, Ge et Si. Les substrats ont été préalablement nettoyés en vue de réaliser les dépôts de couches minces. Les

traitements de nettoyage réalisés sur les substrats diffèrent suivant la nature du substrat. Les surfaces des substrats silicium sont fortement réactives car elle présente une grande affinité chimique. L'étape de nettoyage est donc déterminante pour la qualité des couches minces. Le procédé de nettoyage RCA, développé par les laboratoires de la « Radio Company of America », a été utilisé pour le nettoyage des substrats Si. Développé par Kern et Puotinen [31] en 1960, le procédé RCA est le plus couramment employé, il se décompose en trois étapes : une oxydation en milieu basique, une oxydation en milieu acide et une désoxydation. Les autres substrats (BK7, SiO₂, CaF₂, Ge) subissent un traitement de nettoyage différent. Ils sont plongés dans l'isopropanol sous ultrasons pendant quelques minutes puis séchés thermiquement.

1.3.4. Paramètres de dépôt

Nous avons pu voir dans les paragraphes précédents, que plusieurs paramètres sont susceptibles d'avoir une influence plus ou moins importante sur le dépôt de couches minces, comme par exemple la distance entre la cible et le substrat, la température du substrat (qui dans notre cas n'est pas chauffé), la nature et la pression du gaz utilisé ou bien encore la puissance RF appliquée. Dans le cas de l'étude de dépôt de couches minces Ge-Sb-Se, les dépôts ont été réalisés en présence d'un gaz neutre, l'argon. La pression en argon sera un des paramètres étudiés, en effet, nous avons pu voir que la pression du gaz avait une influence sur la thermalisation des espèces pulvérisée et par conséquent sur la tension de la couche mince. On s'attend plutôt à une contrainte de compression pour une pression en argon faible et contrainte de traction pour une pression en argon élevée, ce qui est également observée en variant la température du substrat : pour une température élevée, la mobilité est plus forte et les films présentent plutôt une contrainte de compression contrairement aux températures peu élevées. Les films déposés à température ambiante et une faible pression devraient donc compenser ces effets ce que nous avons pu constater sur nos films présentant relativement peu de contraintes. Des mesures plus quantitatives des propriétés mécaniques des films sélénieux sont en cours. La distance entre la cible et le substrat, influençant également le libre parcours moyen des atomes et molécules éjectés, sera ici fixée à 5 cm nous permettant ainsi d'obtenir des couches relativement épaisses nécessaires pour atteindre nos objectifs applicatifs (jusqu'à quelques μm). Enfin, l'influence de la puissance RF sera également explorée, en effet une puissance RF trop élevée entraîne une accumulation de charges trop importante à la surface de la cible de chalcogénure 2S1G-Se, ce qui risque de la briser, une puissance RF trop faible, quant à elle, entraîne une diminution de la vitesse de dépôt importante.

Afin de déterminer le rôle et l'importance de chacun de ces paramètres de dépôt, un plan d'expériences a été réalisé sur les couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6.

2. Plan d'expériences

2.1. Principe du plan d'expériences

Les plans d'expériences [32] sont utilisés afin d'organiser au mieux les essais d'une recherche scientifique. L'objectif est de choisir les essais significatifs à réaliser pour déterminer la relation existante entre la variation des caractéristiques mesurées et la variation des paramètres expérimentaux. Pour cela, le plan d'expériences utilise une fonction mathématique f reliant les variables d'entrée et une grandeur d'intérêt (**Figure 13**) : $y = f(x_i)$.

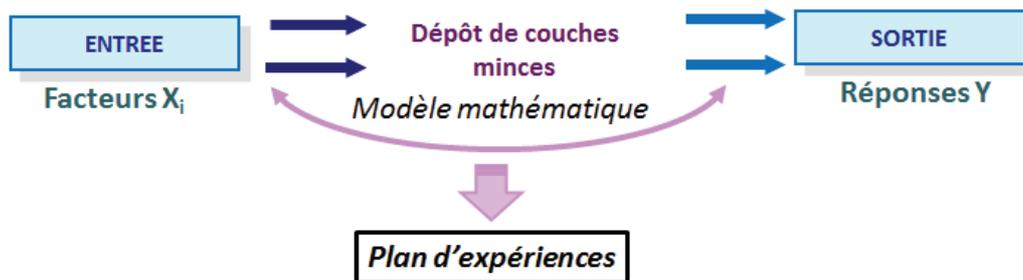


Figure 13 : Schéma de principe du plan d'expériences

La grandeur d'intérêt, généralement notée y , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier cette réponse sont appelées facteurs, notés x . On parle donc de facteurs qui influent sur la réponse. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelé niveau. Les niveaux des facteurs x_i peuvent alors être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental. On sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser l'étude, cette zone particulière est le domaine d'étude. Afin d'avoir une représentation commune de tous les facteurs du plan d'expériences, on limite les variations entre deux bornes en notant (-1) le niveau le plus bas et (+1) le niveau le plus haut.

Le choix du nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à réaliser le minimum d'expériences tout en réduisant l'influence de l'erreur expérimentale sur les modélisations mathématiques. On choisit alors une fonction mathématique, ou loi d'évolution, qui relie la réponse aux facteurs, le plan d'expérience optimal

permet d'estimer au mieux les coefficients de cette fonction. La loi d'évolution a pour formulation la plus générale :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad \text{Equation 2}$$

Cette fonction étant trop générale, on utilise un développement limité de Taylor-Mac Laurin, c'est-à-dire une approximation. La loi d'évolution prend alors la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = (a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots) + \Delta + \varepsilon \quad \text{Equation 3}$$

où :

- y est la grandeur d'intérêt ou réponse,
- x_i, x_j représente un niveau des facteurs i et j
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du polynôme,
- Δ le manque d'ajustement, le modèle réel est probablement différent du modèle choisi,
- ε l'erreur expérimentale.

Ce modèle est appelé le modèle à priori ou modèle postulé valable dans le domaine d'étude.

La méthodologie à suivre lors de l'élaboration du plan d'expériences est donc la suivante :

- lister les facteurs pouvant influencer sur la réponse,
- sélectionner les facteurs les plus influents et fixer les niveaux des facteurs qui ne seront pas étudiés,
- définir le domaine de chaque facteur,
- définir leurs contraintes, c'est-à-dire les expériences possibles et impossibles,
- définir les niveaux les plus intéressants,
- construire une grille de toutes les combinaisons possibles entre les facteurs, ce sont les points candidats,
- un logiciel sélectionne les essais, c'est-à-dire les points expérimentaux les plus utiles.

2.2. Application au dépôt de couches minces

Le plan d'expériences appliqué au dépôt de couches minces propose de quantifier les rapports entre les différentes caractéristiques des couches minces et les grandeurs d'intérêt, tout en minimisant le nombre d'expériences. L'objectif est de choisir les essais significatifs parmi toutes les combinaisons proposées afin de déterminer les possibles interactions entre les paramètres de dépôt et les caractéristiques des couches minces [33]. On cherche donc à identifier le ou les paramètres les plus

influent sur le dépôt de couches minces sélénieuses de compositions préalablement choisies pour l'élaboration du guide d'onde : 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 (**Chapitre 2**).

2.2.1. Domaine expérimental

Le domaine expérimental est présenté dans le **Tableau 1**. Il indique les différents facteurs, leur domaine d'intérêt, le nombre de niveaux qu'ils peuvent prendre ainsi que la valeur de ces niveaux pour chacune des deux compositions 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6.

Après une étude préliminaire, nous avons sélectionné trois facteurs comme étant les facteurs les plus influents sur le dépôt de couches minces sélénieuses : la pression en Argon (en mbar), la puissance appliquée (en W) et le temps de dépôt (en min). D'autres facteurs, tels que la distance entre la cible et le substrat, la position hors-axe du substrat, la vitesse de rotation des substrats ainsi que leur nature seront fixés tout au long de ces expériences.

Les couches minces de chalcogénures ont ainsi été déposées sur des substrats silicium par pulvérisation cathodique RF magnétron. Les dépôts ont été effectués avec des pressions en Ar comprises entre 5.10^{-3} et 5.10^{-2} mbar, qui est une gamme de pression standard pour un système de pulvérisation. Les bornes de la tension appliquée ont été choisies en tenant compte de la nature des cibles diélectriques et du rendement de pulvérisation moyen relativement élevé que nous visons. En effet, la cible de composition $Ge_{12,5}Sb_{25}Se_{62,5}$ (2S1G-Se-6) étant plus fragile, les bornes d'intérêt de la puissance diffèrent de celles de la cible de composition $Ge_{28,1}Sb_{6,3}Se_{65,6}$ (2S1G-Se-2), ainsi les puissances appliquées varient entre 10 W et 25 W pour 2S1G-Se-2 et entre 10 W et 20 W pour 2S1G-Se-6. Enfin, les temps de dépôt sont compris entre 30 et 160 minutes, permettant ainsi d'obtenir des couches minces d'épaisseurs suffisantes pour être caractérisées.

Tableau 1 : Domaine expérimental du plan d'expériences

Facteurs		Domaine d'intérêt	Nombre de niveaux	Niveaux
X ₁	Puissance appliquée (W)			
	2S1G-Se-2	10 → 25	7	10, 12, 15, 17, 20, 22, 25
	2S1G-Se-6	10 → 20	7	10, 12, 13, 15, 16, 18, 20
X ₂	Pression Ar (mbar)	$5.10^{-3} \rightarrow 5.10^{-2}$	5	5.10^{-2} , $2.8.10^{-2}$, $1.6.10^{-2}$, $8,9.10^{-3}$, 5.10^{-3}
X ₃	Temps de dépôt (min)	30 → 160	3	30, 95, 160

2.2.2. Modèle mathématique

La méthode des surfaces de réponse (RSM, Response Surface Methodology) est proposée pour évaluer l'influence des facteurs et optimiser les paramètres de dépôt de couches minces. Dans cette méthode RSM, un modèle mathématique empirique est postulé pour, dans un premier temps, exprimer la réponse en fonction des paramètres étudiés, puis pour prédire les réponses dans tout le domaine d'intérêt.

La fonction mathématique utilisée ici est un polynôme de degré 2 de la forme :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 \quad \text{Equation 4}$$

avec y la réponse, x_1, x_2, x_3 les niveaux des facteurs 1, 2 et 3 (la puissance appliquée, la pression en Ar et le temps de dépôt) et a_i les coefficients du modèle mathématique postulé.

Afin d'estimer au mieux les valeurs des coefficients du modèle mathématique, le plan de Doehlert [34] est utilisé. Ce plan consiste à réaliser 13 expériences distinctes dont le point central est répété 4 fois afin d'évaluer la reproductibilité et de calculer l'erreur expérimentale, soit un total de 16 expériences pour chacune des deux compositions. Le plan de Doehlert est considéré comme un plan asymétrique car il attribue un nombre de niveaux différent à chaque facteur, respectivement 7, 5 et 3 niveaux pour les facteurs X_1 (puissance appliquée), X_2 (pression en Ar) et X_3 (temps de dépôt) (**Tableau 1**).

2.2.3. Matrice d'expériences

La matrice optimale, présentant les points expérimentaux les plus utiles, est générée par le logiciel NEMRODW [35]. Le **Tableau 2** présente la matrice d'expériences générée par le logiciel pour chacune des deux compositions 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6. Elle se compose de 16 expériences où les n°13 à 16 correspondent à la répétition du point central.

Tableau 2: Matrices d'expériences des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6

N° expérience	Puissance appliquée (W)		Pression Ar (mbar)	Temps de dépôt (min)
	2S1G-Se-2	2S1G-Se-6		
1	17	15	5.10^{-2}	95
2	17	15	5.10^{-3}	95
3	25	20	$2,8.10^{-2}$	95
4	10	10	$8,9.10^{-3}$	95
5	10	10	$2,8.10^{-2}$	95
6	25	20	$8,9.10^{-3}$	95
7	20	16	$2,8.10^{-2}$	160
8	15	13	$8,9.10^{-3}$	30
9	15	13	$2,8.10^{-2}$	30
10	22	18	$1,6.10^{-2}$	30
11	20	16	$8,9.10^{-3}$	160
12	12	12	$1,6.10^{-2}$	160
13	17	15	$1,6.10^{-2}$	95
14	17	15	$1,6.10^{-2}$	95
15	17	15	$1,6.10^{-2}$	95
16	17	15	$1,6.10^{-2}$	95

2.2.4. Réponses

Les réponses y ont été sélectionnées pour leur intérêt dans la fabrication des guides d'onde optiques. Dans un premier temps, l'influence des conditions expérimentales sur la composition des couches minces doit être identifiée, en effet, la composition chimique peut avoir, outre une influence sur les indices de réfraction et le band-gap optique, une influence sur la mouillabilité de la surface du guide d'onde. Un comportement apolaire et hydrophobe peut favoriser la détection des molécules polluantes.

Nous nous intéresserons également aux propriétés optiques des couches minces, qui doivent être parfaitement caractérisées et contrôlées lors de l'élaboration du guide d'onde. L'étude de l'indice de réfraction dans le domaine du moyen infrarouge est particulièrement intéressante car il correspond au domaine d'absorption des molécules polluantes. Enfin, les pertes optiques du guide d'onde vont dépendre de la rugosité de surface et de l'homogénéité de la couche mince.

Ainsi, nous étudierons, pour chacune des couches minces du plan d'expériences, la composition chimique, les indices de réfraction NIR (1,55 μm) et MIR (6,3 μm et 7,8 μm), l'énergie de la bande interdite band-gap, la vitesse de dépôt et la rugosité de surface.

 Composition chimique

Elle a été étudiée par microanalyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy, JSM 6400-Oxford Link INCA). Afin d'évaluer au mieux l'influence de la pression de dépôt, de la puissance et du temps de dépôt, nous étudierons la différence de composition entre les couches minces et les cibles ΔGe , ΔSb et ΔSe telles que :

$$\Delta Ge, \Delta Sb, \Delta Se = \%(Ge, Sb, Se)_{couche\ mince} - \%(Ge, Sb, Se)_{cible} \quad \text{Equation 5}$$

Les cibles de verre 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 ont également été étudiées par microanalyse EDS (plateforme Scanmat-CMEBA), leurs compositions chimiques sont en accord avec les compositions théoriques ($Ge_{28,1}Sb_{6,3}Se_{65,6}$ et $Ge_{12,5}Sb_{25}Se_{62,5}$) et dans l'incertitude de mesure de l'appareillage ($\pm 1\%$). Les compositions chimiques des cibles 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 sont respectivement $Ge_{28,8}Sb_{5,8}Se_{65,4}$ et $Ge_{12,6}Sb_{24,5}Se_{62,9}$.

 Indices de réfraction NIR et MIR

Ils sont obtenus par ellipsométrie en utilisant deux ellipsomètres VASE (Variable Angle Spectroscopy Ellipsometer) (J.A. Woollam CO., Inc., Lincoln, Ne, USA) [36] en collaboration avec Petr Nĕmec de l'Université de Pardubice (UPCE) (formation doctorale en mobilité internationale proposée par l'IFREMER pour 2 mois à l'UPCE): un ellipsomètre avec analyseur rotationnel (RAE) fonctionnant dans le domaine UV-Vis-NIR (300 - 2300 nm) et un ellipsomètre avec compensateur rotationnel (RCE) fonctionnant dans le domaine du MIR ($\approx 1,7\ \mu m - 30\ \mu m$). Les mesures ont été réalisées en utilisant des angles d'incidences de 65° , 70° et 75° , une résolution de 20, 10 et $5\ cm^{-1}$ pour l'ellipsomètre UV-Vis-NIR et de 2, 8 et $16\ cm^{-1}$ pour l'ellipsomètre MIR. Les résolutions ont été choisies en fonction de l'estimation de l'épaisseur de la couche mince. Enfin, le modèle de Cody-Lorentz [37, 38] a été utilisé pour le traitement des données, en effet ce modèle est l'un des modèles le plus approprié pour la description des propriétés optiques des couches minces de chalcogénure [39].

 Energie de band-gap E_g

Elle a également été déduite des analyses ellipsométriques VASE. Afin de déterminer l'influence de chacun des facteurs, nous avons étudié ΔE_g :

$$\Delta E_g = E_g(couche\ mince) - E_g(cible) \quad \text{Equation 6}$$

Les énergies de band-gap des cibles 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 ont été extraites des données ellipsométriques et sont respectivement de 2,01 eV et 1,62 eV ($\pm 0,01\ eV$).

✚ Vitesse de dépôt

Les vitesses de dépôt des couches minces ont été déduites des épaisseurs obtenues par analyse ellipsométrique VASE UV-Vis-NIR (± 1 nm).

✚ Rugosité de surface

La rugosité de la surface des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 du plan d'expériences a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM, Ntegra Prima, NT-MDT) (mode semi-contact, résolution de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) (**Figure 15**). L'AFM est une technique d'analyse microscopique à champ proche qui permet d'obtenir une image en trois dimensions des échantillons par balayage d'une sonde à la surface. L'AFM permet donc de cartographier les interactions entre une pointe fine et la surface de l'échantillon. Le principe de la mesure repose les différentes interactions qui peuvent exister entre les atomes de la surface de l'échantillon et ceux constituant la pointe : forces de répulsion ionique, force de Van-der-Walls, forces électrostatiques...

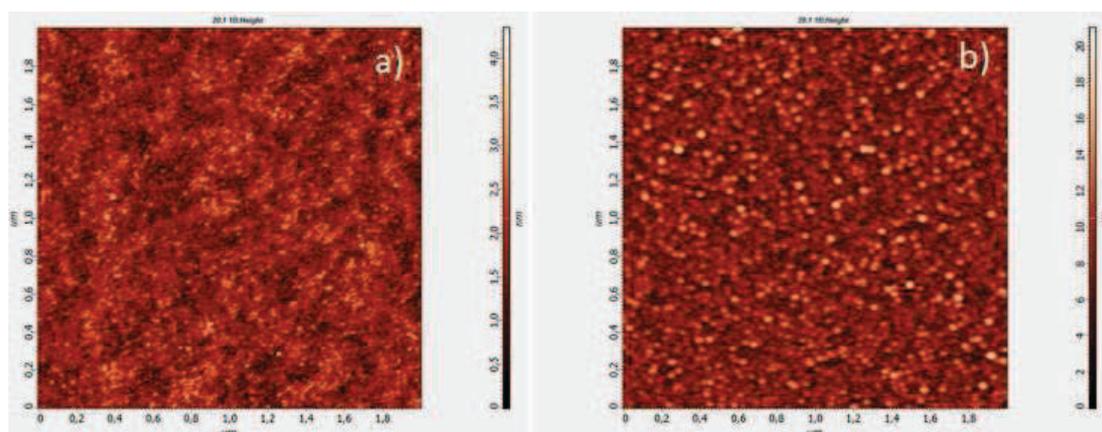


Figure 15 : Images AFM des essais n°11 (a) et n°9 (b) du plan d'expériences des couches minces 2S1G-Se-2

2.3. Analyses des réponses

Le **Tableau 11** et le **Tableau 12** présentent les résultats obtenus pour les différents essais correspondant au plan d'expériences des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6. Les coefficients des modèles mathématiques ont été calculés à partir de ces résultats en utilisant la méthode des moindres carrés avec le logiciel NEMROWD. Après validation des modèles, les représentations graphiques de la surface de réponse du domaine d'intérêt (courbes iso-réponses 2D et 3D) ont été générées pour l'interprétation des résultats. Les courbes isoréponses 2D et 3D permettent d'identifier les facteurs les plus influents ainsi que le domaine de variation de la réponse lorsqu'un

des facteurs est fixé. Une illustration de courbes iso-réponses 2D et 3D est présentée sur la **Figure 15 a** et **Figure 15 b**, respectivement.

Tableau 1 : Résultats expérimentaux des couches minces 2S1G-Se-2 ($\text{Ge}_{28,1}\text{Se}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$)

N°	Composition chimique (% _{at})			Indice de réfraction			Energie de band-gap (eV)	Vitesse de dépôt (nm/min)	Rugosité (nm)
	ΔGe	ΔSb	ΔSe	1,55 μm	6,3 μm	7,8 μm	ΔE		
1	-0,9	-0,1	1,0	2,41	2,38	2,38	-0,13	8	2,72
2	3,5	0,5	-4,0	2,56	2,52	2,52	-0,23	23	0,37
3	0,8	1,4	-2,2	2,48	2,45	2,45	-0,14	25	4,41
4	2,1	-0,4	-1,7	2,53	2,49	2,49	-0,15	9	0,90
5	-1,3	-0,7	2,0	2,44	2,41	2,41	-0,08	5	1,77
6	2,3	0,9	-3,2	2,53	2,49	2,49	-0,15	38	0,96
7	0,3	1,0	-1,3	2,46	2,43	2,43	-0,11	17	6,46
8	0,9	-0,8	-0,1	2,54	2,50	2,50	-0,17	18	0,57
9	-2,5	-1,1	3,6	2,44	2,42	2,42	-0,10	10	2,08
10	0,1	0,2	-0,3	2,50	2,46	2,46	-0,10	25	2,39
11	2,7	0,7	-3,4	2,54	2,50	2,50	-0,15	28	0,44
12	1,5	0,4	-1,9	2,50	2,47	2,47	-0,13	10	2,78
13	1,7	0,6	-2,3	2,50	2,47	2,47	-0,14	18	1,39
14	1,9	0,5	-2,4	2,50	2,47	2,47	-0,13	19	2,59
15	1,2	0,6	-1,8	2,51	2,47	2,47	-0,15	18	2,33
16	1,4	0,6	-2,0	2,50	2,47	2,47	-0,12	18	2,72

Tableau 2 : Résultats expérimentaux des couches minces 2S1G-Se-6 ($\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$)

N°	Composition chimique (% _{at})			Indice de réfraction			Energie de band-gap (eV)	Vitesse de dépôt (nm/min)	Rugosité (nm)
	ΔGe	ΔSb	ΔSe	1,55 μm	6,3 μm	7,8 μm	ΔE		
1	0,7	1,1	-1,8	2,83	2,75	2,75	-0,07	10	3,56
2	3,5	1,0	-4,5	2,93	2,86	2,86	-0,15	23	0,95
3	0,7	1,4	-2,1	2,86	2,82	2,80	-0,12	24	5,24
4	3,0	0,2	-3,2	2,87	2,81	2,81	-0,07	11	0,78
5	1,1	1,4	-2,5	2,85	2,79	2,79	0,00	7	6,26
6	2,3	0,7	-3,0	2,89	2,83	2,83	-0,05	33	0,45
7	0,8	1,2	-2,0	2,84	2,79	2,79	-0,14	17	5,32
8	2,9	0,1	-3,0	2,87	2,81	2,81	-0,04	18	0,62
9	1,1	0,6	-1,7	2,86	2,81	2,80	0,03	11	0,75
10	2,0	0,6	-2,6	2,87	2,81	2,81	-0,01	27	0,99
11	2,7	0,4	-3,1	2,89	2,83	2,83	-0,07	25	0,48
12	2,0	0,0	-2,0	2,85	2,80	2,80	0,00	14	1,00
13	1,7	1,2	-2,9	2,87	2,82	2,82	-0,01	20	0,84
14	1,8	0,8	-2,6	2,87	2,81	2,81	0,00	20	0,98
15	1,9	0,6	-2,5	2,87	2,81	2,81	-0,03	20	1,02
16	1,8	1,0	-2,8	2,87	2,82	2,82	-0,02	20	0,82

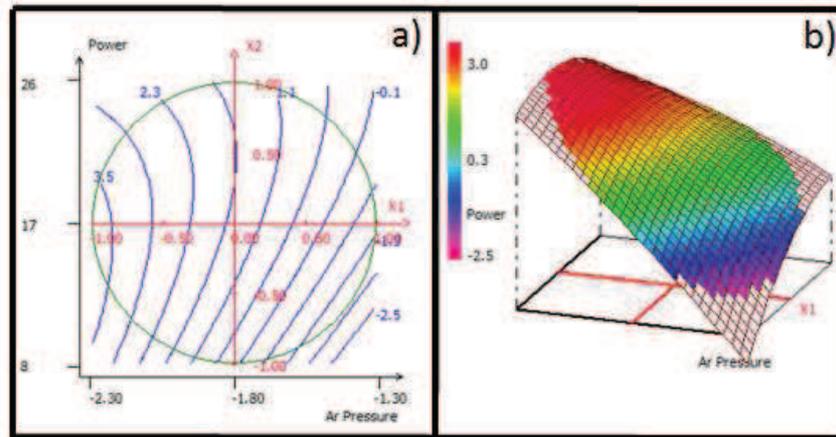


Figure 15 : Exemple de courbes iso-réponses : variation de la réponse $\Delta\%Ge$ des couches minces 2S1G-Se-2 pour un temps de dépôt fixé à 95 min en fonction de la pression d'Ar et de la puissance – Etudes graphiques 2D (a) et 3D (b)

2.3.1. Composition chimique

La **Figure 16** présente la variation de la composition chimique des couches minces 2S1G-Se-2 ($Ge_{28,1}Sb_{6,3}Se_{65,6}$). Globalement, la différence ΔGe (c'est-à-dire la différence de composition entre la couche mince et la cible définie suivant l'**Equation 5**), varie entre -2,5 % et 3,5 %. Les couches peuvent donc présenter un déficit ou un excès en germanium par rapport à la stœchiométrie. Les couches minces présentent majoritairement un excès en germanium, autour de 1,6 % (**Tableau 1**). Néanmoins, certaines conditions expérimentales conduisent à un déficit en germanium : pour un temps de dépôt fixe (95 min) et une pression en Ar élevée, on observe une forte diminution de la réponse ΔGe (**Figure 16 a**). Ces variations continues de ΔGe peuvent être pilotées en faisant varier la pression d'Argon. Ainsi dans le cas d'une pression en Ar relativement élevée et d'une puissance RF moyenne (**Figure 16 b**), les compositions des couches minces 2S1G-Se-2 peuvent atteindre celle de la cible. Dans une moindre mesure, pour un temps de dépôt court et une faible puissance RF, ΔGe tend vers zéro, ce qui signifie également que les compositions de couches minces sont proches de celle de la cible. L'élaboration du guide d'onde requière des couches de quelques μm d'épaisseur, ainsi il est nécessaire de travailler avec des temps de dépôt long et/ou une vitesse de dépôt élevée. Pour une pression en Ar fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar (**Figure 16 c**), on observe la formation d'un plateau de la réponse ΔGe correspondant à un excès en germanium de 2,3 %. Cette pression est donc favorable à un temps de dépôt long puisqu'elle ne devrait pas générer de fluctuation de la concentration en germanium au cours du dépôt.

Dans le cas de la différence de composition ΔSe , la réponse varie entre -4,0 % et 3,6 %, mais les couches minces 2S1G-Se-2 sont majoritairement déficitaires en sélénium (≈ -2 %) (**Tableau 1**).

Néanmoins, pour des temps de dépôt court, des puissances faibles et principalement pour des pressions en Ar élevées, la réponse ΔSe augmente et les couches minces deviennent alors excédentaires en élément chalcogène. Comme dans le cas du taux ΔGe , on observe une homogénéité de la composition en sélénium pour des temps de dépôt long lorsque la pression en argon est fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar : $\Delta Se \approx -3,3$ % (Figure 16 i).

La variation de la réponse ΔSb apparait comme plus faible en valeur absolue en variant entre -1,1 % et 1,4 %. Mais si l'on résonne en considérant les variations en proportion relative, l'antimoine varie de plus de $\pm 17\%$ du même ordre de grandeur que le germanium ($\pm 14\%$) alors que le sélénium varie en pourcentage relatif dans des amplitudes bien moindres ($\pm 4\%$). Les facteurs prédominants sont la puissance RF et le temps de dépôt, ainsi la réponse ΔSb diminue pour une puissance faible et un temps de dépôt court. ΔSb est relativement constant pour des temps de dépôt long et une puissance fixe (17 W), la réponse varie entre 0,3 et 0,7 % (Figure 16 e).

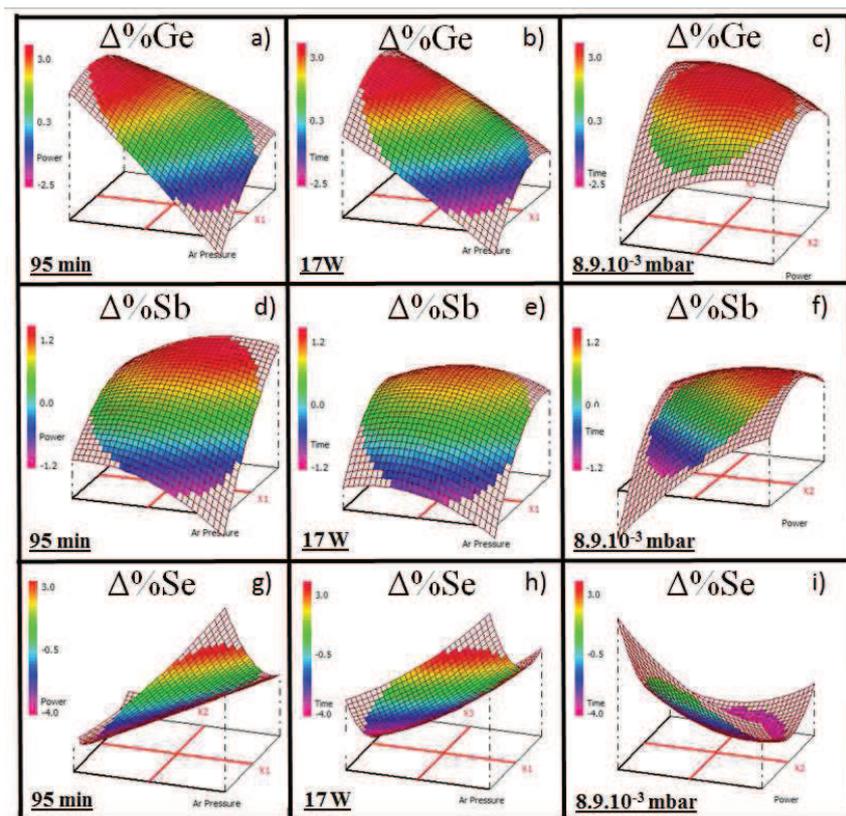


Figure 16 : Variation de la composition chimique des couches minces 2S1G-Se-2 pour un temps de dépôt fixé à 95 min (a) % ΔGe , d) % ΔSb , g) % ΔSe), une puissance appliquée fixée à 17 W (b) % ΔGe , e) % ΔSb , h) % ΔSe) et une pression en argon fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar (c) % ΔGe , f) % ΔSb , i) % ΔSe)

Dans le cas de la couche 2S1G-Se2 issue de la cible de composition stœchiométrique $Ge_{28,1}Sb_{6,3}Se_{65,6}$, on peut stabiliser efficacement la composition de la couche pour des dépôts longs dès lors que l'on

considère une pression proche de 9.10^{-3} mbar. La couche présentera alors un excès de germanium ($\sim 2\%$), d'antimoine relativement léger (moins de 1%) et un déficit en sélénium ($\sim -3\%$).

La variation de la composition chimique des couches minces 2S1G-Se-6 ($Ge_{12,5}Sb_{25}Se_{62,5}$) est présentée en **Figure 17**. Les couches minces présentent un excès systématique en germanium, avec une variation allant de $0,7\%$ à $3,5\%$ (**Tableau 12**). On observe une diminution de la réponse ΔGe avec la diminution de la pression en argon (**Figure 17 a** et **Figure 17 b**) alors que le temps de dépôt et la puissance de travail n'ont aucune influence sur la réponse (**Figure 17 c**). On notera une très grande homogénéité de la concentration en germanium lorsque la pression est fixée à $8,9.10^{-3}$ mbar ce qui permet une stabilisation aisée du taux de germanium au cours du dépôt à cette pression.

De même, l'antimoine est légèrement en excès (entre $1,4\%$ et 0%). Les variations de la réponse ΔSb les plus importantes sont observées dans le cas de dépôts longs associés à une pression en argon ou une puissance élevée : la **Figure 17 e** et la **Figure 17 f** montrent des variations, dans ces conditions expérimentales, comprises entre $0,6\%$ et $1,2\%$. On observe une diminution de la réponse ΔSb pour une puissance et une pression en argon faibles (**Figure 17 d**), ainsi ΔSb est inférieur à $0,8\%$.

Dans le cas de la réponse ΔSe , on observe un déficit en élément chalcogène, avec des valeurs néanmoins comprises entre $-4,5\%$ et $-1,7\%$, ce qui est d'avantage observable pour de basses pressions en Ar. Lorsque la pression est fixe ($8,9.10^{-3}$ mbar), le temps de dépôt et la puissance n'ont pas d'influence, ainsi on observe une homogénéité de la réponse : $\Delta Se = -3,5\%$, le plateau est aussi intéressant que dans le cas du germanium (**Figure 17 i**).

En conclusion, les couches minces 2S1G-Se-6, déposées à partir de la cible de composition $Ge_{12,6}Sb_{24,5}Se_{62,9}$, semblent avoir un comportement similaire que les couches minces 2S1G-Se-2, c'est-à-dire une homogénéité de la composition pour une pression en argon proche de 9.10^{-3} mbar, et cela quel que soit le temps de dépôt, ce qui permet d'envisager différentes épaisseurs. Pour cette pression en argon choisie, les couches minces 2S1G-Se-6 présenteront un excès de germanium de l'ordre de $\sim 3\%$, un excès en antimoine relativement léger (moins de 1%) et un déficit en sélénium d'environ -3% .

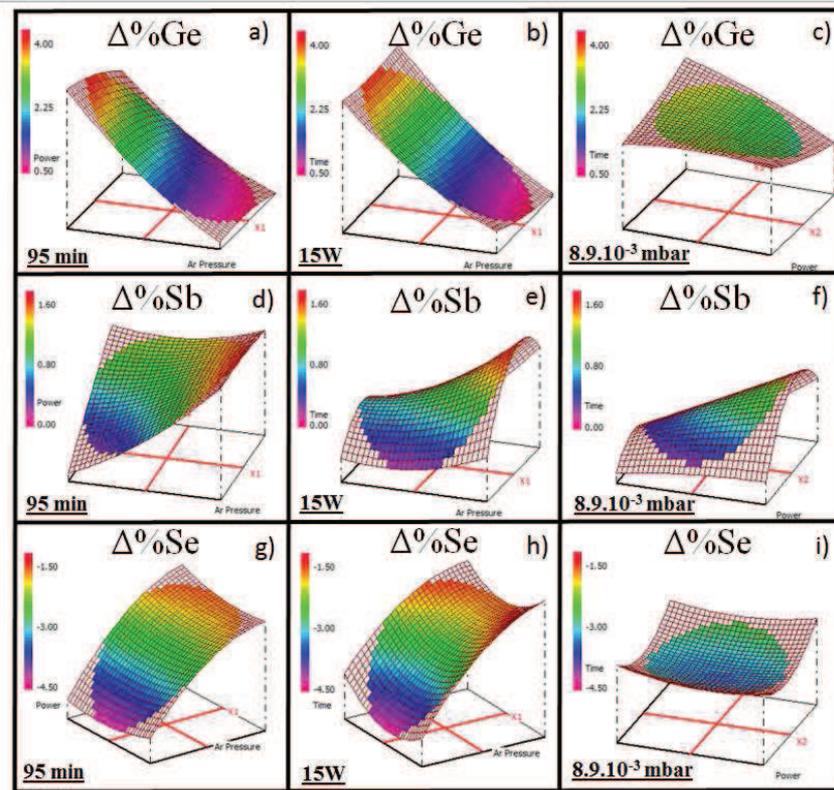


Figure 17 : Variation de la composition chimique des couches minces 2S1G-Se-6 pour un temps de dépôt fixé à 95 min (a) % Δ Ge, d) % Δ Sb, g) % Δ Se), une puissance appliquée fixée à 15 W (b) % Δ Ge, e) % Δ Sb, h) % Δ Se) et une pression en argon fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar (c) % Δ Ge, f) % Δ Sb, i) % Δ Se)

La différence de composition entre les cibles et les couches minces peut s'expliquer, tout au moins en partie, en s'intéressant aux rendements de pulvérisation de chacun des composants des cibles Ge-Sb-Se. Comme nous avons pu le voir, le rendement de pulvérisation se définit comme étant le nombre d'atomes éjectés par particules incidentes. Il dépend de la nature de la cible (état de surface, matériau), de la nature des ions incidents (dans notre cas, Ar^+), de leur énergie et de l'angle d'incidence des ions. Laegrid et Wehner [40, 41] ont montré que le rendement de pulvérisation évoluait périodiquement avec le numéro atomique des éléments, la **Figure 18** présente les rendements de pulvérisation de quelques éléments (notamment du sélénium, de l'antimoine et du germanium) en fonction de l'énergie des ions Ar^+ . On note alors que le sélénium a le rendement de pulvérisation le plus élevé. Néanmoins le dépôt par pulvérisation de cibles constituées de plusieurs éléments est complexe et le rendement de pulvérisation pour chaque élément reste mal maîtrisé. Dans le cas de nos cibles Ge-Sb-Se, d'autres facteurs doivent être pris en compte afin d'expliquer le rendement de pulvérisation. Comme nous avons pu le voir précédemment, la pulvérisation va affecter préférentiellement les énergies de liaison les plus faibles. Les énergies Ge-Se et Sb-Se sont de E_{Ge-Se} entre 230 kJ/mol et 206 kJ/mol suivant les auteurs [13, 42] et Sb-Se \approx 215 et 184 kJ/mol [13,

43]. Ainsi dans le cas de nos cibles Ge-Sb-Se, le fort rendement de pulvérisation du sélénium, doit provoquer un appauvrissement rapide en élément chalcogène Se jusqu'à une composition à l'équilibre de la cible qui serait par conséquent déficitaire en sélénium. Généralement, on considère que la composition à l'équilibre est atteinte après le dépôt des dix premiers nanomètres [26]. De plus, nos cibles Ge-Sb-Se sont composées d'éléments de masses différentes et d'énergies de liaison similaires, par conséquent, le sélénium, qui est plus léger que l'antimoine et proche du germanium, aura tendance à être éjecté plus facilement, ce qui amplifie son fort rendement de pulvérisation et donc le déficit en sélénium de la cible. Dans le cas des cibles Ge-Sb-Se, on s'attend à avoir pour le germanium, plus léger que l'antimoine, un rendement de pulvérisation qui augmente par rapport à la valeur d'une cible de Ge pure. Cependant le rendement est sans doute faible comparativement à l'antimoine et au sélénium, le germanium devrait se trouver en excès dans la composition d'équilibre à la surface de la cible. Le rendement de pulvérisation de l'antimoine est relativement élevé (2,83 atomes/ion), c'est un élément lourd ($M_{Sb} = 121,79 \text{ g.mol}^{-1}$) comparativement aux deux autres éléments ($M_{Ge} = 72,64 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{Se} = 78,96 \text{ g.mol}^{-1}$) ce qui doit sans doute expliquer ce rendement de pulvérisation préférentiel associé à des liaisons plus covalentes et plus faibles que Ge-Se. L'écart de composition entre la cible et les couches minces présente une plus faible amplitude dans le cas de l'antimoine qui se rapproche de la composition stœchiométrique de la cible. Le germanium lui, présente un plus faible rendement de pulvérisation, il voit donc sa concentration s'enrichir au niveau de la cible et aussi de la couche mince. Le sélénium a plutôt tendance à s'appauvrir au niveau de la cible et également au niveau des couches minces. Pour ces deux éléments, il semble que globalement la composition d'équilibre de la cible soit déplacée avec un trop fort enrichissement en germanium et un déficit trop marqué en sélénium. Par ailleurs, l'énergie élevée des espèces arrivant à la surface du substrat peut provoquer une pulvérisation préférentielle des espèces légères, comme les chalcogènes, du film en croissance. De ce fait, la pression d'Ar influençant l'énergie des espèces incidentes induit un effet prononcé sur la composition en sélénium du film pulvérisé.

En conclusion, dans le cas de dépôt de couches minces Ge-Sb-Se, les rendements de pulvérisation sont influencés à la fois par les énergies de liaison et les masses des atomes constitutifs de la cible, et par les paramètres de dépôt (pression en argon, puissance et temps de dépôt). Cependant, on peut observer une tendance : un déficit en sélénium, un excès en germanium et une certaine stabilité de la composition en antimoine. Toutefois, pour chacune des deux compositions 2S1G-Se-2 ($Ge_{28,1}Sb_{6,3}Se_{65,6}$) et 2S1G-Se-6 ($Ge_{12,5}Sb_{25}Se_{62,5}$), les compositions chimiques des couches minces sont relativement proches de celles des cibles, c'est-à-dire proche de la composition stœchiométrique et plus particulièrement pour des pressions en Ar élevée.

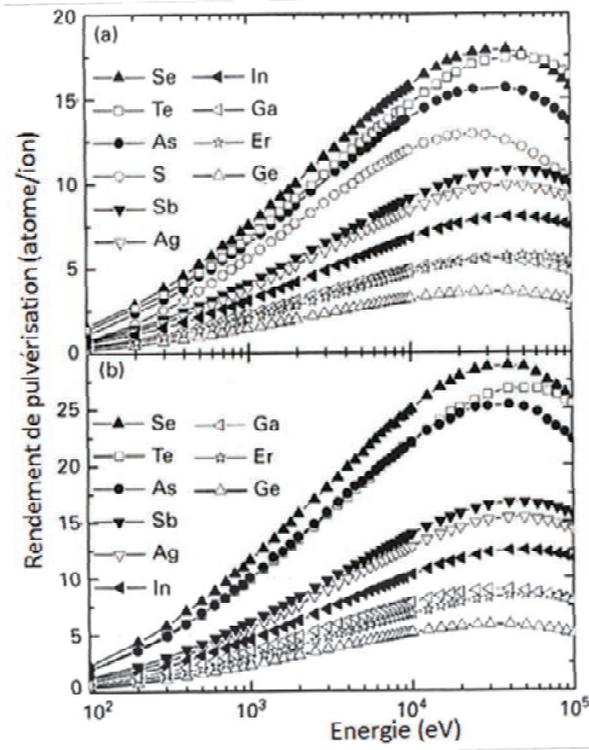


Figure 18 : Rendement de pulvérisation de différents éléments en fonction de l'énergie des ions incidents Ar^+ pour un angle d'incidence par rapport à la normale de 0° (a) et de 45° (b) [44]

L'élaboration du guide d'onde optique requière une structure composée d'alternance de couches des deux compositions 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 avec des épaisseurs relativement importantes (quelques μm). Le plan d'expériences a ainsi montré qu'une homogénéité de la composition était observée, pour une pression en argon de l'ordre de $9 \cdot 10^{-3}$ mbar, pour chacune des deux compositions $Ge_{28,1}Sb_{6,3}Se_{65,6}$ et $Ge_{12,5}Sb_{25}Se_{62,5}$ même pour des temps de dépôt longs. On peut alors envisager une structure constituée des deux couches 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 présentant, par rapport à la composition de la cible, un enrichissement en germanium (respectivement $\approx 2\%$ et $\approx 3\%$), un déficit en sélénium ($\approx -3\%$) et un très faible excès en antimoine ($< 1\%$).

2.3.2. Indices de réfraction NIR et MIR

Les variations des indices de réfraction des couches minces 2S1G-Se-2 ($Ge_{28,1}Sb_{6,3}Se_{65,6}$) et 2S1G-Se-6 ($Ge_{12,5}Sb_{25}Se_{62,5}$) sont présentées en **Figure 19** pour le domaine du proche infrarouge ($1,55 \mu m$) et en **Figure 20** pour le moyen infrarouge ($6,3 \mu m$ et $7,8 \mu m$). Les indices de réfraction à $1,55 \mu m$ varient de 2,41 à 2,56 pour les couches minces 2S1G-Se-2 et de 2,83 à 2,93 pour 2S1G-Se-6. La pression en Ar est le facteur prépondérant sur la réponse. On observe une forte diminution de n lorsque la pression augmente alors que le temps de dépôt et la puissance n'ont pas d'effet sur la réponse (**Figure 19 c** et **Figure 19 f**). En effet, lorsque la pression en Ar est fixe ($8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar), la variation de la réponse est

faible : de l'ordre de 0,01 pour les couches minces 2S1G-Se-2, avec une variation de la réponse allant de 2,89 à 2,88 et cette variation est nulle pour les couches minces 2S1G-Se-2 ($n = 2,53$). La variation de l'indice de réfraction des couches minces peut s'expliquer par un changement de composition chimique ou par une modification de la morphologie des couches résultant d'une variation de la pression en argon. L'indice de réfraction le plus bas, dans le cas des couches minces 2S1G-Se-2, est observé pour un déficit en germanium et un excès en sélénium et pour les couches minces 2S1G-Se-6, il est obtenu pour un faible excès en sélénium. La forte augmentation de l'indice de réfraction des verres massifs observée dans le **Chapitre 2** s'expliquait par la forte augmentation du taux d'antimoine, qui du fait de sa forte densité électronique, conduisait à une augmentation de n ($1,55 \mu\text{m}$) de 2,42 à 3,01 (pour un taux de Sb allant de 3,2 % à 28,6 %). Ainsi, comme nous avons pu le voir précédemment lors de l'étude de la composition, la variation du taux d'antimoine des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 est très faible (respectivement entre 0 % et 1,4 % et entre 1,4 % et -1,4 %). Ce comportement est confirmé par les résultats dans le MIR. Les indices de réfraction à $6,3 \mu\text{m}$ et $7,8 \mu\text{m}$, pour une pression en argon fixe ($8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar) et pour les deux compositions, présentent de très faibles variations : 0,02 pour 2S1G-Se-2 et 0,01 pour 2S1G-Se-6 (**Figure 20**).

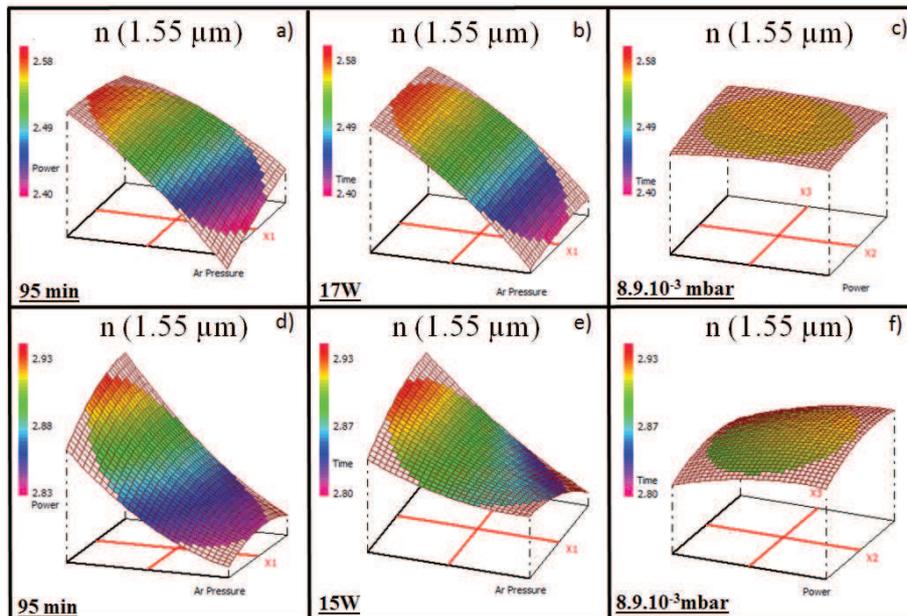


Figure 19 : Variation de l'indice de réfraction à $1,55 \mu\text{m}$ des couches minces 2S1G-Se-2 pour a) un temps de dépôt fixé à 95 min, b) une puissance appliquée fixée à 17 W, c) une pression en Ar fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar et des couches minces 2S1G-Se-6 pour d) un temps de dépôt fixé à 95 min, e) une puissance appliquée fixée à 15 W, f) une pression en Ar fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar

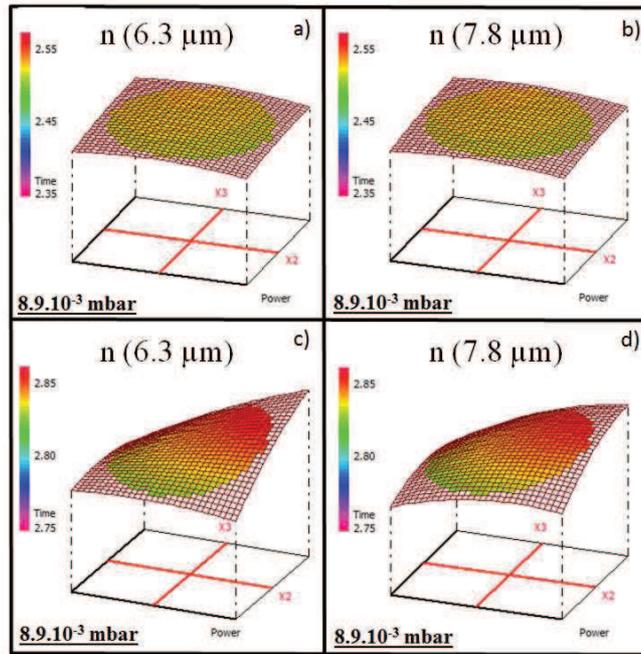


Figure 20 : Variation de l'indice de réfraction des couches minces pour une pression en Ar fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar a) 2S1G-Se-2, $\lambda = 6,3 \mu\text{m}$, b) 2S1G-Se-2, $\lambda = 7,8 \mu\text{m}$, c) 2S1G-Se-6, $\lambda = 6,3 \mu\text{m}$, d) 2S1G-Se-6, $\lambda = 7,8 \mu\text{m}$

La dispersion chromatique ne semble pas affecter le comportement des indices de réfraction. Les résultats dans le proche infrarouge ($1,55 \mu\text{m}$) et dans le moyen infrarouge ($6,3 \mu\text{m}$ et $7,8 \mu\text{m}$) sont corrélés, les indices de réfraction ont le même comportement quel que soit la longueur d'onde. On peut ainsi observer une linéarité de la réponse entre les indices de réfraction NIR et MIR (Figure 21).

En conclusion, la pression en Ar est le facteur le plus influent sur la réponse n , aussi bien sur les couches minces de composition 2S1G-Se-2 que 2S1G-Se-6 et sur toute la gamme de longueur d'onde considérée.

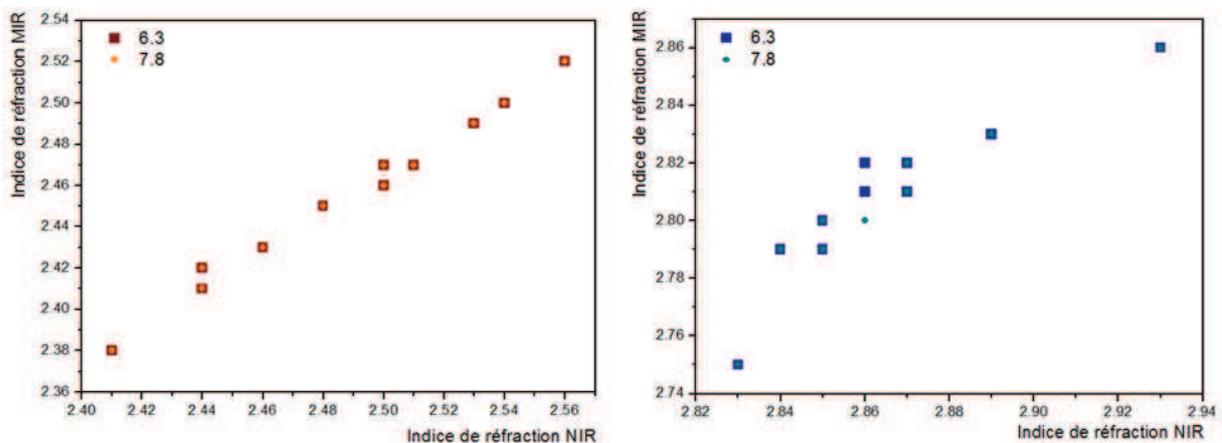


Figure 21 : Linéarité de réponses entre les indices de réfraction NIR et MIR

2.3.3. Energie de la bande interdite (band-gap)

La variation de l'énergie du band-gap ΔE_g ($\pm 0,01$ eV) des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6, obtenue par ellipsométrie, est présentée en **Figure 22**.

Dans le cas des couches minces 2S1G-Se-2, la réponse varie entre -0,23 eV et -0,08 eV, ce qui signifie que l'énergie du band-gap des couches minces est systématiquement inférieure à celle de la cible. La pression en argon est le facteur le plus influent alors que le temps de dépôt et la puissance RF n'ont qu'une très faible influence sur la réponse. Ainsi on observe la même influence de la puissance RF et du temps de dépôt sur la valeur de ΔE_g :

- lorsque la pression en Ar est inférieure à $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar, la puissance et le temps de dépôt n'ont aucune influence et la valeur de ΔE_g varie entre -0,23 eV et -0,14 eV (entre $5 \cdot 10^{-3}$ mbar et $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar).
- lorsque la pression est élevée et supérieure à $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar, la puissance RF et le temps de dépôt ont alors une très faible influence sur ΔE_g . Pour un temps de dépôt et une puissance RF élevés, la valeur de ΔE_g est environ de -0,12 eV et dans le cas d'une puissance RF et d'un temps de dépôt plus faibles, ΔE_g sera plus faible : entre -0,08 et -0,12 eV pour une puissance RF inférieure à 17 W et entre -0,12 et -0,10 eV pour un temps de dépôt inférieur à 95 minutes.

Les résultats obtenus pour les couches minces 2S1G-Se-6 sont différentes, en effet chacun des trois facteurs a cette fois une influence sur la réponse. ΔE_g varie de -0,15 eV à 0,03 eV, l'énergie du band-gap est donc moindre ou légèrement supérieure à celle de la cible. Comme pour les couches minces de composition 2S1G-SE-2, on note un comportement similaire pour la puissance RF et le temps de dépôt, mais ce comportement est légèrement différent.

- on note une diminution de la réponse pour une pression en Ar et une puissance RF élevées ainsi que pour une pression en Ar et une puissance RF faibles : $\Delta E_g = -0,12$ eV.
- de même, on observe une diminution de la réponse pour une pression en Ar et un temps de dépôt élevés et également pour une pression en Ar et un temps de dépôt faibles : $\Delta E_g = 0,12$ eV.
- ΔE_g est donc ≈ 0 eV pour des conditions intermédiaires (de puissance RF et de temps), c'est-à-dire pour une puissance RF de ≈ 12 W et une pression en Ar d'au moins $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar et aussi pour un temps de dépôt de l'ordre de 45 minutes associé à une pression en Ar d'au moins $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar.

La variation de l'énergie de band-gap est liée essentiellement à la composition chimique des couches minces, en effet les paramètres de dépôt ont une influence sur leur stœchiométrie. On peut noter que globalement pour les deux couches de chalcogénures si la pression est fixée, le band-gap varie

peu lorsque la puissance ou le temps de dépôt varie. Avec la variation de pression, on peut jouer sur une gamme de variation de ΔE_g d'environ 0.2 eV. A la pression de $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar, on peut atteindre une énergie du band-gap constante si l'on fait varier soit le temps de dépôt soit la puissance (comme pour les indices de réfraction). Cependant, on observe une influence différente selon la composition des cibles : les couches minces 2S1G-Se-2 tendent vers la stœchiométrie ($\Delta E_g = 0$) pour une pression en Ar élevée alors que les couches minces 2S1G-Se-6 tendent elles, vers la stœchiométrie pour des pressions en Ar élevées mais associées à des temps de dépôt relativement courts (inférieurs à 45 minutes) et une puissance RF également relativement faible (inférieure à 12 W).

Ainsi, pour les couches minces 2S1G-Se-2, les résultats d'analyse de la réponse ΔE_g sont cohérents avec ceux de la composition chimique, en effet les couches minces sont proches de la stœchiométrie pour une pression en Ar élevée. Dans le cas des couches minces 2S1G-Se-6, travailler avec une pression en Ar élevée semble être la condition expérimentale la plus importante à respecter pour se rapprocher de la stœchiométrie, cependant il est aussi important d'appliquer une faible puissance RF et idéalement, des temps de dépôt relativement courts.

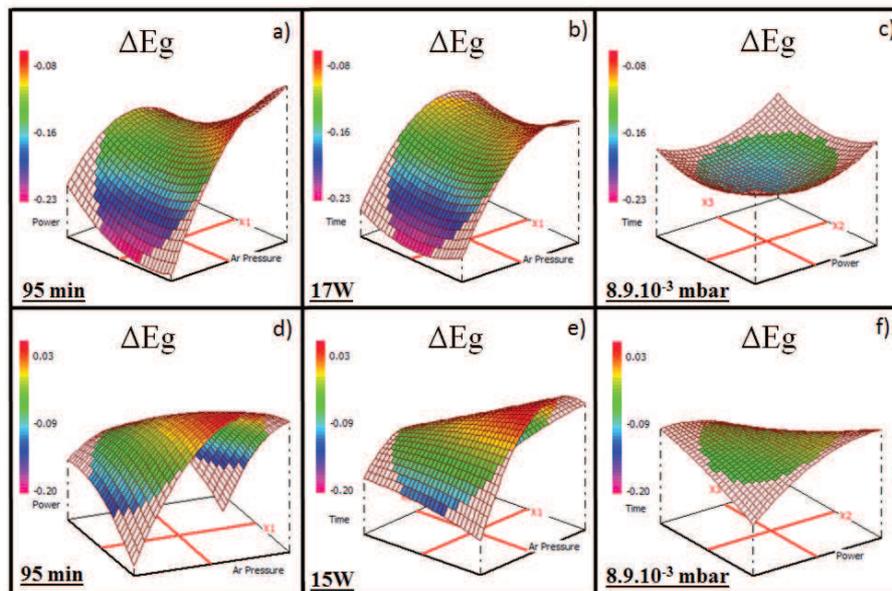


Figure 22 : Variation de l'énergie du band-gap ΔE_g des couches minces 2S1G-Se-2 pour a) un temps de dépôt fixé à 95 min, b) une puissance appliquée fixée à 17 W, c) une pression en Ar fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar et des couches minces 2S1G-Se-6 pour d) un temps de dépôt fixé à 95 min, e) une puissance appliquée fixée à 15 W, f) une pression en Ar fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar

2.3.4. Vitesse de dépôt

Les vitesses de dépôt des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 varient respectivement entre 5 et 38 nm.min⁻¹ et entre 7 et 33 nm.min⁻¹ (**Tableau 11** et **Tableau 12**). Les résultats observés sont les mêmes pour les deux compositions : la pression en Ar et la puissance appliquée sont les deux facteurs influents, en effet le temps de dépôt n'a aucune influence sur la réponse, la vitesse de dépôt reste donc stable au cours du temps (**Figure 23**).

Dans le cas de la composition 2S1G-Se-2 :

- dans le cas d'une puissance RF faible (< 15 W), la vitesse de dépôt varie entre 5 nm.min⁻¹ et 23 nm.min⁻¹, et cette vitesse de dépôt sera d'autant plus grande pour une pression en Ar faible.
- dans le cas d'une puissance RF élevée (> 15 W), la vitesse de dépôt varie entre 23 nm.min⁻¹ et 38 nm.min⁻¹, de même, la vitesse est plus grande lorsque la pression en Ar est plus faible.

Ainsi, on observe sur la **Figure 23 b** et la **Figure 23 c** l'influence de la pression en Ar et de la puissance RF lorsque l'autre facteur influent (respectivement la puissance RF et la pression en Ar) est fixe : on observe alors une diminution de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la pression en Ar (de 23 nm.min⁻¹ à 8 nm.min⁻¹) et on observe une augmentation de la réponse lorsque la puissance RF augmente (de 8 nm.min⁻¹ à 35 nm.min⁻¹).

Dans le cas de la composition 2S1G-Se-6, on observe le même comportement :

- dans le cas d'une puissance RF faible (< 15 W), la vitesse de dépôt varie entre 7 nm.min⁻¹ et 23 nm.min⁻¹, et la vitesse de dépôt sera plus élevée lorsque la pression en Ar appliquée est plus faible.
- dans le cas d'une puissance RF élevée (> 15 W), la vitesse de dépôt varie entre 23 nm.min⁻¹ et 33 nm.min⁻¹ et la vitesse est plus grande pour une pression en Ar plus faible.

De même, on peut observer la variation de la réponse lorsqu'un des facteurs influents (pression en Ar ou puissance RF) est fixe. Ainsi, la réponse varie de 21 nm.min⁻¹ à 12 nm.min⁻¹ lorsque la pression en Ar augmente et elle varie de 7 nm.min⁻¹ à 33 nm.min⁻¹ lorsque la puissance RF augmente.

On peut alors conclure, aussi pour la composition 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6, que la puissance RF est le facteur le plus influent sur la vitesse de dépôt. En effet, nous avons pu voir que l'augmentation de la puissance RF permettait de densifier le plasma et ainsi d'augmenter la vitesse de dépôt. Le temps de dépôt n'ayant aucune influence sur la réponse, on peut facilement envisager de contrôler le dépôt de couches épaisses (quelques μm) dans le cadre de l'élaboration du guide d'onde.

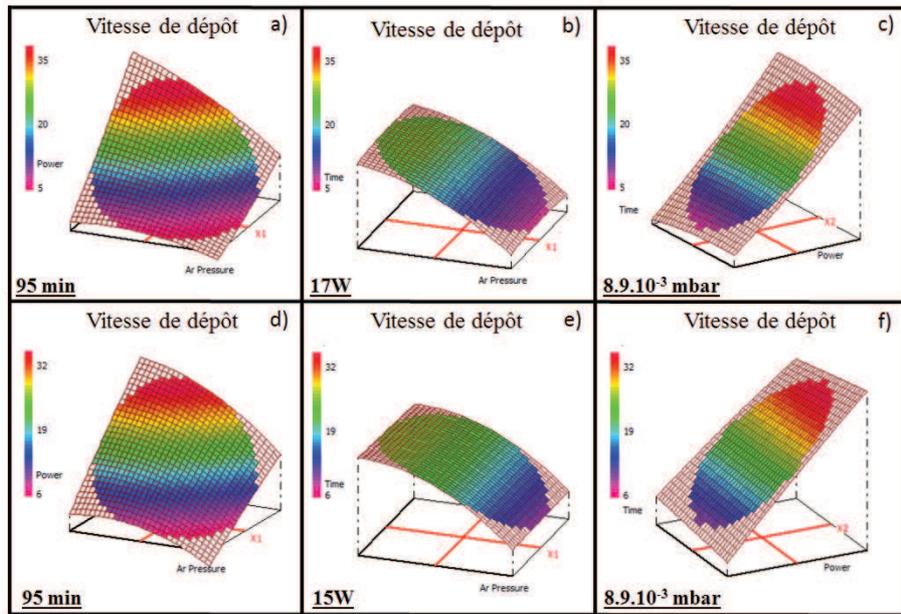


Figure 23 : Variation de la vitesse de dépôt des couches minces 2S1G-Se-2 pour a) un temps de dépôt fixé à 95 min, b) une puissance appliquée fixée à 17 W, c) une pression en Ar fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar et des couches minces 2S1G-Se-6 pour d) un temps de dépôt fixé à 95 min, e) une puissance appliquée fixée à 15 W, f) une pression en Ar fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar

2.3.5. Rugosité de surface

La rugosité de surface des couches minces 2S1G-Se-2 varie entre 0,37 nm et 6,46 nm (**Tableau 1**). La pression en argon est le facteur le plus influent :

- pour une pression en argon faible ($< 1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar) : la rugosité de surface varie entre 0,37 nm et 2,6 nm et cela quel que soit le temps de dépôt ou la puissance RF appliquée, en effet on observe le même comportement pour un temps de dépôt fixe ou pour une puissance RF fixe (**Figure 24 a** et **Figure 24 b**).

- pour une pression en argon élevée ($> 1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar) : la rugosité de surface va augmenter et varier entre 2,6 nm et 6,46 nm. De même on observe un comportement similaire entre la puissance RF et le temps de dépôt (**Figure 24 a** et **Figure 24 b**). Même si leur influence sur la rugosité de surface, on note cependant une légère augmentation de la réponse pour un temps de dépôt long (> 95 min) ou pour une puissance RF élevée (> 17 W).

Ainsi, lorsque la pression en argon est fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar (**Figure 24 c**), la variation de la réponse est faible, variant entre 1,1 nm et 1,5 nm, ce qui démontre la très faible influence de la puissance RF et du temps de dépôt sur la rugosité de surface, en particuliers dans le domaine des basses pressions ($< 1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar).

On observe un comportement similaire de la réponse pour les couches minces 2S1G-Se-6 dont la rugosité de surface varie de 0,45 nm à 6,26 nm (**Tableau 12**) : la pression en argon est le facteur le plus influent.

- pour une pression en argon faible ($< 1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar) : la rugosité de surface varie entre 0,45 nm et 3,5 nm. Cependant, contrairement à la composition 2S1G-Se-2, la puissance RF a une influence plus importante, en effet, on observe une augmentation de la réponse pour une puissance RF élevée (> 18 W) et également pour une puissance RF faible (< 12 W) (**Figure 24 d**). Ainsi la rugosité de surface la plus faible est observée pour une puissance RF intermédiaire (≈ 15 W). Le temps de dépôt n'a lui qu'une très faible influence sur la rugosité de surface (seulement pour une pression très proche de $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar), la variation de la réponse à basse pression est très faible, de l'ordre de 0,45 nm à 1,5 nm.

- pour une pression en argon élevée ($> 1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar) : la rugosité de surface varie entre 3,5 nm et 6,26 nm. De même, on observe une augmentation de la réponse pour une puissance RF trop élevée ou trop faible, mais moins importante qu'à basse pression. Le temps de dépôt aura une très faible influence : la réponse augmente légèrement pour un temps de dépôt long.

Ainsi, lorsque la pression en argon est fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar, la rugosité de surface est très faible ($\approx 0,5$ nm) pour une puissance RF intermédiaire, le temps de dépôt n'a alors aucune influence (**Figure 24 f**).

En conclusion, la pression en Ar est le facteur le plus influent sur la rugosité de surface, la **Figure 25 a** montre ainsi que pour une pression en argon élevée ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar), les couches minces ont alors un aspect colonnaire, contrairement à une pression de dépôt de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar où on observe un aspect lisse de la couche mince (**Figure 25 b**). Pour une pression faible ($8,9 \cdot 10^{-3}$ mbar), la puissance et le temps de dépôt n'ont qu'une faible influence sur la réponse. La propagation de la lumière au travers d'un guide d'onde optique nécessite une très faible rugosité de surface, ainsi le paramètre de dépôt le plus approprié semble être une faible pression en argon pour chacune des deux compositions 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6. La puissance n'ayant qu'une faible influence sur la réponse, particulièrement à basse pression, les puissances les plus appropriées sont des valeurs relativement faibles (< 15 W) pour 2S1G-Se-2 et intermédiaires (12 W – 18 W) pour 2S1G-Se-6. Enfin, le temps de dépôt n'a presque pas d'effet sur la réponse, spécialement à basse pression, on peut donc envisager différentes épaisseurs pour l'élaboration du guide d'onde.

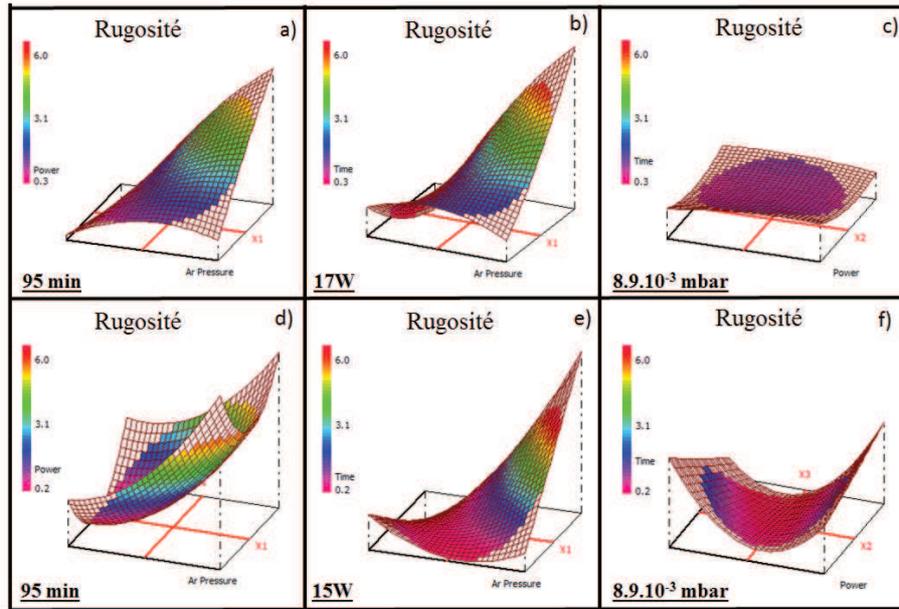


Figure 24 : Variation de la rugosité des couches minces 2S1G-Se-2 pour a) un temps de dépôt fixé à 95 min, b) une puissance appliquée fixée à 17 W, c) une pression en Ar fixée à $8.9.10^{-3}$ mbar et des couches minces 2S1G-Se-6 pour d) un temps de dépôt fixé à 95 min, e) une puissance appliquée fixée à 15 W, f) une pression en Ar fixée à $8.9.10^{-3}$ mbar

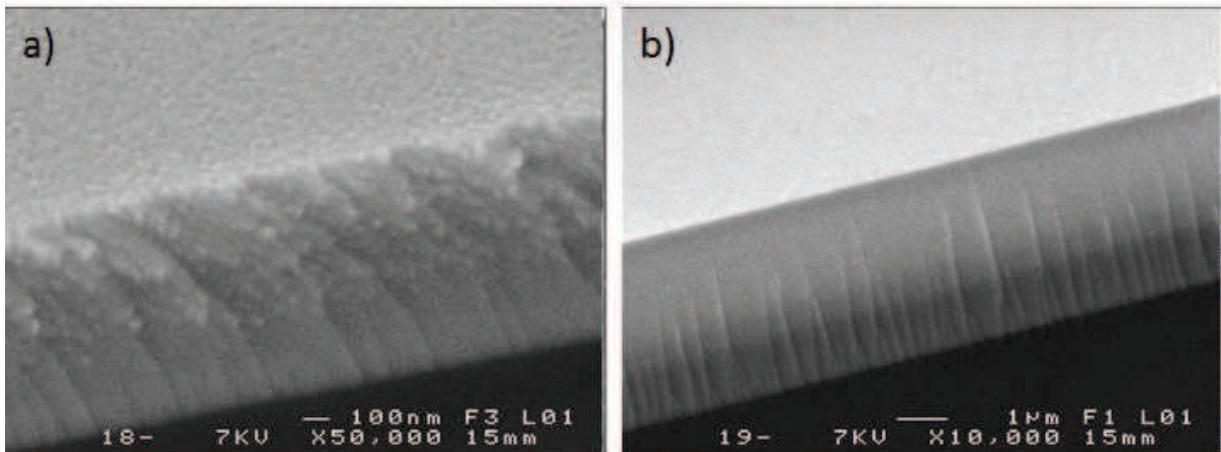


Figure 25 : Images MEB de couches minces 2S1G-Se-2 déposées à une pression en argon de 5.10^{-2} mbar (a) et 5.10^{-3} mbar (b)

2.3.6. Conclusion de l'étude

Cette étude nous a permis d'identifier les facteurs les plus influents sur les caractéristiques des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6. Les résultats du plan d'expériences désignent la pression en Ar comme étant le facteur le plus influent sur chacune des réponses étudiées : la composition chimique, les indices de réfraction NIR et MIR, l'énergie de band-gap, la vitesse de dépôt et la rugosité de surface. Ainsi, la composition chimique des couches minces tend vers celle de la cible pour des pressions élevées. De plus, les indices de réfraction sont également largement influencés

par la pression, ils ont tendance à diminuer lorsque la pression augmente. Les autres réponses (l'énergie de band-gap, la vitesse de dépôt et la rugosité de surface) sont aussi majoritairement influencées par la pression ; le temps de dépôt et la puissance n'ont presque pas d'effet sur elles. Les courbes isoréponses obtenues grâce au plan d'expériences nous permettent ainsi de sélectionner les meilleures conditions expérimentales pour l'élaboration du guide d'onde optique. En effet, il requiert une composition chimique stœchiométrique, une faible rugosité de surface, un fort contraste d'indices de réfraction et des vitesses de dépôt relativement élevées. Afin de mieux répondre à ces caractéristiques, on envisage donc de travailler avec une pression en argon intermédiaire qui semble être un bon compromis pour chacune de ces réponses. Les puissances RF seront fixées à 20 W pour la composition 2S1G-Se-2 et à 10 W pour la 2S1G-Se-6. Ces puissances, peu élevées, ont tout d'abord été choisies afin d'éviter toutes accumulations de charges trop importantes à la surface des cibles de chalcogénure 2S1G-Se, en effet cela risquerait de les briser. De plus, on cherchera à obtenir, dans le cadre de l'élaboration du guide d'onde, une couche de composition 2S1G-Se-2 (couche de confinement) relativement épaisse (de l'ordre de quelques μm) et une couche de composition 2S1G-Se-6 (couche guidante) moins épaisse (moins de 2 μm). Ainsi la cible 2S1G-Se-6 étant plus fragile et l'épaisseur de la couche moindre, sa puissance RF sera par conséquent plus faible (10 W). La cible 2S1G-Se-2 devra avoir une vitesse de dépôt plus élevée permettant d'atteindre cette épaisseur, la puissance RF sera donc plus élevée (20 W).

3. Dépôt de couches minces par co-pulvérisation : étude du pseudo-binaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$

L'élaboration de couches minces de composition $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ a été réalisée par co-pulvérisation cathodique RF magnétron à partir de deux cibles commerciales GeSe_2 et Sb_2Se_3 . Pour cela, les deux cibles ont été installées sur deux des cathodes du bâti de co-pulvérisation décrit précédemment (**1.3**) (**Figure 26**). La pression en argon a été fixée à 1.10^{-2} mbar. Les puissances RF appliquées à GeSe_2 et Sb_2Se_3 sont regroupées dans le **Tableau 3**. Les puissances RF ont été choisies afin de ne pas dépasser une puissance cumulée ($P_{\text{GeSe}_2} + P_{\text{Sb}_2\text{Se}_3}$) de 20 W. Les couches minces (n°1 à n°7) ont ensuite été caractérisées afin d'étudier l'influence des puissances RF sur la composition chimique, la morphologie, le band-gap optique et les indices de réfraction proche et moyen infrarouge des couches minces.

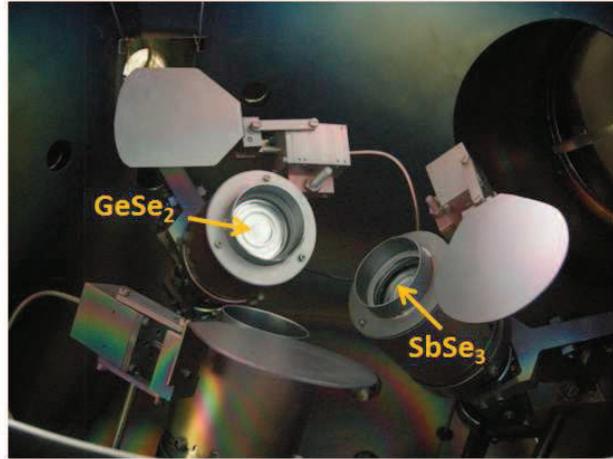


Figure 26 : Installation des deux cibles GeSe_2 et Sb_2Se_3 dans le bâti de co-pulvérisation

Tableau 3 : Puissances appliquées aux cibles GeSe_2 et Sb_2Se_3 lors du dépôt de couches minces par co-pulvérisation

N°	Puissance appliquée (W)	
	GeSe_2	Sb_2Se_3
1	0	20
2	5	15
3	7	13
4	10	10
5	13	7
6	15	5
7	20	0

3.1. Etude de la composition

Les compositions chimiques des couches minces ont été étudiées par microanalyse EDS (spectroscopie à dispersion d'énergie) en utilisant les raies L du sélénium, de l'antimoine et du germanium et à 10 kV. Le **Tableau 4** répertorie les compositions chimiques ainsi obtenues en fonction de la puissance appliquée sur chacune des deux cibles. La **Figure 27** présente le diagramme ternaire des verres 2S1G-Se ($(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ avec x compris entre 5 et 70) et les couches minces obtenues par co-pulvérisation cathodique RF magnétron à partir des deux cibles GeSe_2 et Sb_2Se_3 .

On constate alors un comportement similaire pour chacun des dépôts, c'est-à-dire un excès en sélénium et un déficit en germanium. Or lors de l'étude du dépôt de couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6, on observait alors la tendance inverse soit un excès en germanium et un déficit en sélénium. Il faut noter que la configuration pour le dépôt n'est pas la même : les cibles sont inclinées par rapport à la surface du substrat, la distance cible-substrat est d'environ 8 cm et les cibles ne pointent pas sur le centre du porte-substrat pour maximiser l'uniformité des couches. On a pu

constater que le rendement de pulvérisation était complexe à comprendre dans le cas de ces cibles telles que Ge-Sb-Se. Dans le cas des cibles GeSe_2 et Sb_2Se_3 , si on s'intéresse alors aux rendements de pulvérisation de chacun des deux éléments constituant la cible (**Figure 18**), on constate alors que le sélénium a le rendement le plus élevé puis l'antimoine et enfin le germanium. On peut ainsi estimer que lors du dépôt de GeSe_2 , le rendement de pulvérisation de Se étant supérieur, la cible va donc modifier sa composition en surface et tendre à diminuer le nombre d'ions Se au profit des atomes de Ge, néanmoins cet équilibre ne semble pas correspondre exactement à la composition initiale de la cible, on se retrouve alors avec un déficit en Ge et un excès en Se dans les films. De même, lors du dépôt de Sb_2Se_3 , le rendement de pulvérisation de Se étant supérieur à celui de Sb, on aura un excès en Se. En conclusion, le dépôt de couches minces $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ par co-pulvérisation, conduit à un excès en Se et à un déficit en Ge par rapport au pseudo-binaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$.

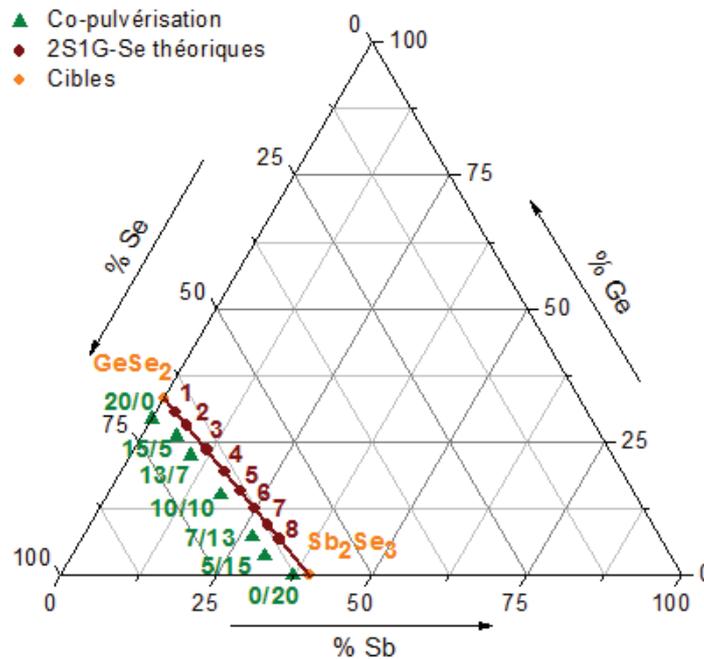


Figure 27 : Diagramme ternaire des couches minces obtenues par co-pulvérisation $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ et des compositions théoriques $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ avec x compris entre 5 et 70

Tableau 4 : Compositions chimiques déterminées par EDS des couches minces $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$

N°	Puissance appliquée (W)		Composition chimique (± 1 %at)		
	GeSe_2	Sb_2Se_3	Ge (%at)	Sb (%at)	Se (%at)
1	0	20	0	37,3	62,7
2	5	15	3,6	30,9	65,5
3	7	13	7,2	27,3	65,5
4	10	10	15,1	18,1	66,8
5	13	7	22,5	9,7	67,8
6	15	5	26,2	5,4	68,4
7	20	0	29,3	0	70,7

3.2. Etude de la morphologie

La morphologie des couches minces a également été étudiée par analyse MEB (Microscopie Electronique à Balayage) (**Figure 28**). On constate alors que lorsque la puissance appliquée sur GeSe_2 est faible, la surface du film est uniforme, non poreuse et présente très peu de défauts de surface (**Figure 28 a**). En revanche, lorsque la puissance de GeSe_2 augmente et devient majoritaire par rapport à Sb_2Se_3 , le film présente de nombreux défauts de surface et devient très poreux (**Figures 28 b et c**). Il semble alors que la cible GeSe_2 soit d'avantage sensible à la densité de puissance appliquée par rapport à Sb_2Se_3 .

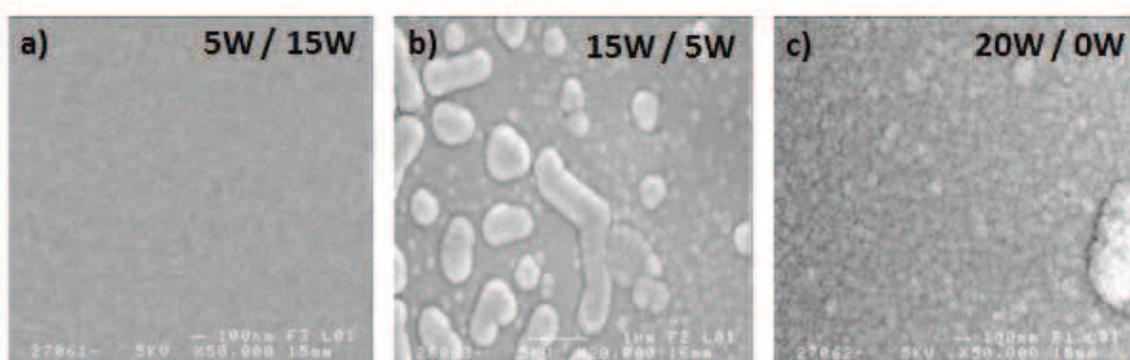


Figure 28 : Images MEB de la surface des couches minces pour des puissances appliquées sur les cibles GeSe_2 et Sb_2Se_3 respectivement de 5W et 15 W (a), 15 W et 5 W (b) et 20 W et 0 W (c)

3.3. Etude du band-gap optique

Les band-gap optiques des couches minces $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ ont également été déterminés à partir des spectres de transmission dans le domaine UV-Vis-NIR réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 1050 fonctionnant entre 200 nm et 3500 nm (**Figure 29 a**).

Les échantillons présentent trois interfaces distinctes : air-couche, couche-substrat et substrat-air. Ces milieux ont des indices de réfraction différents, ainsi on observe des réflexions multiples. Les rayons optiques ont par conséquent des différences de marche dues au fait que les chemins optiques ne soient pas identiques, il se produit alors un changement de phase à chacune des réflexions. Il en résulte alors un système d'interférences qui est fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente, de l'épaisseur du film et de son indice de réfraction. A partir du spectre de transmission des couches minces, il est possible de déterminer, en utilisant la méthode dite des enveloppes développée par Manifacier et Swanapoel [45], les épaisseurs et les indices de réfraction des couches minces (**Equations 7, 8 et 9**). Dans notre cas nous avons utilisé pour déterminer les épaisseurs de nos

couches soit un programme développé par Michel Cathelinaud en utilisant la transmission et réflexion des couches minces obtenues par spectrophotométrie jusqu'à 2500 nm et l'ellipsométrie pour les épaisseurs et les indices de réfraction, on a ainsi pu déterminer les vitesses de dépôt des couches minces. On observe alors que les vitesses de dépôt des couches minces $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ obtenues par co-pulvérisation sont relativement faible (entre 5 et 8 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$) et les valeurs ne semblent pas suivre une loi de comportement qui serait fonction de la puissance appliquée sur chacune des cibles GeSe_2 et Sb_2Se_3 .

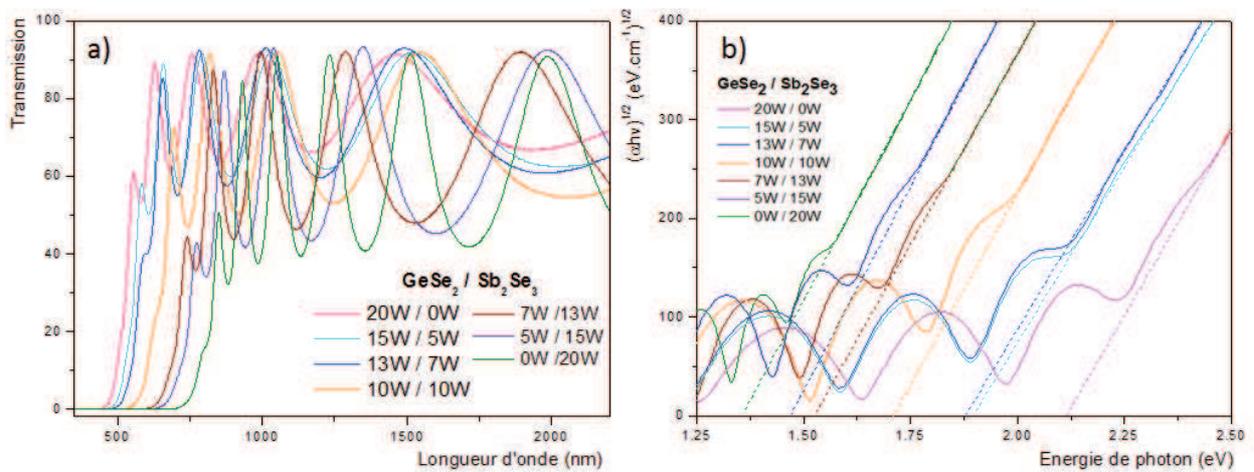


Figure 29 : Spectres de transmission des couches minces déposées par co-pulvérisation $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ (a) – Détermination du bandgap optique des couches minces par la loi de Tauc (b)

A partir des spectres de transmission et réflexion, nous avons également pu déterminer le band-gap optique E_g en utilisant la loi de Tauc (**Figure 29 b**). Dans la région de forte absorption ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) correspondant aux transitions entre les états étendus de la bande de conduction et de la bande de valence (**Chapitre 2 – 4.5.**), le coefficient d'absorption α des verres de chalcogénure est connu pour suivre la relation proposée par Tauc. Ainsi, E_g est relié au coefficient d'absorption α et à l'énergie $h\nu$ selon la fonction décrite par l'**Equation 7**. Ainsi par extrapolation, on obtient la valeur du band-gap optique E_g (**Figure 29 b**).

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu - E_g) \quad \text{Equation 7}$$

On constate alors que le band-gap optique E_g augmente lorsque la puissance appliquée à la cible GeSe_2 augmente. En effet, comme nous avons pu le voir dans le **Chapitre 2** lors de l'étude des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$, le band-gap optique diminue avec l'augmentation du taux d'antimoine. En effet, l'augmentation de Sb_2Se_3 a tendance à décaler l'absorption fondamentale vers les plus faibles

énergies et donc à diminuer l'énergie de band-gap E_g en rapprochant les états de la queue/taill d'absorption.

Tableau 5 : Band-gap optique et vitesse de dépôt des couches minces GeSe₂-Sb₂Se₃ déterminés à partir des spectres de transmission UV-Vis-NIR

N°	Puissance appliquée (W)		E_g (eV) (± 0,01)	v (nm.min ⁻¹) (± 1)
	GeSe ₂	Sb ₂ Se ₃		
1	0	20	1,36	8
2	5	15	1,47	6
3	7	13	1,52	6
4	10	10	1,69	5
5	13	7	1,89	5
6	15	5	1,90	6
7	20	0	2,11	6

3.4. Etude de l'indice de réfraction NIR et MIR

Les indices de réfraction des couches minces ont été obtenus par ellipsométrie en utilisant deux ellipsomètres VASE (Variable Angle Spectroscopy Ellipsometer) (J.A. Woollam CO., Inc., Lincoln, Ne, USA) [36], l'un fonctionnant dans le domaine UV-Vis-NIR (300 - 2300 nm) et l'autre dans le domaine du MIR ($\approx 1,7 \mu\text{m} - 30 \mu\text{m}$). Les analyses ont été réalisées en collaboration avec Petr Němec de l'Université de Pardubice (UPCE). Les mesures ont été réalisées en utilisant des angles d'incidences de 65°, 70° et 75°, une résolution de 20, 10 et 5 cm⁻¹ pour l'ellipsomètre UV-Vis-NIR et de 2, 8 et 16 cm⁻¹ pour l'ellipsomètre MIR. Les résolutions ont été choisies en fonction de l'estimation de l'épaisseur de la couche mince. Enfin, le modèle de Cody-Lorentz [37, 38] a été utilisé pour le traitement des données. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 16**.

Tableau 6 : Indices de réfraction NIR et MIR déterminés par ellipsométrie des couches minces obtenues par co-pulvérisation GeSe₂-Sb₂Se₃

N°	Puissance appliquée (W)		Indices de réfraction NIR-MIR (± 0,01)		
	GeSe ₂	Sb ₂ Se ₃	1,55 μm	6,3 μm	7,8 μm
1	0	20	3,25	3,17	3,14
2	5	15	3,10	3,02	2,99
3	7	13	2,93	2,87	2,85
4	10	10	2,68	2,64	2,64
5	13	7	2,48	2,45	2,45
6	15	5	2,37	2,34	2,34
7	20	0	2,29	2,27	2,27

Les indices de réfraction des couches minces varient à 1,55 μm entre 3,25 et 2,29, entre 3,17 et 2,27 à 6,3 μm et entre 3,14 et 2,27 à 7,8 μm . On constate logiquement que l'indice de réfraction des couches minces augmente avec l'augmentation de la puissance appliquée sur la cible Sb_2Se_3 . En effet, du fait de la forte densité électronique de l'antimoine, l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation du taux en antimoine.

3.5. Conclusion de l'étude

L'étude du dépôt de couches minces par co-pulvérisation $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ permet d'envisager un plus large panel de dépôt de couches minces. En effet, à partir de deux cibles de verres de chalcogénures, on a pu envisager l'élaboration de couches minces se déplaçant entièrement sur un pseudo-binaire, très proche de celui étudié pour les couches 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6, dont nous n'avons sélectionné que deux compositions. Ceci présente alors un intérêt majeur dans le cadre de l'élaboration de guide d'onde constitué d'alternance de couches présentant un fort contraste d'indices de réfraction par exemple mais également dans des objectifs prospectifs de composition. On peut ainsi arriver à déposer des couches minces de compositions variées et accéder à leurs propriétés optiques relativement rapidement et aisément sans à avoir à préparer une cible pour chaque composition. Néanmoins, on a pu noter la vitesse de dépôt relativement lente obtenue par cette méthode et la qualité des films qui pouvait être parfois médiocre suivant le couple de puissances appliquées sur les cibles. On peut par contre souligner la parfaite uniformité des films minces sur l'ensemble du substrat, ici de taille de 25 mm de diamètre. Ces deux méthodes de dépôts (pulvérisation et co-pulvérisation) paraissent donc très complémentaires et intéressantes suivant les approches d'étude choisies ou les objectifs applicatifs recherchés.

4. Analyses structurales des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6

Afin d'étudier et d'identifier les structures des couches minces, des analyses de diffusion Raman et XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ont été réalisées sur les deux compositions 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6. Nous avons pu voir, grâce au plan d'expériences, que le facteur le plus influent sur le dépôt de couches minces Ge-Sb-Se est la pression en argon, ainsi quatre pressions ont été choisies (dans le domaine d'étude précédemment analysé) afin d'étudier l'influence de la pression en argon sur la structure des couches minces : 5.10^{-3} mbar, $7,5.10^{-3}$ mbar, 1.10^{-2} mbar et 5.10^{-2} mbar. Les analyses XPS des couches minces 2S1G-Se-2 à 5.10^{-3} mbar et 2S1G-Se-6 à 1.10^{-2} mbar sont actuellement en cours et ne seront par conséquent pas présentées ici. Le temps de dépôt des couches minces a été choisi afin d'obtenir des épaisseurs identiques (environ 2,3 μm) et la puissance

RF appliquée a été fixée à 20 W pour la composition 2S1G-Se-2 et du fait de sa fragilité, 10 W pour 2S1G-Se-6.

Le **Tableau 7** présente les compositions des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6, ainsi que des cibles de verres, déterminées par microanalyse EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

Tableau 7 : Compositions chimiques des couches minces et des cibles 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 déterminées par EDS

Pression (mbar)	2S1G-Se-2			2S1G-Se-6		
	Ge	Sb	Se	Ge	Sb	Se
Théorique	28,1	6,3	65,6	12,5	25,0	62,5
Cible	27,6	5,9	66,5	12,6	24,5	62,9
5.10⁻³	32,7	6,0	61,3	15,9	25,9	58,2
7.5.10⁻³	31,7	5,7	62,6	15,2	25,1	59,7
1.10⁻²	30,2	6,2	63,6	14,8	24,5	60,7
5.10⁻²	26,9	5,3	67,8	13,3	23,0	63,7

4.1. Analyse Raman

Les spectres de diffusion Raman des couches 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 ont été mesurés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre micro-Raman confocal fonctionnant à 785 nm. La puissance du laser a été ajustée avec des filtres de densité afin de minimiser tout effet de photosensibilité de l'échantillon sous le faisceau. Le **Figure 31** présente les spectres de diffusion Raman des couches minces de chacune des deux compositions aux quatre pressions de dépôt 5.10⁻³ mbar, 7.5.10⁻³ mbar, 1.10⁻² mbar et 5.10⁻² mbar. Le **Figure 32** présente les rapports d'intensités des modes de vibration Raman des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6. Le rapport I_{ES}/I_{CS} c'est-à-dire le rapport des intensités relatives aux [GeSe₄] connectés par les arêtes (215 cm⁻¹) et par les sommets (200 cm⁻¹) et le rapport $I_{M-M}/(I_{CS}+I_{ES})$ où I_{M-M} est l'intensité du pic attribué aux liaisons M-M.

L'étude de la structure des verres de composition (GeSe₂)_{100-x}(Sb₂Se₃)_x par spectroscopie Raman (**Chapitre 2**) a révélé la présence de deux entités principales (**Figure 30**) : les tétraèdres [GeSe_{4/2}] reliées par les sommets et par les arêtes et les entités pyramidales [SbSe_{3/2}]. L'augmentation du taux d'antimoine dans la composition des verres engendre alors un changement progressif du réseau : tout d'abord les entités [GeSe_{4/2}] connectées par les arêtes sont favorisées par rapport à celles connectées par les sommets, puis lorsque la concentration en Sb₂Se₃ atteint ~33 % (2S1G-Se-4), le réseau s'équilibre entre entités pyramidales [SbSe_{3/2}] et tétraédriques avec néanmoins des défauts associés aux liaisons homopolaires. Enfin lorsque le taux en Sb atteint les valeurs les plus élevées

(comme pour la composition 2S1G-Se-6), on a apparition de plus en plus nette des motifs $\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$, bien que très minoritaires.

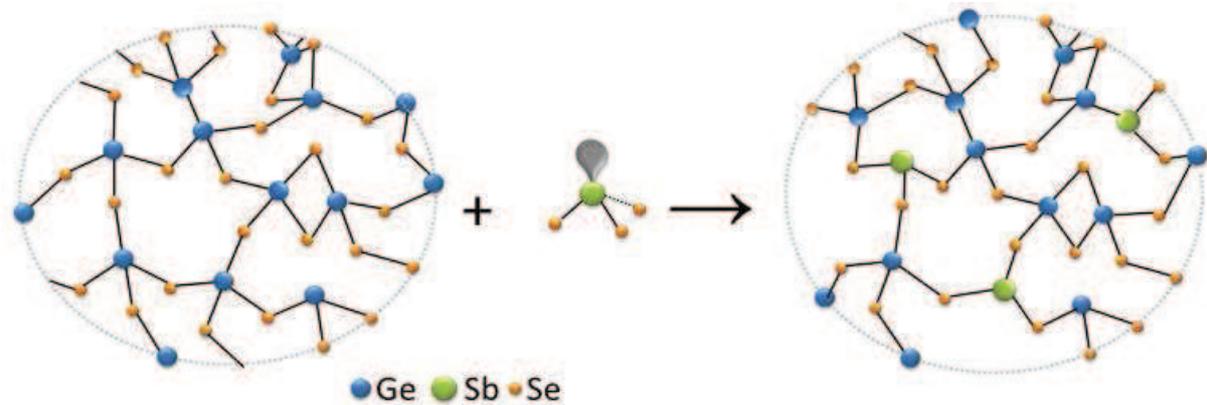


Figure 30 : Structure du réseau des verres 2S1G-Se-2 $((\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ avec $\sim x = 10$)

Dans le cas de l'étude des couches minces de composition $\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$ (2S1G-Se-2) (**Figure 31 a**), on observe deux pics principaux à $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ et $\approx 215 \text{ cm}^{-1}$ attribués respectivement au mode d'étirement symétrique (A_1) des tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ reliés par les sommets et au mode de vibration A_1^c de $[\text{GeSe}_{4/2}]$ souvent attribué également aux tétraèdres reliés par les arêtes. Le spectre de diffusion Raman présente également un pic à $\approx 170 \text{ cm}^{-1}$ dû à la contribution des liaisons Ge-Ge dans les entités $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$. On peut supposer qu'il y a recouvrement de ce pic avec le pic caractéristique des vibrations des liaisons Sb-Sb dans $\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$ et des liaisons mixtes Ge-Sb. Enfin, on observe le pic caractéristique du mode d'étirement symétrique A^1 des liaisons Se-Se dans les tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ reliés par les sommets ($\approx 265 \text{ cm}^{-1}$).

On note une diminution de l'intensité de la bande située à 215 cm^{-1} (**Figure 32 a**) avec la pression en argon, par conséquent on a une diminution du nombre d'entités $[\text{GeSe}_4]$ connectées par les arêtes par rapport à celles connectées par les sommets. De même, on constate une diminution de l'intensité de la bande à $\approx 170 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique des liaisons Ge-Ge dans $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$, jusqu'à atteindre une intensité très faible à forte pression ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar). On observe également une diminution de l'intensité de la bande à 265 cm^{-1} lorsque la pression de dépôt est inférieure à $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Ainsi, à basse pression, on tend à former des entités $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ au détriment des tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$, on observe alors à basse pression un déficit en Se par rapport à la composition de la cible (composition stœchiométrique). Ceci se confirme avec l'étude de la composition des couches minces 2S1G-Se-2 par analyse EDS, en effet on observe, à forte pression ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar), une forte augmentation de la proportion en sélénium qui se traduit par la formation de tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$. En conclusion, lorsque la pression en argon est élevée, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, la structure des couches minces est proche

de celle de la cible (**Chapitre 2**), c'est-à-dire un réseau vitreux composé principalement d'entités $[\text{GeSe}_{4/2}]$ reliés par les sommets et par les arêtes.

Les couches minces 2S1G-Se-6 ont également été étudiées par spectroscopie de diffusion Raman (**Figure 31 b**). Le spectre se compose d'une bande principale due aux contributions des bandes caractéristiques de l'étirement symétrique A_1 des tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ reliés par les sommets ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$), du mode de vibration A_1^c de $[\text{GeSe}_{4/2}]$ reliés par les arêtes ($\approx 215 \text{ cm}^{-1}$), de l'étirement des liaisons Sb-Se dans les entités pyramidales $[\text{SbSe}_{3/2}]$ ($\approx 190 \text{ cm}^{-1}$) et des liaisons Sb-Sb dans $\text{Se}_2\text{Sb-Sb-Se}_2$ ($\approx 155 \text{ cm}^{-1}$) (**Chapitre 2**). On observe également un pic à $\approx 170 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des liaisons Ge-Ge dans $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$.

On note une diminution de l'intensité du pic à $\approx 170 \text{ cm}^{-1}$ (**Figure 32**) lorsque la pression en argon augmente. Ainsi, à fortes pressions (1.10^{-2} mbar et 5.10^{-2} mbar), le pic caractéristique des liaisons Ge-Ge dans $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ tend à disparaître. Comme dans le cas des couches minces de composition 2S1G-Se-2, c'est à forte pression que la structure des couches minces riches en antimoine (2S1G-Se-6) se rapproche de la structure de la cible. Ainsi, à forte pression, le réseau se compose majoritairement d'entités pyramidales $[\text{SbSe}_{3/2}]$ et de motifs $\text{Se}_2\text{Sb-Sb-Se}_2$. L'étude de la composition chimique des couches minces confirme qu'à forte pression (5.10^{-2} mbar), elles sont d'avantage proche de la cible de verre.

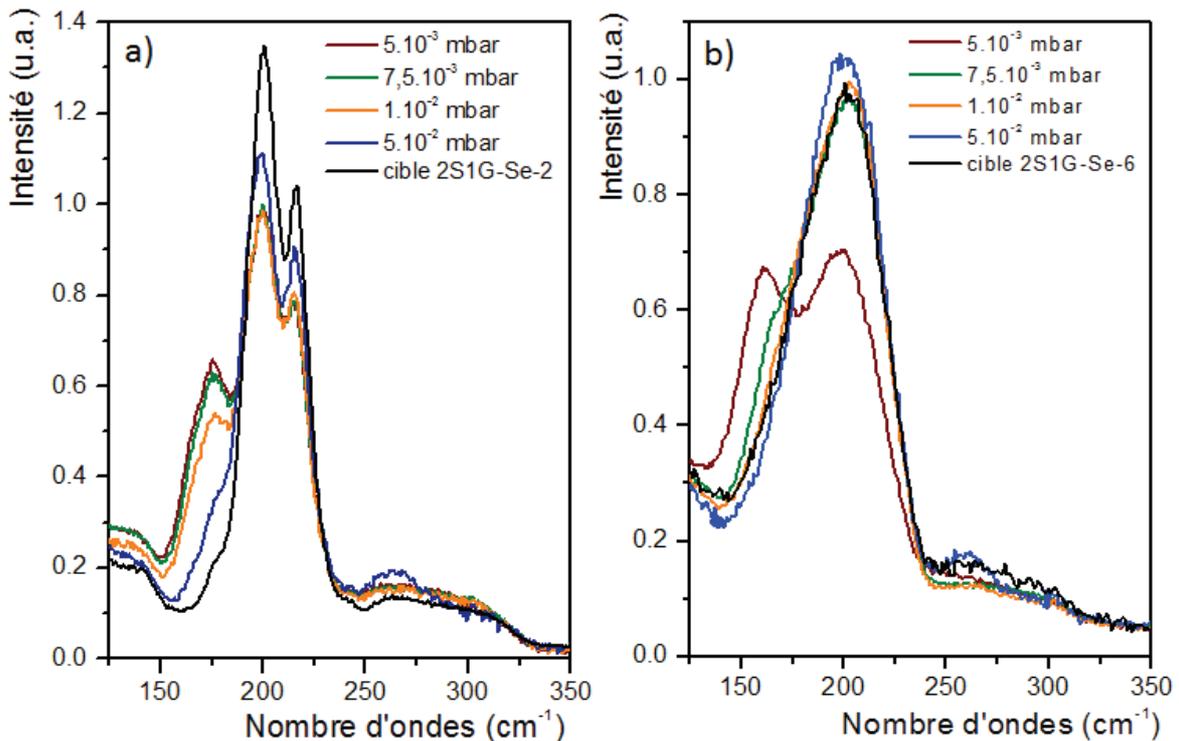


Figure 31 : Spectres de diffusion Raman des couches minces 2S1G-Se-2 (a) et 2S1G-Se-6 (b)

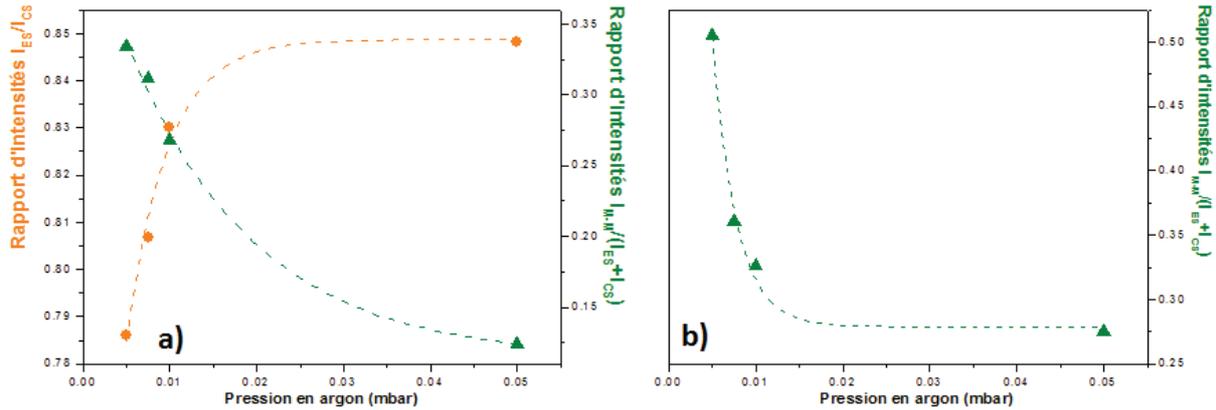


Figure 32 : Rapports d'intensités des modes de vibration Raman en fonction de la pression en argon des couches minces 2S1G-Se-2 (a) et 2S1G-Se-6 (b)

4.2. Analyse par spectroscopie de photoélectrons X de couches 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6

L'analyse XPS des couches minces a été réalisée en collaboration avec Christophe Cardinaud (IMN, Nantes).

4.2.1. Principe de l'analyse XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (ou ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique non destructive d'analyse de surface. Lorsque le matériau est soumis à une radiation électromagnétique X, il émet des électrons, les photoélectrons. L'analyse du spectre en énergie des électrons éjectés permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de la surface de l'échantillon telles que l'identification des atomes et la détermination des liaisons chimiques.

Le processus de photoémission a été décrit par Spicer et al. [46, 47] : un photon X, d'énergie $h\nu$, est absorbé par un électron d'un niveau de cœur. Cet électron est alors arraché de l'atome et acquiert une énergie cinétique E_c , transférant le photoélectron à la surface de l'échantillon. Lors de son transfert, il peut soit atteindre la surface du matériau avec son énergie initiale E_c , soit interagir de manière inélastique avec le solide et arriver à la surface de l'échantillon avec une énergie inférieure à E_c , ou bien encore être absorbé et ne jamais atteindre la surface de l'échantillon. L'analyse en énergie cinétique des électrons qui atteignent la surface permet d'obtenir un spectre dont l'intensité donnée par l'axe des ordonnées représente le nombre d'électrons qui arrivent sur le détecteur du spectrophotomètre et en abscisses leur énergie de liaison E_l .

Un spectre XPS se compose principalement de pics caractéristiques des photoélectrons, de pics satellites, de pics caractéristiques des transitions Auger et d'un fond continu du aux électrons secondaires. Les photoélectrons qui ont traversé le matériau sans perte d'énergie forment une série de pics dont la position est directement reliée à l'élément duquel il provient ainsi qu'à son environnement chimique (Ge : (Ar) 3d¹⁰ 4s² 4p², Sb : (Kr) 4d¹⁰ 5s² 5p³ et Se : (Ar) 3d¹⁰ 4s² 4p⁴). L'analyse XPS permet d'identifier tous les éléments chimiques excepté l'hydrogène et l'hélium.

4.2.2. Calibration de l'appareillage

Le facteur de sensibilité du niveau de cœur analysé (RSF) est relié à l'intensité (I) en XPS suivant l'Equation 8 :

$$I \propto N * RSF \quad \text{Equation 8}$$

Avec N la densité atomique. Le facteur de sensibilité RSF va dépendre de trois grandeurs :

- la section efficace de photo-ionisation du niveau de cœur,
- la transmission de l'analyseur pour le photoélectron,
- le libre parcours moyen inélastique dans le matériau pour le photoélectron.

Le facteur RSF va donc dépendre du niveau atomique, de l'appareillage et du matériau étudié. Dans un matériau binaire homogène de forme A_xB_{1-x}, la composition sera donné de façon relative par les quantités :

$$x = \frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{I_A / RSF_A}{\sum_{i=A}^B I_i / RSF_i} \quad \text{Equation 9}$$

$$1 - x = \frac{N_B}{N_A + N_B} = \frac{I_B / RSF_B}{\sum_{i=B}^B I_i / RSF_i} \quad \text{Equation 10}$$

On peut calculer de façon absolue, en principe, les trois paramètres intervenant dans le RSF, cependant les valeurs tabulées dans le logiciel de traitement des spectres sont données relativement à un niveau de cœur pris en référence. Ces valeurs sont également des valeurs moyennes calculées à partir d'échantillons de référence, qui peuvent ne pas être représentatifs de l'échantillon à analyser. Ainsi, il est préférable de vérifier la cohérence des RSF dans le cas du matériau considéré avec un échantillon de référence du même type que l'échantillon à analyser.

Dans le cas de l'analyse XPS de nos couches minces 2S1G-Se-2 (Ge_{28,1}Sb_{6,3}Se_{65,6}) et 2S1G-Se-6 (Ge_{12,5}Sb₂₅Se_{62,5}), l'échantillon de référence choisi est une cible de composition Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅. Cette

cible a été fracturée afin d’obtenir une tranche « fraîche » dans le volume du matériau pour être analysée par XPS. Le niveau de cœur Se 3d a été choisi comme niveau de référence, c’est-à-dire que les facteurs de sensibilité des niveaux Ge 3d et Sb 4d ont été ajustés par rapport à celui donné par le niveau de cœur Se 3d. La composition nominale du verre $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ a été déterminée en utilisant l’appareillage Kratos Axis-Ultra et le logiciel Casa XPS. Dans un deuxième temps, les facteurs RSF ont été testés sur une autre cible cette fois-ci commerciale (Schott), également analysée après fracture, de composition $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$. Le **Tableau 18** regroupe les compositions ainsi déterminées par analyse XPS mais également par EDS ($\pm 0,5\%$) (raies LLL, 20 kV).

Tableau 18 : Compositions chimiques déterminées par XPS et EDS des échantillons de référence

		Composition chimique		
		Ge (% _{at})	Sb (% _{at})	Se (% _{at})
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$	EDS	25,4	10,5	64,1
	XPS	25	10	65
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	EDS	28,0	12,4	59,6
	XPS	27	12	61

4.2.3. Résultats

La spectroscopie XPS a été utilisée pour décrire les liaisons mises en jeu à la surface des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6. Faisant suite à l’étude réalisée dans le cadre du plan d’expérience, les dépôts de couches minces ont été réalisés en utilisant quatre pressions en Ar différentes : 5.10^{-3} mbar, $7,5.10^{-3}$ mbar, 1.10^{-2} mbar et 5.10^{-2} mbar. Les spectres d’analyses XPS sont présentés en **Figures 34 (a) - (i)** et **Figures 35 (a) - (i)**. Le **Tableau 19** et le **Tableau 20** donnent les énergies de liaison BE, les largeurs à mi-hauteur (FWHM) et le pourcentage de chacun des types de liaison. Les analyses XPS des couches minces 2S1G-Se-2 à 5.10^{-3} mbar et 2S1G-Se-6 à 1.10^{-2} mbar sont actuellement en cours et ne seront par conséquent pas présentées ici.

La **Figure 33** montre l’évolution de la composition des couches minces 2S1G-Se-2 (**Figure 33 a**) et 2S1G-Se-6 (**Figure 33 b**) en fonction de la pression en argon appliquée. On note alors un comportement similaire de la composition des couches minces par rapport à la cible entre les résultats obtenus en XPS et en EDS : à faible pression ($\leq 1.10^{-2}$ mbar), on constate un déficit en élément chalcogène puis un excès en Se à forte pression. En revanche, on observe un comportement inverse pour le germanium, c’est-à-dire un excès en Ge à basse pression ($\leq 1.10^{-2}$ mbar) et un déficit à forte pression (5.10^{-2} mbar). Dans le cas de l’antimoine, pour les couches minces 2S1G-Se-2, on note une composition proche de celle de la cible que l’on retrouve à forte pression (1.10^{-2} et 5.10^{-2}

mbar) pour les couches minces 2S1G-Se-6. Cependant, les résultats obtenus à basse pression pour cette même composition, diffèrent. Les résultats XPS et EDS sur le dépôt de 2S1G-Se-6 à 1.10^{-2} mbar nous permettront de confirmer ou la tendance observée.

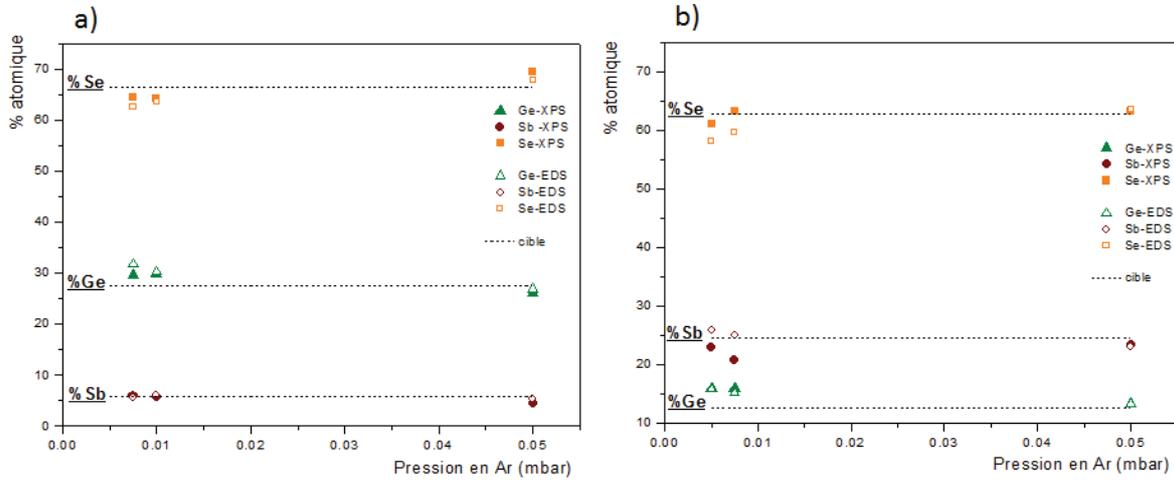


Figure 33 : Compositions chimiques des couches minces 2S1G-Se-2 (a) et 2S1G-Se-6 (b) déterminées par EDS et XPS en fonction de la pression en argon

En compléments des analyses Raman précédemment présentées, les analyses XPS sur les couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 permettent de décrire leur structure. La structure des niveaux de cœur de Sb 4d et Ge 3d est relativement complexe à étudier du fait du recouvrement des pics. Cependant on peut noter que les niveaux de cœur Sb 4d et Ge 3d reflètent la variation du rapport Ge/Sb obtenu par l'analyse EDS des couches minces en fonction de la pression en argon. Ainsi, pour ces deux compositions de couches minces, on observe la présence des espèces $SbSe_3$ et $GeSe_4$ majoritairement mais aussi d'entités $(Ge,Sb)-Sb-Se_2$ et $(Ge,Sb)-Ge-Se_3$ en moindre quantité (**Figure 34 a, b, c** et **Figure 35 a, b, c**). Ces liaisons homopolaires ont également été démontrées par XPS sur les verres à base de sélénium des systèmes Ge-Se et Ge-Sb-Se [48, 49] et dans le cas de l'étude de nos verres $(GeSe_2)_{100-x}(Sb_2Se_3)_x$ par spectroscopie de diffusion Raman (**Chapitre 2, 4.2.**). Les proportions en $(Ge,Sb)-Sb-Se_2$ varient respectivement pour 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 entre 0,6 %_{at} et 0,5 %_{at} ($7,5.10^{-3}$ mbar à 5.10^{-2} mbar) et entre 5,5 %_{at} et 0 %_{at} (5.10^{-3} mbar à 5.10^{-2} mbar). De même, les proportions en $(Ge,Sb)-Ge-Se_3$ varient respectivement pour 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 entre 3,5 %_{at} et 1,2 %_{at} et entre 4,0 %_{at} et 0 %_{at}. Ces résultats sont en accord avec l'analyse Raman des couches minces, en effet à forte pression (5.10^{-2} mbar), on observe une forte diminution de l'intensité des pics attribués aux liaisons Ge-Ge (≈ 170 cm^{-1}) et Sb-Sb (≈ 155 cm^{-1}), ce qui correspond à la pression où les proportions en $(Ge,Sb)-Ge-Se_3$ et $(Ge,Sb)-Sb-Se_2$ sont minimales : respectivement 1,2 %_{at} et 0,5 %_{at} pour 2S1G-Se-2 et 0 %_{at} pour 2S1G-Se-6.

Les deux doublets du sélénium ($3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$) doivent être pris en compte afin d'analyser les résultats du Se 3d (**Figure 35 g, h, i** et **Figure 36 g, h, i**). Du fait de leur électronégativité très proche (Ge (2,01) et Sb (2,05)) [48-50], les entités majoritaires (Ge, Sb)-Se-(Ge,Sb) présentes dans le réseau vitreux des couches minces doivent avoir un déplacement chimique similaires. Cependant deux composantes sont nécessaires pour décrire la raie du Se 3d. Aussi observe-t-on également la présence d'un deuxième type de sélénium qui ne peut être attribué à des entités Se-O_x dont la position a été clairement établie [51]. Cette deuxième composante a été proposée par Roman Golovchak, bien que décrivant la structure des verres déficitaires en sélénium, comme étant relatif à la présence d'une deuxième entité où le sélénium va présenter une liaison homopolaire : Se-Se-(Ge,Sb) [48-50]. La proportion de Se-Se-(Ge,Sb) est plus élevée dans le cas de dépôts réalisés à haute pression en argon (**Tableau 19** et **Tableau 20**). Pour cette pression, cette interprétation peut également être déduite de l'analyse Raman montrant un réseau vitreux composé principalement de tétraèdres GeSe₄ reliés par les sommets et par les arêtes et de liaisons Se-Se en adéquation avec l'étude de la composition des films. Il est cependant important de noter que cette deuxième composante Se-Se-(Ge,Sb) semble très élevée dans ces verres proches de la stœchiométrie ou déficitaire en sélénium. Il est raisonnable de penser qu'une autre forme d'entité puisse venir contribuer à faire pousser cette composante comparativement aux entités (Ge,Sb)-Se-(Ge, Sb). On peut ainsi proposer que les sélénium impliqués dans les liaisons entre deux tétraèdres [GeSe_{4/2}] reliés par les arêtes puisse également contribuer à cette deuxième composante [33, 49].

De même, l'étude du niveau de cœur Ge 3d montre que la proportion relative aux tétraèdres [GeSe_{4/2}] augmente dans le cas d'une pression en argon élevée de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar (**Tableau 19** et **Tableau 20**, ce qui est en accord avec les analyses Raman où les couches minces déposées avec une pression en Ar élevée se rapprochent d'avantage de la structure de la cible. Par exemple, dans le cas des couches minces de composition 2S1G-Se-6, les proportions de Ge-(Se)₄ et de (Ge,Sb)-Ge-Se₃ à $5 \cdot 10^{-2}$ mbar sont respectivement de 13,4 %_{at} et 0 %_{at} et à $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, les proportions sont de 11,9 %_{at} et 4 %_{at}. De même, les proportions de Sb-(Se)₃ et (Ge,Sb)-Sb-(Se)₂ à $5 \cdot 10^{-2}$ mbar sont respectivement de 23,4 %_{at} et 0 %_{at} et à $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, les proportions sont de 17,5 %_{at} et 5,5 %_{at}. On constate ainsi qu'à forte pression les liaisons M-M sont absentes.

4.2.4. Analyse angulaire et érosion ionique des couches minces 2S1G-Se-6

On réalise alors une érosion ionique in situ de la surface de nos échantillons avec un plasma d'argon (4kV, 100 μA). Les quatre couches minces 2S1G-Se-6 (déposées à des pressions en Ar de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, $7,5 \cdot 10^{-3}$ mbar et $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) ont subi une érosion de 120 secondes suivie d'une analyse

XPS puis une deuxième érosion de 720 secondes suivie également d'une analyse XPS. L'objectif est ainsi de suivre l'évolution des liaisons mises en jeu et de la composition chimique des couches minces 2S1G-Se-6.

Après 120 secondes d'érosion des quatre couches minces 2S1G-Se-6, on note une disparition des oxydes (Sb 3d et Ge 2p). De plus, on constate également un comblement du « creux » entre les deux composantes Sb 4d, on a donc un doublet supplémentaire décalé vers les plus faibles énergies de liaison. De même, on note un fort élargissement du côté des faibles énergies de liaison de la composante Ge 3d. Après 720 secondes d'érosion, l'élargissement du côté des faibles énergies de liaison augmente légèrement. Une augmentation de la proportion des liaisons Ge-Ge et Sb-Sb est donc observable dès lors que l'on érode ioniquement la couche (**Figure 37**). On note également que les formes spectrales des quatre couches minces 2S1G-Se-6 après érosion sont semblables, cependant dans le cas de la pression élevée en argon (5.10^{-2} mbar), le rapport Sb/Ge est plus grand (**Figure 38**). Cette méthode d'érosion parfois préconisée pour l'étude de la surface de matériaux contaminée par la pollution de surface ne peut être employée pour les couches de séléniures. Par contre, cette étude par érosion a permis de déterminer de façon sûre la position des liaisons M-M. Afin de vérifier l'éventuelle pollution par l'oxygène, nous avons procédé à une étude angulaire (**Figure 39**). L'analyse des spectres XPS permet d'étudier, pour un angle d'incidence de 0° , l'extrême surface des couches minces soit environ 15 nm et seulement 2 – 3 nm pour un angle d'incidence de 70° . Ainsi, l'analyse XPS peut être influencée par la présence d'oxydes à la surface des couches minces. On constate alors sur la **Figure 39** une très faible pollution en oxygène, du fait de la forme des spectres très similaires, de la couche mince 2S1G-Se-6 déposée à pression élevée (5.10^{-2} mbar).

Tableau 19: Energie de liaison (BE en eV), largeur à mi-hauteur (FWHM en eV) et pourcentage du type de liaison (%_{liaison}) des différentes composantes Se 3d_{5/2}, Ge 3d_{5/2}, Sb 4d_{5/2} et Sb 3d_{5/2} des couches minces 2S1G-Se-2 pour les quatre pressions de dépôt (7,5.10⁻³, 1.10⁻² et 5.10⁻² mbar)

Niveau de cœur	Espèces	7,5.10 ⁻³ mbar			1.10 ⁻² mbar			5.10 ⁻² mbar		
		BE (eV)	FWHM	% _{liaison}	BE (eV)	FWHM	% _{liaison}	BE (eV)	FWHM	% _{liaison}
Se 3d _{5/2}	Se-(Ge,Sb) ₂	53,75	0,87	85	53,75	0,86	86	53,75	0,91	68
	Se-Se-(Ge,Sb) ₂	54,35	0,87	15	54,32	0,86	14	54,29	0,91	32
Ge 3d _{5/2}	Ge-(Se) ₄	30,35	0,80	90	30,37	0,80	88	30,35	0,80	95
	(Ge,Sb)-Ge-(Se) ₃	29,94	0,80	10	29,96	0,80	12	29,80	0,80	5
Sb 4d _{5/2}	Sb-(Se) ₃	32,73	0,80	89	32,73	0,80	91	32,71	0,80	89
	(Ge,Sb)-Sb-(Se) ₂	32,16	0,80	11	32,19	0,80	9	32,23	0,80	11
Sb 3d _{5/2}	Sb-(Se) ₃	528,87	0,95	97	528,87	0,95	98	528,83	0,95	98
	(Ge,Sb)-Sb-(Se) ₂	527,90	0,95	3	527,90	0,95	2	528,30	0,95	2
	Sb-Ox	531,22	1,85	-	530,77	2,05	-	530,58	1,53	-

Tableau 20 : Energie de liaison (BE en eV), largeur à mi-hauteur (FWHM en eV) et pourcentage du type de liaison (% liaison) des différentes composantes Se 3d_{5/2}, Ge 3d_{5/2}, Sb 4d_{5/2} et Sb 3d_{5/2} des couches minces 2S1G-Se-6 pour les quatre pressions de dépôt (5.10⁻³, 7,5.10⁻³ et 5.10⁻² mbar)

Niveau de cœur	Espèces	5.10 ⁻³ mbar			7,5.10 ⁻³ mbar			5.10 ⁻² mbar		
		BE (eV)	FWHM	% liaison	BE (eV)	FWHM	% liaison	BE (eV)	FWHM	% liaison
Se 3d _{5/2}	Se-(Ge,Sb) ₂	53,50	1,03	89	53,57	0,98	86	53,50	0,86	79
	Se-Se-(Ge,Sb) ₂	52,92	1,03	11	54,32	0,98	14	54,06	0,86	21
Ge 3d _{5/2}	Ge-(Se) ₄	30,21	0,88	75	30,29	0,84	93	30,30	0,77	100
	(Ge,Sb)-Ge-(Se) ₃	29,68	0,88	25	29,57	0,84	7	29,61	0,77	0
Sb 4d _{5/2}	Sb-(Se) ₃	32,66	0,83	76	32,70	0,80	95	32,68	0,78	100
	(Ge,Sb)-Sb-(Se) ₂	32,13	0,83	24	31,95	0,80	5	32,01	0,78	0
Sb 3d _{5/2}	Sb-(Se) ₃	528,83	0,95	93	528,81	0,94	93	528,80	0,88	97
	(Ge,Sb)-Sb-(Se) ₂	527,94	0,95	7	527,80	0,94	7	527,75	0,88	3
	Sb-Ox	530,42	1,25	-	530,29	1,21	-	529,95	1,01	-

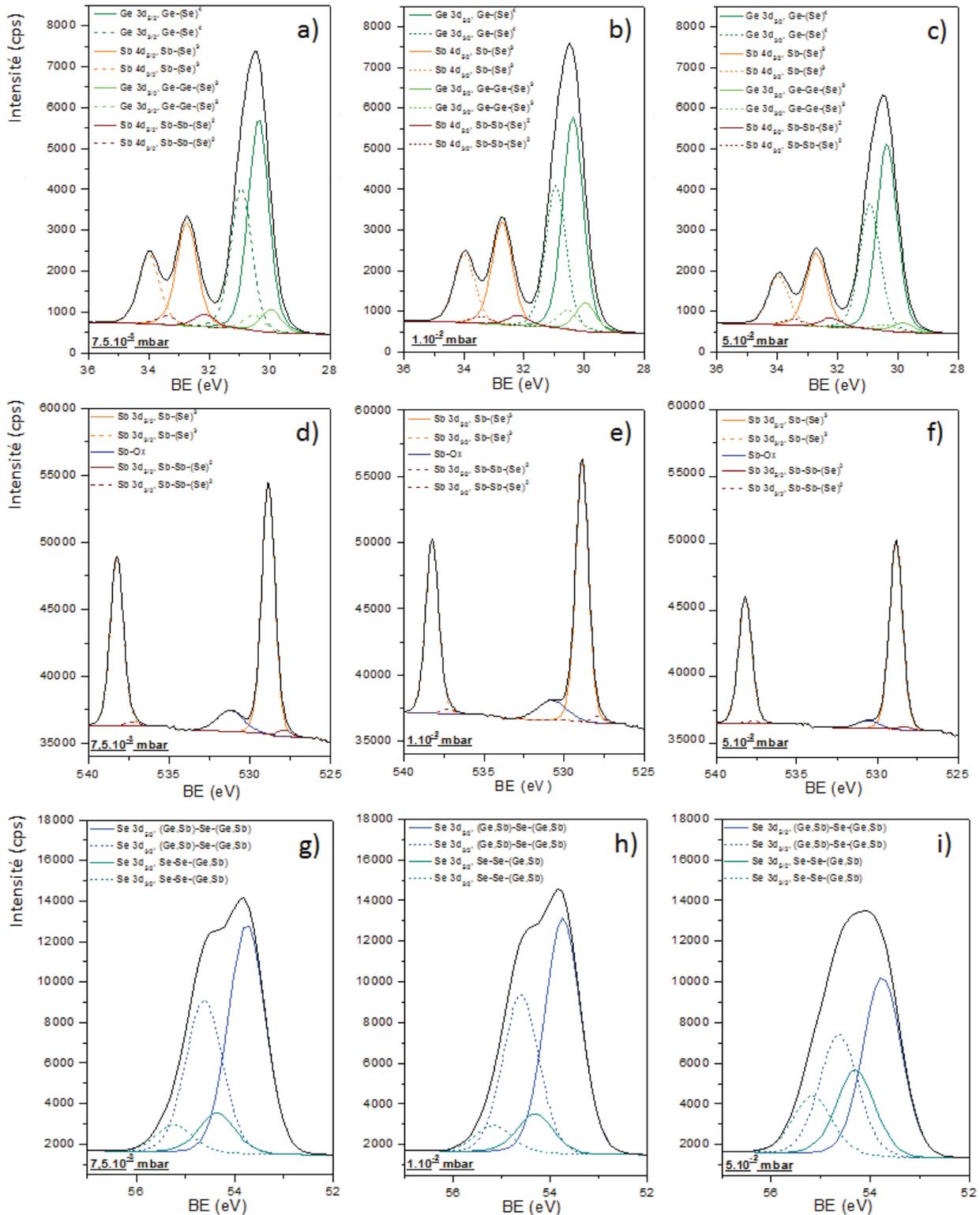


Figure 35 : Spectres XPS des couches minces 2S1G-Se-2 ($\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$) déposées sous une pression en Ar de $7,5 \cdot 10^{-3}$ mbar, $1 \cdot 10^{-2}$ mbar et $5 \cdot 10^{-2}$ mbar : a), b) et c) spectres des niveaux de cœur Ge 3d et Sb 4d, d), e), et f) spectres des niveaux de cœur Sb 3d et g), h) et i) spectres des niveaux de cœur Se 3d

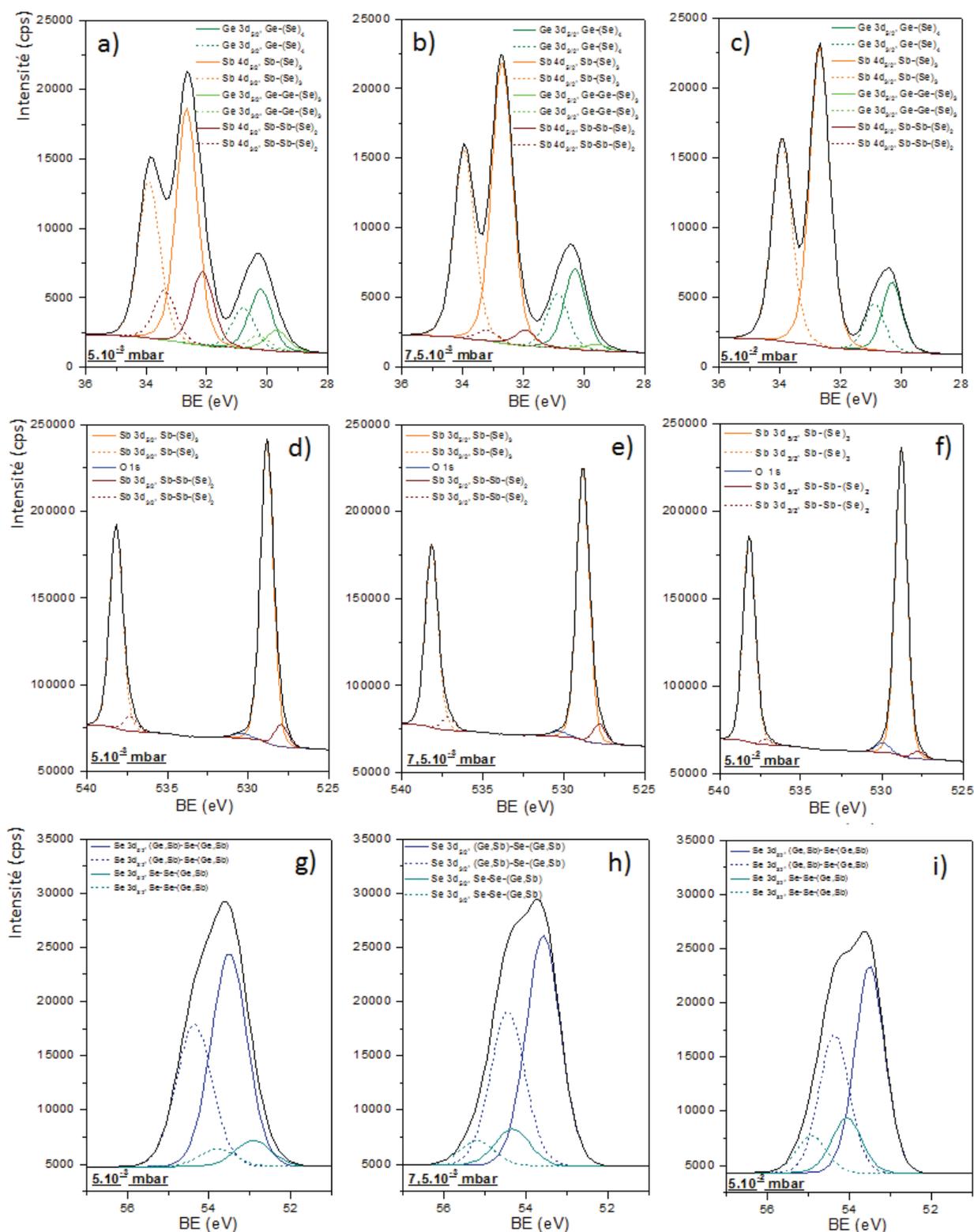


Figure 36 : Spectres XPS des couches minces 2S1G-Se-6 ($\text{Ge}_{12.5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62.5}$) déposées sous une pression en Ar de 5.10^{-3} mbar, $7,5.10^{-3}$ mbar et 5.10^{-2} mbar : a), b) et c) spectres des niveaux de cœur Ge 3d et Sb 4d, d), e) et f) spectres des niveaux de cœur Sb 3d et g), h) et i) spectres des niveaux de cœur Se 3d

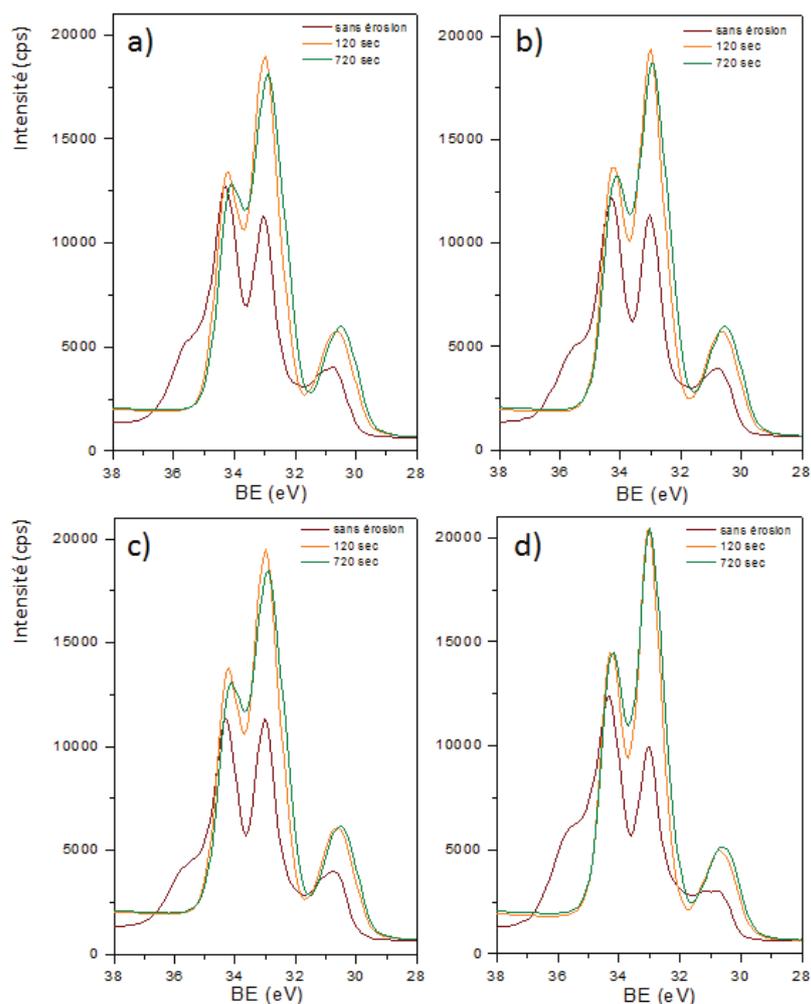


Figure 37 : Spectres XPS des couches minces 2S1G-Se-6 (Sb 4d, Ge 3d) déposées à une pression en Ar de a) 5.10^{-3} mbar, b) $7,5.10^{-3}$ mbar, c) 1.10^{-2} mbar et d) 5.10^{-2} mbar en fonction du temps d'érosion

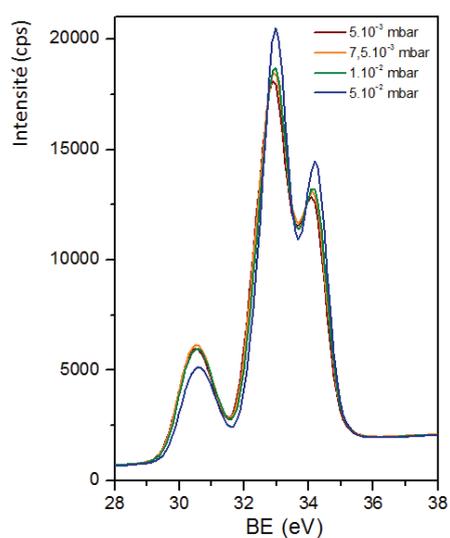


Figure 38 : Spectres XPS des couches minces 2S1G-Se-6 (Sb 4d, Ge 3d) en fonction de la pression en Ar appliquée lors du dépôt après un temps d'érosion de 720 secondes

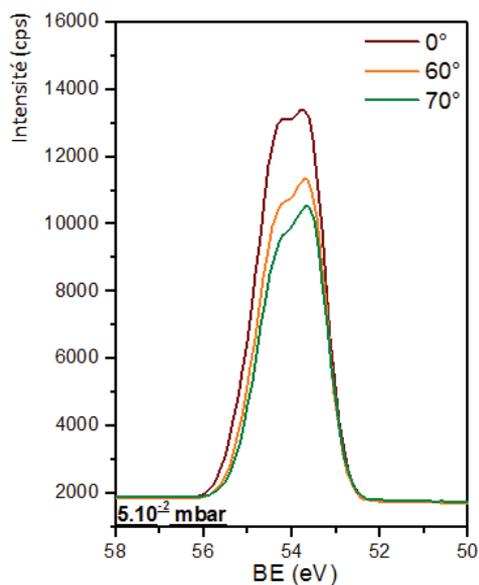


Figure 39 : Spectres XPS de la couche mince 2S1G-Se-2 déposée à 5.10^{-2} mbar (Se 3d) en fonction de l'angle d'incidence (0° , 60° et 70°)

5. Mesure de l'angle de contact

Les mesures d'angles de contact, ont été réalisées à l'Université de Pardubice (UPCE), en collaboration avec Petr Němec, dans le cadre d'une formation doctorale en mobilité internationale proposée par l'IFREMER pour une durée de 2 mois à l'UPCE.

5.1. Principe de la mesure

La mouillabilité permet de décrire comment un liquide s'étale à la surface d'un solide, elle est caractérisée par l'angle de contact θ . La mesure de l'angle de contact permet ainsi de calculer l'énergie de surface du solide et de déterminer la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide/solide. On pourra alors déduire de ces résultats le caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface de couches minces de verres de chalcogénures.

5.1.1. Angle de contact ϑ

Afin de caractériser l'état de surface de nos échantillons, nous avons déterminé l'énergie de surface (en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$), c'est à dire le travail minimum nécessaire à l'accroissement d'une interface par unité d'aire, propre aux couches minces déposées. La technique employée consiste à déposer sur la surface de la couche mince une goutte d'un liquide, dont les propriétés thermo-physiques et tensiométriques sont connues, et à mesurer l'angle de contact ϑ (en $^\circ$) entre cette goutte et la

surface. Cet angle ϑ correspond plus précisément à l'angle formé entre la surface du verre et la tangente à la base de la goutte (**Figure 40**). On peut décrire le comportement de la surface de l'échantillon en s'intéressant à la valeur de l'angle de contact qui caractérise la mouillabilité de la surface du film:

- Si l'angle de contact ϑ est petit (**Figure 40 a**), il y a une forte interaction entre le liquide et le solide, l'interface solide/liquide est large et la mouillabilité est grande. La surface est donc hydrophile (dans le cas de l'eau).

- Si l'angle de contact ϑ est grand (**Figure 40 b**), l'interaction entre le liquide et le solide est faible, l'interface et la mouillabilité sont par conséquent faibles. La surface est hydrophobe (dans le cas de l'eau).

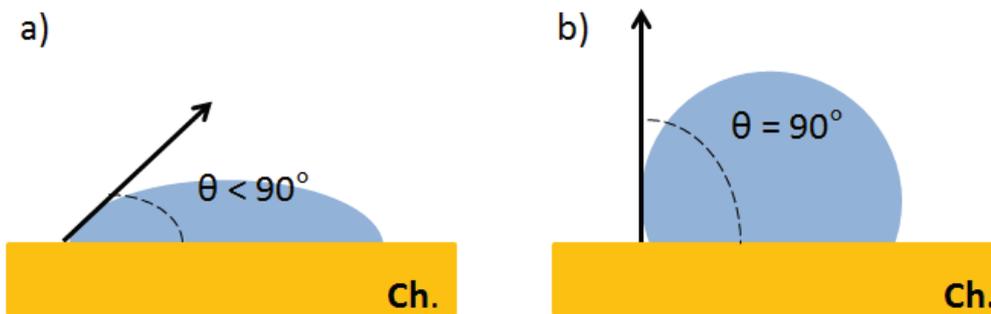


Figure 40 : Schéma de principe de la mouillabilité d'une surface hydrophile (a) et hydrophobe (b)

En utilisant plusieurs liquides de référence différents, on peut accéder à l'énergie de surface du matériau en utilisant, par exemple, le modèle de Owens-Wendt. Pour cela, on dépose à la surface de l'échantillon une goutte de liquide à l'aide d'une seringue. La mesure de l'angle de contact ϑ se fait à partir de la capture d'image d'une caméra. Le contour de la goutte est numérisé et l'angle de contact est caractérisé par une méthode d'interpolation par arc de cercle (**Figure 41**).

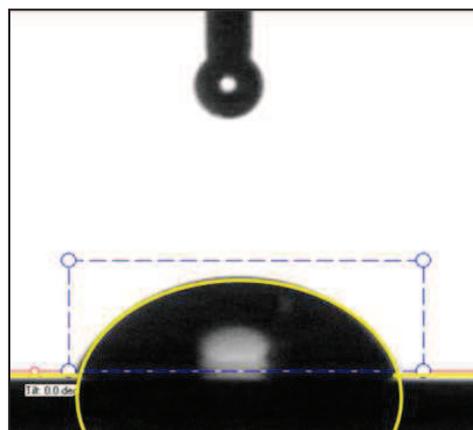


Figure 41 : Capture d'image d'une goutte d'eau à la surface d'une couche mince 2S1G-Se-2

5.1.2. Tension de surface

La stabilisation de la goutte met en jeu trois grandeurs interfaciales : l'énergie de surface solide/gaz γ_{SG} ou γ_s (en mN.m^{-1}), la tension superficielle liquide/gaz γ_{LG} ou γ_L (en mN.m^{-1}) et la tension interfaciale solide/liquide γ_{SL} (en mN.m^{-1}). La forme de la goutte à la surface du solide est ainsi régie par trois paramètres (**Figure 42**) :

- la tension de surface à l'interface solide/liquide γ_{SL} ,
- la tension de surface à l'interface solide/air γ_s ,
- la tension de surface à l'interface liquide/air γ_L .

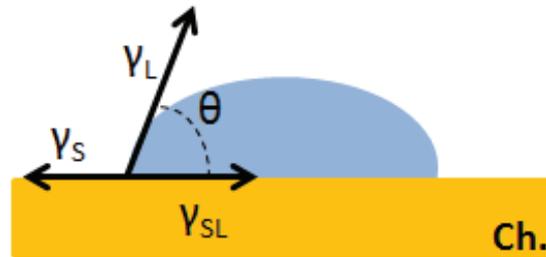


Figure 42 : Tensions de surface aux interfaces air/liquide/solide

Au niveau des interfaces, il existe une discontinuité des forces moléculaires du matériau ce qui implique la présence d'une énergie de surface ou tension de surface correspondant à l'énergie nécessaire pour accroître la surface de l'interface de 1 m^2 , elle s'exprime en mJ.m^{-2} ou mN.m^{-1} .

L'équation de Young permet de relier ces grandeurs interfaciales γ_{SL} , γ_s , γ_L au cosinus de l'angle ϑ :

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad \text{Equation 11}$$

L'étude consiste à déterminer la tension de surface du solide γ_s (ou de ses composantes) à partir de l'angle de contact ϑ déterminé expérimentalement et de la tension de surface du liquide γ_L qui est connue. Les tensions de surface γ_{SL} et γ_s n'étant pas connues, on utilise alors différents modèles afin de les déterminer. Dans le cas de l'étude des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6, on utilisera et décrira le modèle de Owens-Wendt.

5.1.3. Modèle de Owens-Wendt

Dans le modèle de Owens-Wendt [52], l'énergie de surface est décomposée en deux composantes que ce soit pour le solide ou le liquide : une composante dispersive γ^d et une composante polaire γ^p . La composante dispersive γ^d modélise les interactions de Van der Waals, correspondant aux interactions électromagnétiques de faible intensité entre les atomes et/ou molécules mis en

présence. La composante polaire γ^p modélise quant à elle les interactions dipôle-dipôle, les liaisons hydrogène et, s'il y a lieu, le phénomène d'interaction acide-base de Lewis.

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad \text{Equation 12}$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad \text{Equation 13}$$

L'Equation 14 relie les composantes dispersives et polaires du liquide et du solide à l'angle de contact θ telle que :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{(\gamma_L^d + \gamma_S^d)} + 2\sqrt{(\gamma_L^p + \gamma_S^p)} \quad \text{Equation 14}$$

Les inconnues étant les composantes dispersive et polaire du solide (γ_S^d et γ_S^p), on peut les déterminer à partir des angles de contact d'au moins deux solutions dont les propriétés tensiométriques sont connues en effectuant une régression linéaire de la forme :

$$\frac{\gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L^d}}(1 + \cos \theta) = \sqrt{\gamma_S^p} \times \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad \text{Equation 15}$$

$$A_1(1 + \cos \theta) = a \times A_2 + b \quad \text{Equation 16}$$

$$A_1 = \frac{\gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \quad \text{Equation 17}$$

$$A_2 = \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} \quad \text{Equation 18}$$

$$a^2 = \gamma_S^p, \text{ et } b^2 = \gamma_S^d \quad \text{Equation 19}$$

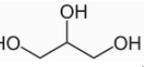
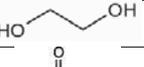
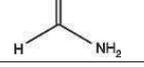
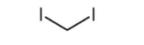
On peut ainsi déterminer la tension de surface du solide γ_S :

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d = a^2 + b^2 \quad \text{Equation 20}$$

5.2. Analyses des mesures pour une couche 2S1G-Se2 et 2S1G-Se6

Les mesures d'angles de contact ϑ ont été réalisées sur les couches minces de composition 2S1G-Se-2 ($\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$) et 2S1G-Se-6 ($\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$) et d'épaisseurs similaires préalablement déterminées par ellipsométrie (2,1 μm). Les mesures ont été réalisées en utilisant cinq solutions différentes : l'eau, la glycérine, l'éthylène glycol, le formamide et le diiodométhane. Le **Tableau 21** regroupe les valeurs des composantes dispersives et polaires de leur tension de surfaces.

Tableau 21 : Tensions de surface des liquides utilisées lors de la mesure de l'angle de contact ϑ

LIQUIDE		Tension de surface ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)			Polarité
		γ_L^d	γ_L^p	γ_L	
Eau		21,8	51,0	72,8	polaire
Glycérine		34,0	30,0	64,0	polaire
Ethylène glycol		29,3	19,0	48,3	polaire
Formamide		39,5	18,7	58,2	polaire
Diiodométhane		50,8	0	50,8	apolaire

Les angles de contact obtenus pour chacune des deux compositions 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 sont regroupés dans le **Tableau 22**. Les mesures ont été réalisées avec un temps d'acquisition de 20 secondes par goutte. On observe que les valeurs d'angles de contact ϑ ont tendance à augmenter avec la tension de surface γ_L du liquide. Les angles de contact avec les liquides utilisés restent inférieurs à 90° , les échantillons sont donc mouillables pour la plupart des solvants utilisés classiquement ce qui sera favorable pour la fonctionnalisation par spin coating. Cependant, on note un angle important pour l'eau entre 72 et 78 degré. De plus, ces valeurs sont relativement proches pour les deux compositions. On peut donc supposer que les couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 présentent un comportement similaire.

Tableau 22 : Résultats expérimentaux de la mesure de l'angle de contact θ

LIQUIDE	Angle de contact θ mesuré	
	2S1G-Se-2	2S1G-Se-6
Eau	$78^\circ \pm 2^\circ$	$73^\circ \pm 4^\circ$
Glycérine	$62^\circ \pm 1^\circ$	$58^\circ \pm 2^\circ$
Ethylène glycol	$48^\circ \pm 1^\circ$	$46,1^\circ \pm 0,9^\circ$
Formamide	$62^\circ \pm 1^\circ$	$43,9^\circ \pm 0,6^\circ$
Diiodométhane	$32^\circ \pm 3^\circ$	$31,4^\circ \pm 0,9^\circ$

Les angles de contact θ ont permis de calculer les tensions de surface des deux couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 à l'aide de la méthode de Owens-Wendt précédemment décrite. La courbe de régression Owens-Wendt est présentée en **Figure 43**. La détermination de la pente et de l'ordonnée à l'origine des deux droites permettent d'obtenir les composantes polaires et dispersives des tensions de surface des deux couches minces (**Equation 12** et **Equation 13**). Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau 23**. On estime que l'incertitude de mesure de l'angle de contact ϑ est d'environ 5 % d'où une incertitude de mesure de la tension de surface de 2 mN.m^{-1} . L'incertitude de mesure peut être en partie due à la rugosité de surface de la couche mince qui influe sur la valeur de l'angle de contact. Selon Wenzel [53], la rugosité aura tendance à rendre une surface hydrophile plus hydrophile et une surface hydrophobe plus hydrophobe. Les valeurs des tensions de surface dispersives et polaires des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 sont respectivement 45 mN.m^{-1} et 1 mN.m^{-1} . La variation de composition entre les deux échantillons n'influe donc pas sur la valeur de la tension de surface des solides.

La littérature ne donne pas de valeurs de tension de surface des verres de chalcogénures, cependant des mesures d'angles de contact ont été réalisées [54, 55]. Les angles de contact ϑ , déterminés avec l'eau, des verres de compositions $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$ et $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ sont respectivement de 73° , $75,5^\circ$ et $71,7^\circ$. Au vue de la courbe de régression de nos couches minces Ge-Sb-Se, on constate un comportement similaire entre les différentes compositions de verres de chalcogénures (**Figure 43**).

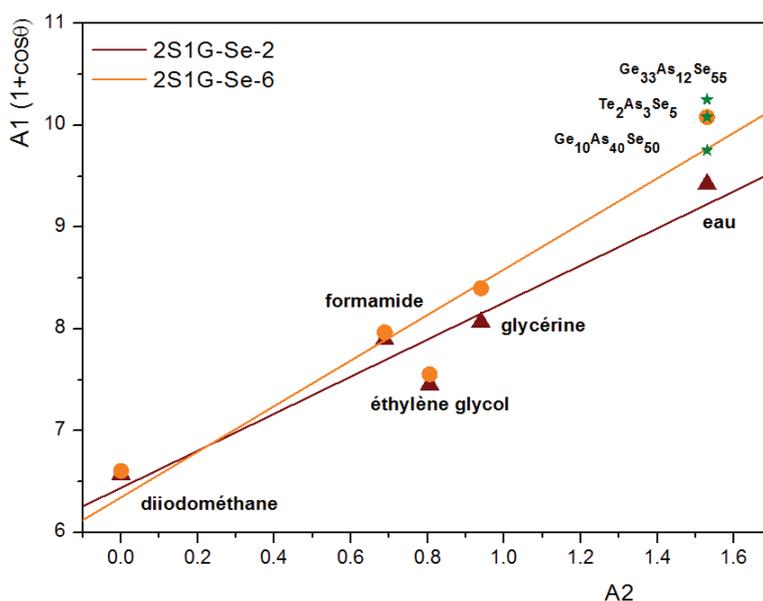


Figure 43 : Courbe de régression Owens-Wendt

Tableau 23 : Tensions de surface des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6

Couches minces	Tension de surface ($\pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$)		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
2S1G-Se-2	45	1	46
2S1G-Se-6	45	1	46

La composante polaire de la tension de surface des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 est presque nulle. On peut donc dire que les surfaces de nos matériaux sont apolaires, ainsi les contacts avec la molécule de l'eau, qui est polaire, ne seront pas favorisés. Ceci peut s'expliquer en regardant la nature des éléments chimiques constituant nos cibles de verre : les éléments, germanium, antimoine et sélénium, sont proches dans le tableau périodique, ils possèdent donc une électronégativité très proches (Ge : 2.01, Sb : 2.05 et Se : 2.55). Le réseau se décrit alors comme étant fortement covalent avec des liaisons non polaires. Cependant, les premières couches atomiques du matériau constituant la couche mince sont désorganisées et imparfaites à cause de la rupture abrupte de l'agencement du réseau en surface et peuvent altérer les propriétés du matériau massif. La caractérisation des propriétés tensiométriques de la surface de la couche permet d'observer qu'elle est dépourvue de sites polaires favorables aux hydrogènes de l'eau. Ce caractère apolaire permettra de limiter le recouvrement du signal de l'eau et ainsi d'obtenir une meilleure détection des molécules polluantes.

CONCLUSION

L'élaboration du guide d'onde est une étape clé de la fabrication de la plateforme optique chalcogénure. Pour cela, il est essentiel de maîtriser le dépôt de couches minces de verre de chalcogénure des deux compositions choisies lors de l'étude des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$: 2S1G-Se-2 ($\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$) et 2S1G-Se-6 ($\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$).

La méthode de dépôt par pulvérisation cathodique RF magnétron a ainsi été choisie car elle permet le dépôt de matériau isolant avec des vitesses de dépôt raisonnables (de quelques dizaines de $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$). De plus, les couches minces obtenues présentent une qualité optique et morphologique et une composition stœchiométrique (proche de la cible).

L'utilisation d'un plan d'expériences lors de l'étude du dépôt de couches minces de chalcogénure nous a permis d'optimiser les paramètres de dépôt, en vue de l'élaboration du guide d'onde, en déterminant l'influence des paramètres de dépôt (pression en argon, temps de dépôt et puissance RF) sur les propriétés des couches minces : leur composition chimique, leur énergie de band-gap, leurs indices de réfraction proche et moyen infrarouge, leur rugosité de surface et leur vitesse de dépôt. Ainsi, nous avons pu observer l'influence prépondérante de la pression en argon sur chacune de ces caractéristiques. Le temps de dépôt et la puissance RF n'ont quant à elles qu'une très faible influence. Avec une pression en argon élevée, les compositions chimiques des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 tendent vers celles des cibles donc vers la stœchiométrie. Les indices de réfraction NIR et MIR ont tendance à diminuer lorsque la pression en argon augmente. Nous avons pu ainsi sélectionner les paramètres de dépôt à utiliser pour l'élaboration du guide d'onde permettant de répondre aux caractéristiques précédemment citées.

Cette étude sur les couches minces dites simples nous permet alors d'envisager l'étape suivante dans la fabrication du micro-capteur optique : l'élaboration du guide d'onde élaborée à partir d'une structure constituée des deux couches 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6. Cette étape fait l'objet du **Chapitre 4**.

BIBLIOGRAPHIE

1. Frumar, M., et al., eds. *Photoinduced Phenomena in Amorphous and Glassy Chalcogenides*. Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors (A.V. Kolobov, Editor), Wiley-WCH, Weinheim, Germany. 2003. 285-306.
2. Bulla, D.A.P., et al., *On the properties and stability of thermally evaporated Ge-As-Se thin films*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2009. **96**(3): p. 615-625.
3. Jarvis, R.A., et al., *Thin film deposition of Ge₃₃As₁₂Se₅₅ by pulsed laser deposition and thermal evaporation: Comparison of properties*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(8-10): p. 947-949.
4. Musgraves, J.D., et al., *Comparison of the optical, thermal and structural properties of Ge-Sb-S thin films deposited using thermal evaporation and pulsed laser deposition techniques*. Acta Materialia, 2011. **59**(12): p. 5032-5039.
5. Zou, Y., et al., *High-Performance, High-Index-Contrast Chalcogenide Glass Photonics on Silicon and Unconventional Non-planar Substrates*. Advanced Optical Materials, 2014. **2**(5): p. 478-486.
6. Hu, J., et al., *Studies on structural, electrical, and optical properties of Cu doped As-Se-Te chalcogenide glasses*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(6): p. 9.
7. Kahnt, H. and A. Feltz, *MODIFIED FLASH EVAPORATION TECHNIQUE FOR THE PREPARATION OF THIN AMORPHOUS-SEMICONDUCTOR FILMS*. Thin Solid Films, 1982. **98**(3): p. 211-214.
8. Chirila, A., et al., *Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films*. Nature Materials, 2011. **10**(11): p. 857-861.
9. Piarristeguy, A.A., et al., *Glass formation in the Ge_xTe_{100-x} binary system: Synthesis by twin roller quenching and co-thermal evaporation techniques*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. **355**(37-42): p. 2088-2091.
10. Wagner, T., et al., *Medium-term thermal stability of amorphous Ge₂Sb₂Te₅ flash-evaporated thin films with regards to change in structure and optical properties*. Thin Solid Films, 2009. **517**(16): p. 4694-4697.
11. Prikryl, J., et al., *Structure, electrical, optical and thermal properties of Ge₄Sb₄Te_x(x=8, 9 and 10) thin films*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. **355**(37-42): p. 1998-2002.
12. Focsa, C., et al., *Laser ablation of As_xSe_{100-x} chalcogenide glasses: Plume investigations*. Applied Surface Science, 2009. **255**(10): p. 5307-5311.
13. Frumar, M., et al., *Thin chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition - new amorphous materials applicable in optoelectronics and chemical sensors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(6-7): p. 544-561.
14. Krbal, M., et al., *The comparison of Ag-As₃₃S₆₇ films prepared by thermal evaporation (TE), spin-coating (SC) and a pulsed laser deposition (PLD)*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007. **68**(5-6): p. 953-957.
15. Urena, A., et al., *Characterisation of thin films obtained by laser ablation of Ge₂₈Se₆₀Sb₁₂ glasses*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007. **68**(5-6): p. 993-997.
16. Pompilian, O.G., et al., *Pulsed laser deposition of rare-earth-doped gallium lanthanum sulphide chalcogenide glass thin films*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2014. **117**(1): p. 197-205.
17. Nazabal, V., et al., *Optical waveguide based on amorphous Er³⁺-doped Ga-Ge-Sb-S(Se) pulsed laser deposited thin films*. Thin Solid Films, 2010. **518**(17): p. 4941-4947.
18. Nazabal, V., et al., *Dysprosium doped amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition*. Optical Materials, 2006. **29**(2-3): p. 273-278.
19. Wang, R.P., et al., *Rebonding of Se to As and Ge in Ge₃₃As₁₂Se₅₅ films upon thermal annealing: Evidence from x-ray photoelectron spectra investigations*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(11).

20. Hawlova, P., et al., *Accurate Determination of Optical Functions of Ge-As-Te Glasses via Spectroscopic Ellipsometry*. Journal of the American Ceramic Society, 2014. **97**(10): p. 3044-3047.
21. Zhao, F., et al., *MBE growth of PbSe thin film with a $9 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ etch-pits density on patterned (111)-oriented Si substrate*. Journal of Crystal Growth, 2010. **312**(19): p. 2695-2698.
22. Dashevsky, Z., et al., *PbTe films grown by hot wall epitaxy on sapphire substrates*. Thin Solid Films, 2004. **461**(2): p. 256-265.
23. Kanazawa, K., et al., *Structural and magnetic properties of hexagonal Cr $_{1-\delta}$ Te films grown on CdTe(001) by molecular beam epitaxy*. Journal of Crystal Growth, 2015. **415**: p. 31-35.
24. Boschker, J.E., et al., *Electrical performance of phase change memory cells with Ge $_3$ Sb $_2$ Te $_6$ deposited by molecular beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 2015. **106**(2): p. 4.
25. Rossmagel, S., *Sputtering and sputter deposition*, ed. m. Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, equipment and applications, 2nd edn. 2002, Norwich: William Andrew.
26. Mattox, D.M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2010, Oxford: Elsevier.
27. Movchan, B.A. and Demchish.A., *STUDY OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF THICK VACUUM CONDENSATES OF NICKEL, TITANIUM, TUNGSTEN, ALUMINIUM OXIDE AND ZIRCONIUM DIOXIDE*. Physics of Metals and Metallography-Ussr, 1969. **28**(4): p. 83-&.
28. Thornton, J.A., *INFLUENCE OF SUBSTRATE TEMPERATURE AND DEPOSITION RATE ON STRUCTURE OF THICK SPUTTERED CU COATINGS*. Journal of Vacuum Science & Technology, 1975. **12**(4): p. 830-835.
29. Helmersson, U., et al., *Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications*. Thin Solid Films, 2006. **513**(1-2): p. 1-24.
30. Urbassek, H. and W.O. Hofer, *Sputtering of molecules and clusters: Basic experiments and theory*. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, 1993. **43**: p. 97-125.
31. Kern, W. and D.A. Puotinen, *CLEANING SOLUTIONS BASED ON HYDROGEN PEROXIDE FOR USE IN SILICON SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY*. RCA Review, 1970. **31**(2): p. 187-&.
32. Montgomery, D.C., *Design and Analysis of Experiments*. fifth ed. John Wiley & Sons, New York ed. 2001.
33. Verger, F., et al., *RF sputtered amorphous chalcogenide thin films for surface enhanced infrared absorption spectroscopy*. Optical Materials Express, 2013. **3**(12): p. 2112-2131.
34. Doehlert, D.H., *UNIFORM SHELL DESIGNS*. The Royal Statistical Society Series C-Applied Statistics, 1970. **19**(3): p. 231-&.
35. Mathieu, D., J. Nony, and R. Phan Tan Luu, *Software NEMRODW*. 2000.
36. Woollam, J.A., et al., *Spectroscopic ellipsometry from the vacuum ultraviolet to the far infrared*, in *Characterization and Metrology for Ulsi Technology 2000, International Conference*, D.G. Sella, et al., Editors. 2001, Amer Inst Physics: Melville. p. 511-518.
37. Jellison, G.E. and F.A. Modine, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region (vol 69, pg 371, 1996)*. Applied Physics Letters, 1996. **69**(14): p. 2137-2137.
38. Ferlauto, A.S., et al., *Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(5): p. 2424-2436.
39. Nemeč, P., et al., *Photo-stability of pulsed laser deposited Ge $_x$ As $_y$ Se $_{100-x-y}$ amorphous thin films*. Optics Express, 2010. **18**(22): p. 22944-22957.
40. Laegreid, N., G. Wehner, and B. Meckel, *SPUTTERING YIELD OF GERMANIUM IN RARE GASES*. Journal of Applied Physics, 1959. **30**(3): p. 374-377.
41. Laegreid, N. and G.K. Wehner, *SPUTTERING YIELDS OF METALS FOR AR $^+$ AND NE $^+$ IONS WITH ENERGIES FROM 50 TO 600 EV*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(3): p. 365-&.

42. Sharda, S., et al., *Finger prints of chemical bonds in Sb-Se-Ge and Sb-Se-Ge-In glasses: A Far-IR study*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013. **362**: p. 136-139.
43. Sharda, S., et al., *Finger prints of chemical bonds in Sb-Se-Ge and Sb-Se-Ge-In glasses: A Far-IR study*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013. **362**(0): p. 136-139.
44. Seah, M.P., *An accurate semi-empirical equation for sputtering yields, II: for neon, argon and xenon ions*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **229**(3-4): p. 348-358.
45. Swanepoel, R., *DETERMINATION OF THE THICKNESS AND OPTICAL-CONSTANTS OF AMORPHOUS-SILICON*. Journal of Physics E-Scientific Instruments, 1983. **16**(12): p. 1214-1222.
46. Spicer, W.E., *PHOTOEMISSIVE, PHOTOCONDUCTIVE, AND OPTICAL ABSORPTION STUDIES OF ALKALI-ANTIMONY COMPOUNDS*. Physical Review, 1958. **112**(1): p. 114-122.
47. Berglund, C.N. and W.E. Spicer, *PHOTOEMISSION STUDIES OF COPPER + SILVER - THEORY*. Physical Review a-General Physics, 1964. **136**(4A): p. 1030-&.
48. Sati, D.C., et al., *Structure of $Sb_xGe_{40-x}Se_{60}$ glasses around 2.67 average coordination number*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(2): p. 163-167.
49. Golovchak, R., et al., *Topology and chemical order in $As_xGe_xSe_{1-2x}$ glasses: A high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy study*. Journal of Non-Crystalline Solids. **357**(19-20): p. 3454-3460.
50. Chen, S., Wang, Wang, Dai, Xu, Nie, *Optical and structural properties of Ge-Sb-Se thin films fabricated by sputtering and thermal evaporation*. Journal of alloys and compounds, 2012.
51. Verger, F., et al., *Surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy using gold nanoparticles on As_2S_3 glass*, in *Eurosensors Xxv*. 2011.
52. Owens, D.K. and R.C. Wendt, *ESTIMATION OF SURFACE FREE ENERGY OF POLYMERS*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(8): p. 1741-&.
53. Wenzel, R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. Industrial and Engineering Chemistry, 1936. **28**: p. 988-994.
54. Lucas, P., et al., *Infrared biosensors using hydrophobic chalcogenide fibers sensitized with live cells*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2006. **119**(2): p. 355-362.
55. Amalric, J. and J. Marchand-Brynaert, *Surface modification of amorphous substrates by disulfide derivatives: A photo-assisted route to direct functionalization of chalcogenide glasses*. Surface Science, 2011. **605**(23-24): p. 2006-2016.

CHAPITRE 4

Guides d'onde en verre de
chalcogénure pour
l'optique intégrée

INTRODUCTION.....	172
1. DESIGN DU GUIDE D'ONDE CHALCOGENURE	174
1.1 Propagation de la lumière dans le guide d'onde.....	174
1.2 Facteur de puissance η	176
1.3 Méthode de l'indice effectif.....	177
1.4 Géométrie du guide d'onde ruban séléniure	178
2. CARACTERISATION DE LA STRUCTURE IR PAR ELLIPSOMETRIE	181
3. MICRO-STRUCTURATION DU GUIDE D'ONDE	184
3.1. Techniques de réalisation de guides d'onde.....	184
3.1.1. <i>L'échange ionique sur verre.....</i>	<i>184</i>
3.1.2. <i>Le lift-off.....</i>	<i>185</i>
3.1.3. <i>L'implantation ionique.....</i>	<i>185</i>
3.1.4. <i>Le thermomoulage.....</i>	<i>186</i>
3.1.5. <i>La photoinscription.....</i>	<i>186</i>
3.1.6. <i>La gravure chimique ou voie humide.....</i>	<i>187</i>
3.1.7. <i>La gravure physique ou voie sèche.....</i>	<i>187</i>
 Plasma inerte.....	188
 Plasma réactif	188
3.2. Photolithographie.....	191
3.3. Gravure de la structure IR	192
3.3.1. <i>Gravure RIE-ICP sous CF₄.....</i>	<i>192</i>
3.3.2. <i>Gravure RIE-ICP sous SF₆/CHF₃.....</i>	<i>193</i>
3.3.3. <i>Conclusion de l'étude.....</i>	<i>194</i>
4. INJECTION ET MESURE DE PERTES OPTIQUES.....	195
4.1. Bancs optiques NIR et MIR	195
4.2. Caractérisations optiques à 1,55 μm	196
4.2.1. <i>Principe de la mesure.....</i>	<i>196</i>
 Injection optique	196
 Mesure de pertes optiques	196
4.2.2. <i>Mesure de pertes optiques dans le guide planaire.....</i>	<i>197</i>

4.3.	Caractérisation optique dans le MIR (6,3 μm et 7,8 μm)	198
4.3.1.	<i>Injection optique MIR dans le guide planaire</i>	198
4.3.2.	<i>Injection optique MIR dans le guide ruban</i>	199
CONCLUSION		201
BIBLIOGRAPHIE		203

INTRODUCTION

Le guide d'onde optique est un élément indispensable à la fabrication d'un micro-capteur en optique intégrée, en effet il est capable de guider une onde électromagnétique depuis un point d'entrée jusqu'à un point de sortie. La zone guidante (cœur) composée d'un matériau d'indice n_2 est entourée d'une zone non guidante (confinement) d'indice n_1 tel que $n_1 < n_2$. Lorsque l'onde optique est injectée, selon certaines conditions, notamment lorsque l'angle d'incidence ϑ_i est supérieur à l'angle critique ϑ_{ic} (cf. **Chapitre 1 - 3.3**), le rayon lumineux est alors intégralement réfléchi suivant les lois de Snell-Descartes, sans perte d'énergie, dans la zone guidante et se retrouve confiné dans le cœur jusqu'à la sortie de la structure (**Figure 1**). Outre cette condition de réflexion totale, l'onde électromagnétique doit également satisfaire la condition de cohérence qui implique que l'onde résultante soit identique à l'onde incidente. Les interférences constructives sont alors favorisées après réflexion totale sur l'interface entre la couche de cœur et la couche de confinement.

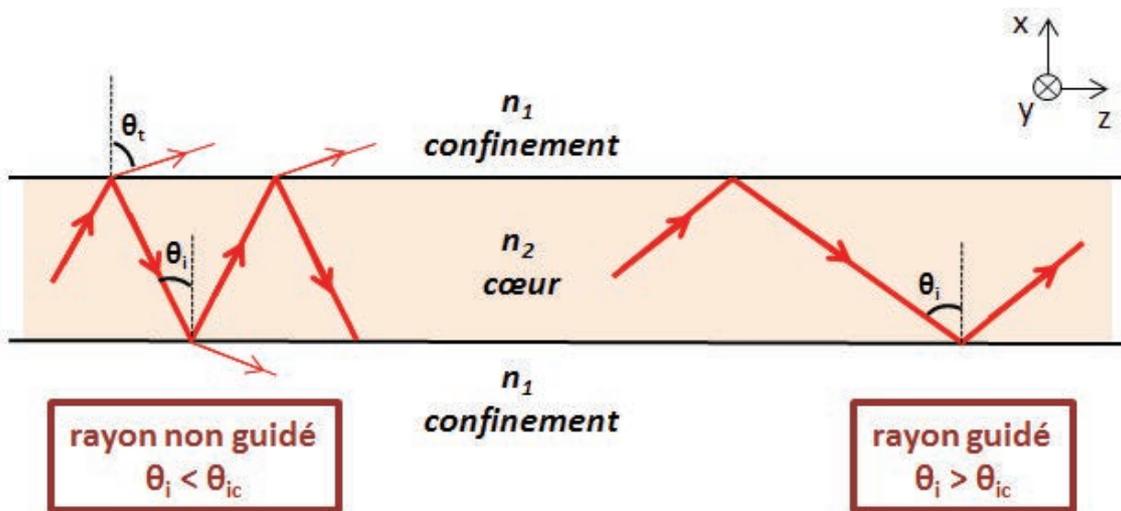


Figure 1 : Schéma de principe de la propagation de la lumière dans un guide planaire symétrique dans une approche en optique géométrique

Le guide d'onde optique envisagé dans le cadre de cette thèse est une structure de type ruban qui peut se mettre sous la forme d'un guide rectiligne ou d'un guide en forme de spirale afin d'augmenter la longueur d'interaction avec l'eau à analyser. Ce guide ruban, déposé sur un substrat silicium, permet le confinement de la lumière dans les deux dimensions perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière permettant ainsi de maximiser la puissance du signal IR en son sein. La détection des molécules polluantes se fait alors via l'absorption de la partie évanescente de la lumière guidée se propageant à la surface de la spirale (cellule analyse), la structure envisagée n'est donc pas symétrique. A terme la plateforme optique chalcogénure sera composée, comme le

propose la **Figure 2**, d'une cellule d'analyse et d'une cellule de référence via une jonction Y afin d'assurer la référence du capteur en contrôlant la fluctuation du laser ou du détecteur avec un rapport signal sur bruit optimisé. Ces deux cellules de référence et d'analyse seront alimentées séparément, respectivement en eau pure et en eau polluée, par un système microfluidique. Une autre architecture envisagée pour augmenter la sensibilité d'un tel capteur est de concevoir un Mach-Zehnder ou un micro-résonateur. Par exemple, l'interféromètre de Mach-Zehnder, reposant sur un changement de phase sur un des bras en contact avec le produit à analyser, a une sensibilité augmentée par rapport à un guide d'onde canalisé simple. Par ailleurs, le couplage entre l'onde évanescente et les plasmons de surface est également un vecteur qui pourra être exploré ultérieurement à partir de ces guides d'ondes chalcogénures en vue d'augmenter la sensibilité des capteurs ou leur résolution spectrale ou spatiale [1-3]. Dans le cas de dépôts par pulvérisation de nanoparticules d'or sur une surface chalcogène, on observe une augmentation de l'absorption, environ 20 fois supérieure [2, 4]. De plus, dans le cas de nanofils, le coefficient d'exaltation est nettement supérieur ($\approx 10^6$) [5].

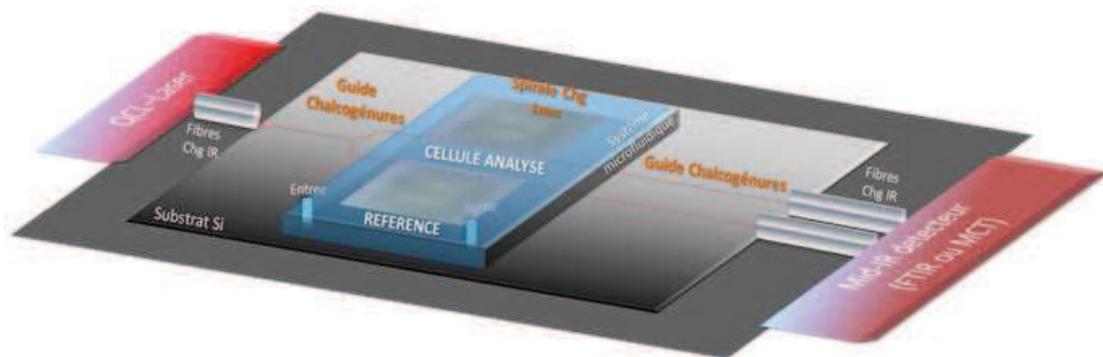


Figure 2 : Schéma d'une plateforme optique chalcogénure pour la détection de molécules polluantes dans le moyen IR

L'objectif de cette thèse est tout d'abord de fabriquer une brique élémentaire de cette plateforme optique en chalcogénure. Il s'agira donc de fabriquer un guide ruban et d'évaluer ses caractéristiques dans le proche et le moyen IR.

1. Design du guide d'onde chalcogénure

La structure du guide d'onde chalcogénure se compose d'une alternance de deux couches de verres de chalcogénure Ge-Sb-Se présentant un contraste d'indices de réfraction : la couche guidante de composition 2S1G-Se-6 ($\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$) de plus fort indice de réfraction déposée sur la couche de confinement de composition 2S1G-Se-2 ($\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$). La simulation du guide d'onde permet d'optimiser la géométrie du guide, c'est-à-dire sa largeur w (« width ») et sa hauteur h (« height »), (**Figure 3**) afin d'obtenir une propagation monomode dans le MIR et un fort taux de recouvrement de l'onde évanescente dans le milieu à détecter. Le milieu à détecter ou superstrat est un polymère hydrophobe, le polyisobutylène (PIB), servant à atténuer le signal de l'eau et à pré-concentrer les molécules polluantes à la surface du guide (**cf. Chapitre 5**). Ainsi la simulation du guide a été réalisée aux deux longueurs d'ondes d'intérêt, c'est-à-dire les longueurs d'onde des deux QCL : $\lambda = 6,3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 7,8 \mu\text{m}$ permettant *in fine* la détection des molécules ciblées.

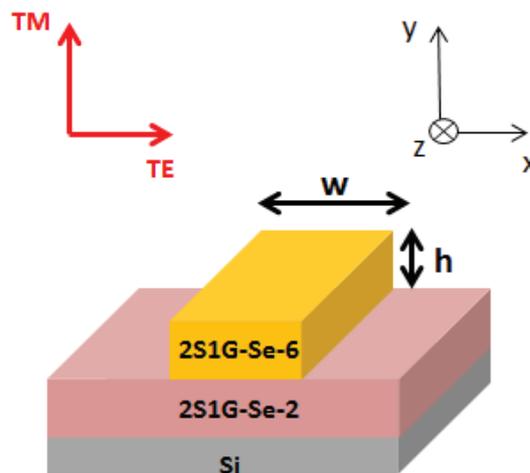


Figure 3 : Structure du guide d'onde IR

Les simulations du guide d'onde ont été réalisées dans le cadre de la thèse d'Aldo Gutiérrez (2013-2016) sous la direction de Joël Charrier au laboratoire FOTON de l'Université de Rennes 1 (Lannion).

1.1 Propagation de la lumière dans le guide d'onde

L'approche électromagnétique permet de rendre compte de phénomènes tels que le couplage de modes, les déphasages induits lors de réflexions aux interfaces du guide ou bien encore les effets liés à la longueur d'onde du signal. La lumière, se déplaçant selon la direction z du guide, est décrite par deux champs vectoriels : un champ électrique \vec{E} et un champ magnétique \vec{H} . Ces deux vecteurs sont

perpendiculaires entre eux et à l'axe z. Les équations de Maxwell permettent de relier ces champs vectoriels, qui s'écrivent dans le cas d'un diélectrique isotrope et sans perte :

$$\text{rot}\vec{E} = -\mu_0 \frac{d\vec{H}}{dt} \quad \text{Equation 1}$$

$$\text{div}\vec{E} = 0 \quad \text{Equation 2}$$

et

$$\text{rot}\vec{H} = \varepsilon \frac{d\vec{E}}{dt} \quad \text{Equation 3}$$

$$\text{div}\vec{H} = 0 \quad \text{Equation 4}$$

avec μ_0 la perméabilité du vide et ε la permittivité diélectrique du milieu. En tenant compte de l'invariance dans la direction Oy, la résolution des équations de Maxwell permet de grouper les solutions couplées en deux systèmes dans lesquels les champs \vec{E} et \vec{H} sont dans des états de polarisation orthogonaux. Les deux types de modes peuvent se définir ainsi :

- les modes transverses électriques TE (\vec{E} est parallèle à l'interface, $E_z = 0$, en considérant les composantes E_y , H_x et H_z),
- les modes transverses magnétiques TM (\vec{H} est parallèle à l'interface $H_z = 0$, en considérant les composantes H_y , E_x et E_z).

Les faisceaux polarisés rectilignement TE et TM sont les seuls à conserver leur polarisation lors d'une réflexion totale ou partielle dans le guide d'onde. Un mode guidé sera donc forcément polarisé rectilignement sur l'une ou l'autre de ces deux polarisations. Ainsi, chaque mode guidé d'ordre m , composé à la fois d'un mode TE et TM, devra vérifier les équations de dispersion suivantes :

- pour la polarisation TE :

$$m = \frac{2d}{\lambda} \sqrt{(n_c^2 - n_{eff}^2)} - \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_c^2 - n_{eff}^2} \right) - \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{n_{eff}^2 - n_{sup}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2} \right) \quad \text{Equation 5}$$

- pour la polarisation TM :

$$m = \frac{2d}{\lambda} \sqrt{(n_c^2 - n_{eff}^2)} - \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{n_c^2}{n_s^2} \frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_c^2 - n_{eff}^2} \right) - \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{n_c^2}{n_{sup}^2} \frac{n_{eff}^2 - n_{sup}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2} \right) \quad \text{Equation 6}$$

avec d l'épaisseur de la couche, n_c l'indice de la couche, n_s l'indice du substrat, n_{eff} l'indice effectif du mode guidé et n_{sup} l'indice du superstrat.

Ainsi la propagation se fait suivant des modes correspondant à des valeurs discrètes de la constante de propagation. Il est à noter que tous les modes d'ordre pair possèdent une symétrie axiale alors que les modes impairs possèdent une symétrie centrale. De plus, plus l'ordre m du mode est élevé plus celui-ci pénètre dans la couche de confinement ou dans le superstrat. Dans un guide où se propage un signal de longueur d'onde λ , on peut distinguer deux cas : le guide multimode qui admet plusieurs modes guidés où l'Equation 5 et l'Equation 6 conduisent à des solutions pour chaque valeur de m ; et le guide monomode qui n'admet qu'un seul mode guidé où l'Equation 5 et l'Equation 6 conduisent à une unique solution pour $m = 0$.

La limite des conditions de guidage est atteinte lorsque l'indice effectif est égal à l'indice le plus faible entre celui du substrat et celui du superstrat, c'est-à-dire lorsqu'on ne vérifie plus la condition de réflexion totale interne. Pour chaque valeur de m , il existe une valeur d'épaisseur minimale d du guide en dessous de laquelle le mode n'est plus propagé. Cette épaisseur, associée au mode m , dans le cas de la polarisation TE, est donnée par l'Equation 7 :

$$d_m = \frac{m\pi + \arctan\left(\frac{n_c^2}{n_{sup}^2} \sqrt{\frac{n_s^2 - n_{sup}^2}{n_c^2 - n_s^2}}\right)}{k \sqrt{n_c^2 - n_s^2}} \quad \text{Equation 7}$$

Afin d'éviter d'éventuels couplages/interactions entre les modes, nous cherchons à obtenir une propagation monomode de la lumière. Un guidage monomode permet de simplifier les interprétations pour tendre vers une configuration Mach-Zehnder et par conséquent augmenter la sensibilité du système.

1.2 Facteur de puissance η

Le facteur de puissance η représente la proportion de l'intensité lumineuse qui n'est pas confinée dans le cœur du guide d'onde et qui va interagir avec le superstrat lors de la détection des molécules organiques polluantes (Figure 4).

$$\eta (\%) = \frac{I_{superstrat}}{I_{totale}} \quad \text{Equation 8}$$

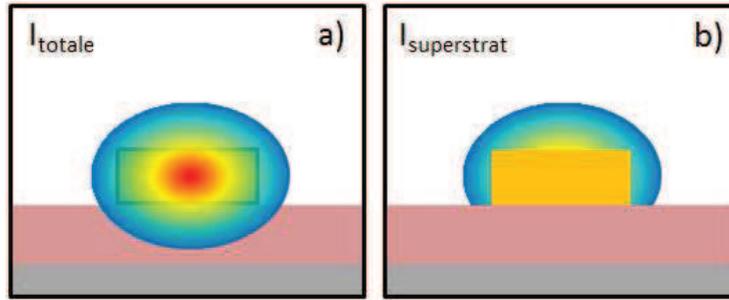


Figure 4 : Intensité lumineuse totale (a) et intensité lumineuse dans le superstrat (b) lors de la propagation de la lumière dans un guide d'onde ruban

La sensibilité S du capteur va alors dépendre du facteur de puissance η tel que :

$$I(C) = I_0 \exp(-\eta \varepsilon C l - \alpha_0 l) \quad \text{Equation 9}$$

$$S = \frac{dI}{dC} = (-\eta \varepsilon l I_0) \exp(-\eta \varepsilon C l - \alpha_0 l) \quad \text{Equation 10}$$

avec I la puissance propagée, C la concentration molaire de l'espèce à détecter, ε son coefficient d'absorption molaire, I_0 la puissance d'entrée du guide d'onde et α_0 les pertes intrinsèques de propagation.

Afin d'obtenir une meilleure sensibilité de détection, les dimensions du guide d'onde vont être définies pour une valeur du facteur de puissance η maximale.

1.3 Méthode de l'indice effectif

La résolution des équations de Maxwell étant difficile à réaliser, divers méthodes numériques sont utilisées telles que la méthode des éléments finis, la méthode des équations intégrales ou bien encore la méthode de l'adaptation du mode. Dans le cas de la simulation de notre guide d'onde ruban, la méthode de l'indice effectif est utilisée. Cette méthode consiste à décomposer la structure 3D du guide en une structure 2D. On considère alors notre guide comme étant constitué de deux guides planaires dans le plan (xOy) puis dans (yOz) .

Le modèle de l'indice effectif considère trois portions distinctes de guides plans infinis selon Oy , comme indiqué sur la **Figure 5**.

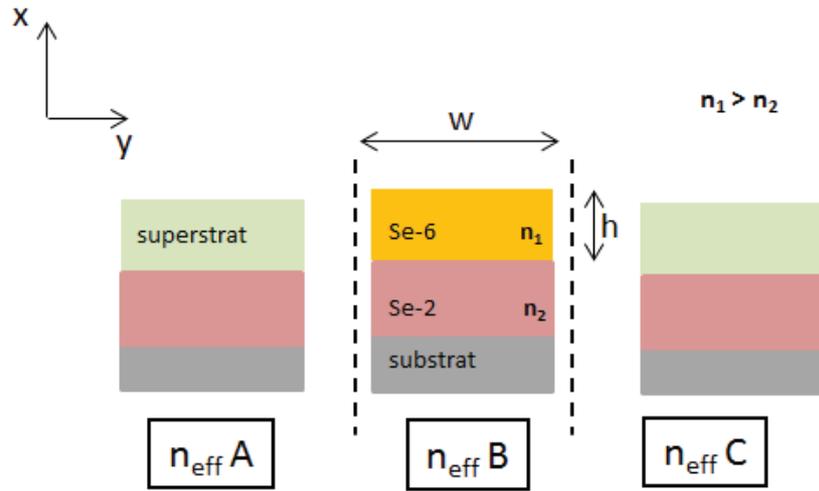


Figure 5 : Méthode de l'indice effectif appliquée au guide ruban

Dans un premier temps, on résout l'Equation 5 suivant x (polarisation TM), on obtient ainsi l'indice effectif en tenant compte de la couche 2S1G-Se-6, de la couche 2S1G-Se-2 et du substrat Si. Puis dans un deuxième temps, on résout l'Equation 5 suivant y (polarisation TE) en prenant en compte cette fois-ci du superstrat, de la couche 2S1G-Se-2 et du substrat Si. Les indices effectifs ainsi obtenus ($n_{eff A}$, $n_{eff B}$ et $n_{eff C}$ tel que $n_{eff A} = n_{eff C}$) permettent ainsi de résoudre l'Equation 11 et de déterminer la valeur de l'indice effectif N_{eff} du guide :

$$m\pi = \frac{2\pi}{\lambda_0} w \sqrt{n_{eff B}^2 - N_{eff}^2} - 2 \arctan \left(\frac{n_{eff B}^2}{n_{eff A}^2} \sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_{eff A}^2}{n_{eff B}^2 - N_{eff}^2}} \right) \quad \text{Equation 11}$$

Cette méthode de simulation permet donc de déterminer, pour une géométrie particulière de guide, le nombre de modes guidés, de définir les limites de propagation monomode et multimode à 6,3 μm et 7,8 μm et, avec les valeurs d'indice effectif N_{eff} , d'obtenir le profil d'intensité en fonction de w et h .

1.4 Géométrie du guide d'onde ruban séléniure

La méthode de l'indice effectif a été appliquée à nos matériaux 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 ainsi qu'au superstrat (le polymère hydrophobe PIB), pour cela les indices de réfraction MIR déterminés par ellipsométrie MIR ont été utilisés. Le Tableau 1 regroupe les indices de réfraction à 6,3 μm et 7,8 μm des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 et du superstrat.

Tableau 1 : Indices de réfraction MIR ($\lambda = 6,3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 7,8 \mu\text{m}$) des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 et du superstrat

λ	Indices de réfraction MIR		
	2S1G-Se-2	2S1G-Se-6	Superstrat
6,3 μm	2,45	2,77	1,47
7,8 μm	2,45	2,76	1,47

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer les limites de propagation monomode et multimode du guide d'onde ruban (**Figure 7**). Pour cela, les profils d'intensité du mode de propagation monomodale (TE_{00}) et les deux modes de propagation multimodale (TE_{10} et TE_{01}) (**Figure 6**) ont été déterminés tels que :

$$n_{2S1G-Se-2} < N_{eff\ 00} < n_{2S1G-Se-6} \quad \text{Equation 12}$$

$$N_{eff\ 10} > n_{2S1G-Se-2} \quad \text{Equation 13}$$

$$N_{eff\ 01} > n_{2S1G-Se-2} \quad \text{Equation 14}$$

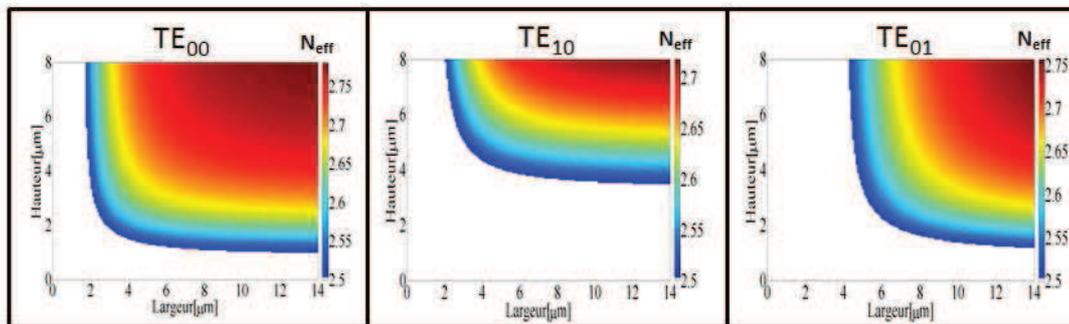


Figure 6 : Profils d'intensité des modes de propagation monomode (TE_{00}) et multimodes (TE_{10} , TE_{01})

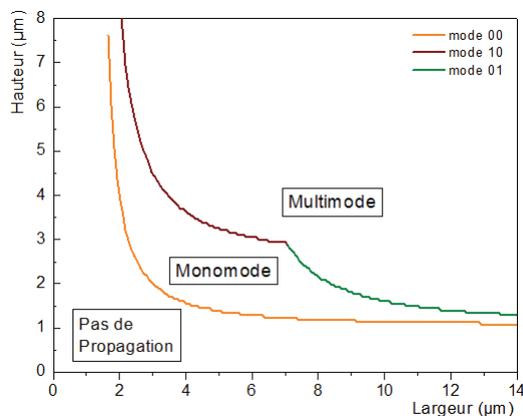


Figure 7 : Limite de propagation monomode et multimode du guide d'onde ruban

Les dimensions de la limite de propagation monomode sont ensuite utilisées pour calculer les valeurs simulées du facteur de puissance η les plus appropriées pour la détection de molécules polluantes. La **Figure 8** présente les valeurs de η de l'onde évanescente en fonction des dimensions w et h du guide d'onde ruban, aux deux longueurs d'onde MIR 6,3 μm et 7,8 μm , en mode TE et TM.

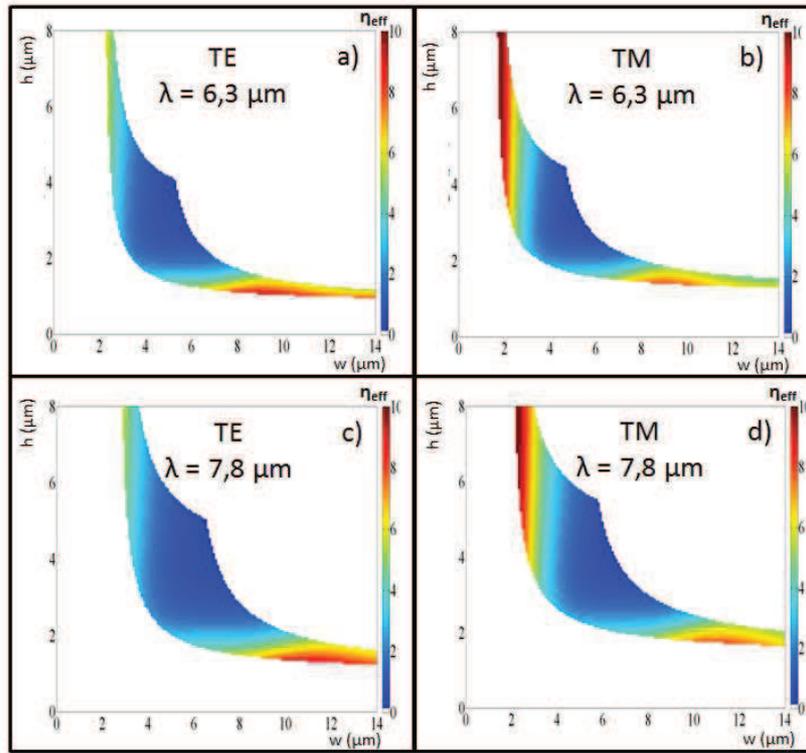


Figure 8 : Facteur de puissance η de l'onde évanescente en fonction des dimensions du guide d'onde ruban à 6,3 μm en mode TE (a) et TM (b) et à 7,8 μm en mode TE (c) et TM (d)

On constate que les valeurs du facteur de puissance η de l'onde évanescente augmentent lorsque la dimension h du guide diminue comme nous avons pu l'observer sur les guides chalcogénures à 1,5 μm [6]. La valeur maximale de η est de l'ordre de 6 %, elle est obtenue à 6,3 μm pour une hauteur de la couche guidante de 1,5 μm (TE) et 1,6 μm (TM) et à 7,8 μm pour une valeur de h de 1,8 μm (TE) et 2,0 μm (TM). De même, la largeur de guide optimale w est comprise entre 8 - 10 μm (TE et TM) à 6,3 μm et entre 10 - 12 μm (TE et TM) à 7,8 μm (**Tableau 2**).

Tableau 2 : Dimensions optimales du guide d'onde ruban

λ	TE			TM		
	w (μm)	h (μm)	η (%)	w (μm)	h (μm)	η (%)
6,3 μm	8 - 10	1,5	6	8 - 10	1,6	6
7,8 μm	10 - 12	1,8	6	10 - 12	2,0	6

Afin d'éviter les fuites vers le substrat silicium, l'épaisseur de la couche de confinement de composition 2S1G-Se-2 a été fixée à 5 μm . En accord avec la simulation obtenue, les dimensions w et h de la couche guidante de composition 2S1G-Se-6 sont de $h = 1,7 \mu\text{m}$ et $w = 10 \mu\text{m}$. La **Figure 9** présente les dimensions géométriques finales du guide d'onde ruban.

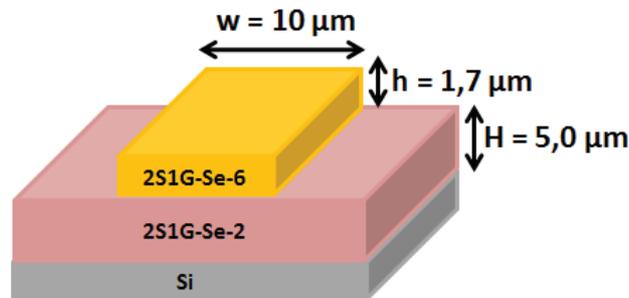


Figure 9 : Dimensions géométriques finales du guide d'onde ruban permettant une propagation monomode dans l'IR

2. Caractérisation de la structure IR par ellipsométrie

La structure IR a été fabriquée en considérant les caractéristiques opto- géométriques issues de la simulation permettant de dimensionner le guide ruban MIR. Les cibles de composition 2S1G-Se-2 ($\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$) et 2S1G-Se-6 ($\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$) ont été placées sur chacune des deux cathodes du bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron. Les dépôts de ces structures IR ont été réalisés sur des substrats de silicium préalablement nettoyés selon la méthode RCA (basée sur une oxydation en milieu basique, une oxydation en milieu acide et une désoxydation) et en utilisant les paramètres de dépôt optimisés par le plan d'expérience : une pression en argon de 1.10^{-2} mbar et une puissance RF appliquée sur la cible 2S1G-Se-2 de 20 W et sur la cible 2S1G-Se-6 de 10 W (**Chapitre 3 - 2**) (**Figure 10**).

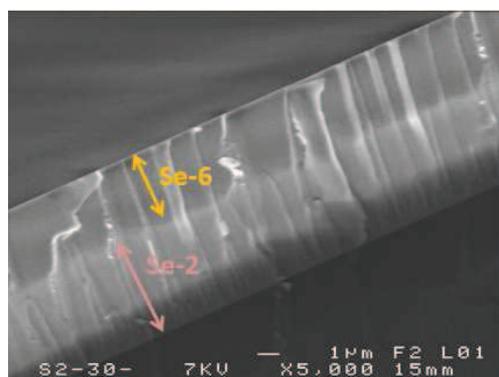


Figure 10: Image MEB de la structure IR

Afin de vérifier la conformité du dépôt de la structure IR, les épaisseurs ainsi que les indices de réfraction MIR ($\lambda = 6,3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 7,8 \mu\text{m}$) de chacune des deux couches 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 composant la structure IR ont été déterminées par ellipsométrie NIR-MIR (ellipsomètre IR-VASE Woollam, 2 - 30 μm) et comparées aux couches minces uniques de même composition et d'épaisseur similaire (**Figure 12**). L'analyse ellipsométrique a été réalisée à l'Université de Pardubice avec Petr Němec. La mesure a été réalisée aux angles d'incidence $\theta = 75^\circ, 70^\circ$ et 65° , avec une résolution de 2 cm^{-1} pour la structure IR et pour les films uniques 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 la résolution est fixée à 4 cm^{-1} et 8 cm^{-1} . Les données ellipsométriques NIR-MIR ont été analysées en utilisant le modèle de Sellmer, en effet ce modèle est utilisé pour décrire les matériaux transparents, où la dispersion normale de l'indice de réfraction n diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde λ et la partie imaginaire k est égale à 0 (**Equation 15**). La taille du faisceau IR dépend de la valeur de l'angle d'incidence comme décrit par l'**Equation 16**, le faisceau IR peut alors avoir une taille supérieure à celle de l'échantillon à analyser et la tâche du faisceau IR ne va pas correspondre à la zone analysée dans le domaine du proche IR étant donné que le faisceau est alors plus petit (**Figure 11 a**). Ainsi, afin limiter la surface du faisceau IR, on réalise un masquage de l'échantillon à l'aide de papier non-optique (**Figure 11 b** et **Figure 11 c**).

$$n^2(\lambda) = A + B \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad \text{Equation 15}$$

$$\frac{\text{longueur}_{spot}}{\text{diamètre}_{faisceau IR}} = \frac{1}{\cos \theta} \quad \text{Equation 16}$$

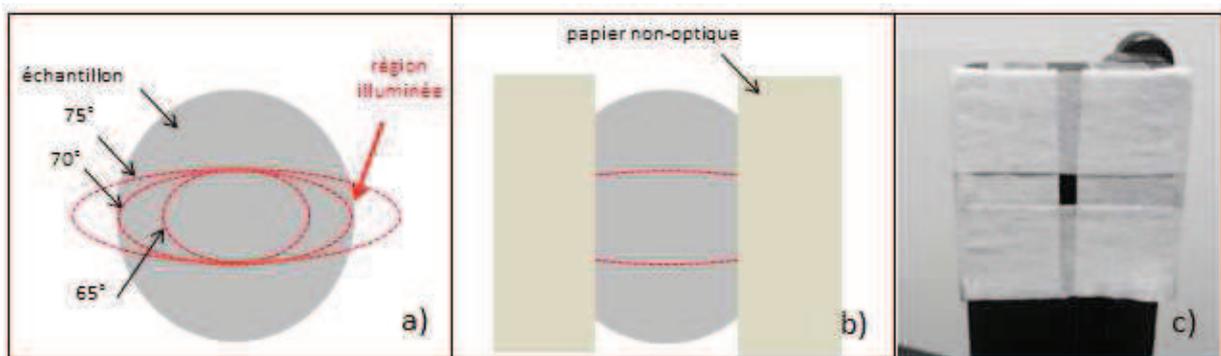


Figure11 : Longueur du faisceau IR en fonction de l'angle d'incidence θ (a), Schéma de principe du masquage d'un échantillon (b) et Photographie du masquage d'un échantillon (c)

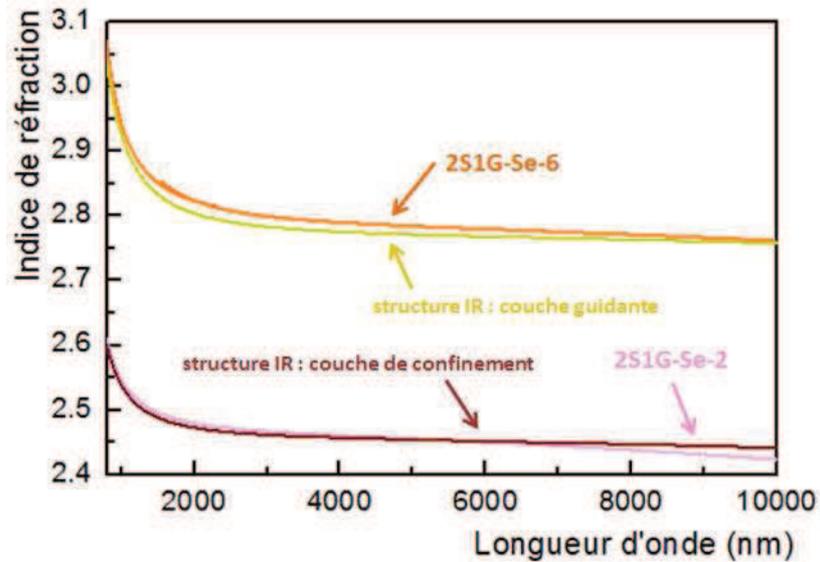


Figure 12 : Dispersion des indices de réfraction dans la gamme du MIR, déterminée par ellipsométrie, des deux couches de la structure IR (couche guidante 2S1G-Se-6 et couche de confinement 2S1G-Se-2) ainsi que des couches minces simples 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6

Tableau 3: Epaisseurs et indices de réfraction MIR de chacune des deux couches la structure IR et des couches minces simples 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6

	Epaisseur (± 1) (nm)	$n (\pm 0,01)$ ($6,3 \mu\text{m}$)	$n (\pm 0,01)$ ($7,8 \mu\text{m}$)
Couches minces simples			
2S1G-Se-2	5432	2,45	2,44
2S1G-Se-6	1639	2,78	2,77
Structure IR			
confinement (2S1G-Se-2)	5467	2,45	2,45
guidante (2S1G-Se-6)	1747	2,77	2,76

Le **Tableau 3** présente les épaisseurs et les indices de réfraction des deux couches constituant la structure IR ainsi que des deux couches minces simples 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6. Dans le cas de la couche de confinement, l'épaisseur est bien en accord avec celle de la modélisation, soit $1,7 \mu\text{m}$ (**Figure 9**). Dans le cas de la couche guidante, l'épaisseur est supérieure à l'épaisseur visée ($5 \mu\text{m}$), ce qui permet d'offrir une marge supplémentaire afin d'éviter la fuite du mode vers le substrat silicium.

Les indices de réfraction MIR ($\lambda = 6,3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 7,8 \mu\text{m}$) ont également été déterminés par ellipsométrie et comparés aux indices de réfraction des couches minces simples. On note un bon accord entre les indices de réfraction MIR des couches de la structure et des couches minces simples. On observe ainsi des valeurs de Δn allant de 0 à 0,01, cet écart est ainsi de l'ordre de grandeur de l'incertitude de la mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie soit $\pm 0,01$. On peut donc considérer que la structure IR obtenue est en accord avec le modèle attendu.

3. Micro-structuration du guide d'onde

Afin de finaliser l'élaboration du guide ruban, on réalise une étape de micro-structuration permettant d'obtenir le meilleur confinement possible de la lumière dans le guide d'onde. Différentes techniques peuvent être employées pour l'obtention de guides confinés à deux dimensions : l'échange ionique, le lift-off, l'implantation ionique, le thermomoulage, la photoinscription, la gravure chimique, la gravure physique...

3.1. Techniques de réalisation de guides d'onde

3.1.1. L'échange ionique sur verre

Cette technique consiste à mettre en contact un matériau vitreux avec un liquide, un solide ou un gaz contenant l'ion à échanger. L'échange ionique est une technique utilisée pour la production de composants pour l'optique intégrée tels que les multiplexeurs de longueurs d'onde, les amplificateurs optiques, des lasers et des capteurs [7]. Différentes compositions de verres sont étudiées en fonction de l'application visée : les phosphates [8], les germanates [9] et les fluorures [9, 10]. Les substrats de silicates vitreux sont les plus utilisés car ils sont peu coûteux mais, du fait de leur fenêtre de transmission optique, ils concernent seulement des applications dans le domaine du visible et du proche IR.

L'échange ionique liquide-solide est la technique la plus répandue, elle consiste à mettre en contact le substrat vitreux avec un bain fondu contenant des cations. Il se produit alors un échange entre les cations de la matrice et les cations du bain fondu : $A^+_{\text{verre}} + B^+_{\text{bain}} \leftrightarrow A^+_{\text{bain}} + B^+_{\text{verre}}$. L'échange entre les deux types d'ions A^+ et B^+ provoque une modification locale du verre dont la structure de base reste inchangée. Ses propriétés mécaniques et optiques, comme l'indice de réfraction, sont ainsi localement modifiées par la modification de la polarisabilité et de la taille de l'ion échangé ($\Delta n \approx 0,001$ à $\Delta n \approx 0,1$). Les verres d'oxydes sont les plus concernés par l'échange ionique liquide-solide, ainsi les échanges les plus courants sont $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$, $K^+ \leftrightarrow Na^+$, $Tl^+ \leftrightarrow K^+$ et $Tl^+ \leftrightarrow Na^+$. L'échange ionique liquide-solide s'adapte également aux verres de fluorures contenant du sodium comme par exemple l'échange $Na^+ \leftrightarrow Li^+$ sur les substrats ZBLAN dopé TR [11]. Des guides d'ondes ont également été obtenus par échange ionique solide-solide, le principe repose sur la diffusion d'ions, sous l'effet de la température et à l'aide d'un champ électrique, à partir d'un film métallique déposé sur le substrat vitreux. Cette technique a ainsi permis la création de guides d'onde sur substrats de verres de fluorindates dopés TR par diffusion d'un film AgF déposé à la surface du verre [12]. Enfin,

l'échange ionique gaz-solide permet également d'obtenir des guides d'onde, il a notamment été étudié au Laboratoire Verres et Céramiques de Rennes [13] dans le cas de l'échange $F^- \leftrightarrow Cl^-$ sur les verres de fluorozirconates ZBLA : $MF_{n\text{ verre}} + HCl_{\text{gaz}} \leftrightarrow MF_{n-x}Cl_x\text{ verre} + HF_{\text{gaz}}$.

3.1.2. Le lift-off

Le lift-off est une technique de transfert additive (**Figure 13**). Le substrat est préalablement recouvert d'une résine négative définissant le motif du guide (3.2.). Le matériau est ensuite déposé par une technique classique telle que la pulvérisation cathodique ou l'évaporation thermique. La couche forme ainsi un film continu supporté par la résine sauf dans les zones définies par l'étape de photolithographie où le matériau est directement en contact avec le substrat. La résine est ensuite éliminée en plongeant l'échantillon dans un solvant. La résine entraîne alors avec elle la couche qu'elle supporte, ne subsistent alors que les parties reposant sur le substrat.



Figure 13 : Schéma de principe du lift-off

Cette technique de dépôt est soumise à certaines contraintes qui limitent son utilisation : l'étape de dépôt du matériau peut soumettre la résine à une irradiation susceptible d'endommager sa structure chimique et donc modifier sa capacité à se dissoudre. Cette technique a notamment été utilisée pour la réalisation de guides d'onde de chalcogénure et de micro-résonateur sur substrat souple [14]. Le lift-off est alors le plus souvent employé en utilisant l'évaporation thermique comme technique de dépôt, en effet cette dernière permet de limiter les effets d'ombrage dû au dépôt de résine, contrairement à la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique est une technique de dépôt plus directionnelle ce qui permet de diminuer ces effets non désirés. Différentes compositions de verres de chalcogénure ont été étudiés comme par exemple $Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$ [15], $Ge_{23}Sb_7S_{70}$ [16] et $(Ga_2S_3)_{70}(La_2S_3)_{23}(La_2O_3)_6(Er_2S_3)$ [17].

3.1.3. L'implantation ionique

Cette technique consiste à implanter des ions dans un matériau afin de changer ses propriétés notamment optiques comme par exemple son indice de réfraction. La profondeur des ions implantés va dépendre de la nature du matériau, de la nature des ions et de leur énergie d'accélération. Cette

technique est surtout utilisée pour de faibles modifications des propriétés car elle est limitée par l'énergie d'accélération des ions. Ainsi, l'implantation ionique ne permet pas d'obtenir un guide ruban constitué de deux couches à fort contraste d'indices de réfraction. Viens et al. ont réalisé des guides d'onde multimodes par implantation d'ions hélium dans une couches de composition As_2Se_3 [18]. De même, Qiu et al. [19] ont obtenu des guides d'onde en implantant des ions Ar^+ et N^{3-} dans une couche de composition $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{30}$ dopé Nd ou Ho.

3.1.4. *Le thermomoulage*

Cette technique consiste à réaliser un motif par pression à chaud d'un moule sur une couche. Ce processus est notamment étudié pour la réalisation de guides d'onde à base de verre de chalcogénure. L'estampage de guides à base de verres de chalcogénures a été réalisé pour la première fois en 2006 par Seddon et al. [20] sur des couches de compositions $\text{Ge}_{15}\text{As}_{15}\text{Se}_{17}\text{Te}_{53}$ déposées par pulvérisation cathodique sur un substrat GaAs ou bien encore en 2014 de As-Se sur substrat Ge-As-Se [21]. Afin d'éviter toute dégradation de la surface du guide d'onde due au traitement thermique lors du thermomoulage, Han et al. [22] ont réalisé des guides d'onde de composition As_2Se_3 sur lesquels ils ont préalablement réalisé un dépôt de couche $\text{Ge}_{11,5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64,5}$ thermiquement stable (à la température de thermomoulage, 280°C) permettant de protéger la surface du guide.

3.1.5. *La photoinscription*

Cette méthode consiste à illuminer, à une certaine longueur d'onde, la zone spécifique de la surface de la couche afin de modifier son indice de réfraction. La variation de l'indice Δn dépend du temps d'exposition aux radiations. L'inconvénient de cette technique est que la forme et l'épaisseur du guide obtenu ne sont pas bien définies. Cependant, elle présente l'avantage de ne pas nécessiter d'étape préalable de masquage de la couche. Cette technique a été largement étudiée pour la réalisation de guides à base de verre de chalcogénure : As-S-Se [18], As_2Se_3 [23], Ge-As-Se [24] et Ge-Sb-Se [25]. Mairaj et al. [26] ont par exemple utilisé ce procédé en illuminant avec un laser fonctionnant à 244 nm des couches de composition Ga-La-S dopé Nd, ils ont ainsi obtenus des guides d'ondes avec de faibles pertes optiques, inférieures à $0,5 \text{ dB.cm}^{-1}$.

3.1.6. La gravure chimique ou voie humide

La gravure chimique consiste à immerger l'échantillon à graver dans une solution acide ou basique choisie selon la nature du matériau. La solution va attaquer chimiquement la surface de l'échantillon non protégée par la résine. Ce processus de gravure présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et permet d'obtenir des vitesses de gravure relativement élevées. De plus, cette technique de gravure est très sélective, la vitesse de gravure du matériau est supérieure à celle de la résine. La gravure chimique présente cependant l'inconvénient d'être fortement isotrope. En effet, le matériau est attaqué dans toutes les directions de l'espace, ce qui crée des attaques latérales notamment dans les zones protégées par la résine (**Figure 14**).

Les verres de chalcogénures sont sensibles à l'action des bases. Ainsi, de nombreux travaux traitent du processus de gravure humide de couches de chalcogénure. Riley et al [27] ont étudié l'influence de la concentration de différentes solutions de NaOH sur la gravure de couches $As_{24}S_{38}Se_{38}$ et $As_{40}S_{60}$, ainsi il existe une relation linéaire entre la concentration de NaOH et la vitesse de gravure de $As_{40}S_{60}$ ce qui n'est pas observé pour $As_{24}S_{38}Se_{38}$. La gravure de couche Ge-Ga-Sb-S [28] a également été réalisée dans un bain de NaOH de concentration 3.10^{-1} M. Elle a permis d'atteindre une vitesse de gravure très élevée, de l'ordre de $1500 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ mais avec une gravure très isotrope.

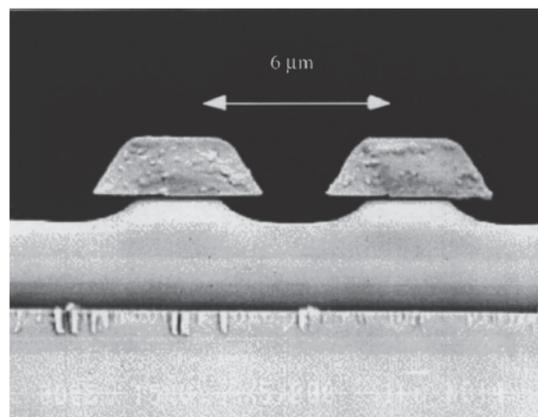


Figure 14 : Image MEB d'une structure $As_{24}S_{38}Se_{38}/As_2S_3$ obtenue par gravure chimique (NH_4OH) [18]

3.1.7. La gravure physique ou voie sèche

La gravure physique consiste à bombarder la surface de l'échantillon à graver par des ions issus d'un plasma. Il existe deux types de gravure physique : la gravure plasma inerte et la gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching, RIE)

Plasma inerte

La gravure plasma inerte est similaire au dépôt par pulvérisation cathodique. Elle est le plus souvent réalisée sous atmosphère d'argon, des ions inertes sont générées dans un plasma et viennent bombarder l'échantillon à graver situé au niveau de la cathode (à la place de la cible) et pulvérisent les atomes du matériau. La vitesse de gravure va ainsi dépendre de la pression en argon dans le bâti. Ce processus est donc purement mécanique et son principal intérêt est qu'il ne modifie pas la nature de la couche. De plus, cette technique anisotrope permet de graver des couches avec des angles de gravure quasi-verticaux sur de petites profondeurs de gravure. Cependant, la gravure par plasma inerte est une méthode de gravure non sélective, ainsi la résine est gravée en même temps et à la même vitesse que la couche. Cette technique est par conséquent limitée en profondeur de gravure, c'est l'épaisseur du film de résine qui détermine la profondeur limite de gravure. La gravure par plasma inerte de couches minces de chalcogénure a été étudiée et a montré qu'elle ne permettait pas d'obtenir des angles de gravure satisfaisants : dans le cas de la composition $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ [29], un angle supérieur à 71° a été obtenu pour une profondeur de gravure de $0,73 \mu\text{m}$ et un angle de 47° pour une profondeur de $2,78 \mu\text{m}$ et dans le cas de la composition $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{28}\text{Se}_{60}$ [30], ils ont obtenu un angle d'environ 45° .

Plasma réactif

La gravure ionique réactive (RIE) est la technique de gravure la plus utilisée en microélectronique. Cette technique allie à la fois le phénomène de gravure par bombardement ionique et par réaction chimique. Elle met en jeu des radicaux créés dans le plasma qui réagissent avec les atomes de la surface de l'échantillon à graver pour ainsi former des espèces volatiles. Le gaz ou mélange de gaz réactifs utilisé est choisi en fonction de la nature du matériau à graver, de façon à produire des radicaux actifs qui réagiront avec tous les éléments du matériau mais pas avec ceux de la résine.

Une différence de potentiel (une tension RF à 13,56 MHz) est appliquée entre deux électrodes parallèles : l'électrode inférieure (le porte échantillon) et l'électrode supérieure. Un plasma, contenant les espèces réactives, est généré. Le champ électrique oscillant ionise les molécules du gaz en leur arrachant certains de leurs électrons créant ainsi un plasma d'atomes ionisés et de radicaux libres. Ce type de réacteur permet d'obtenir un bombardement très énergétique. Il s'agit d'un réacteur de basse densité, en effet l'énergie injectée est surtout absorbée par les ions, la densité électronique est de l'ordre de $10^9 - 10^{10} \text{ ions.cm}^{-3}$. La gravure RIE fonctionne seulement à haute pression car les électrons sont accélérés par des champs électriques axiaux, il est donc nécessaire d'avoir un libre parcours moyen des électrons très inférieur à la distance entre les deux électrodes pour générer le plasma. Ce type de réacteurs RIE est donc limité par la variation de la puissance RF

qui influe à la fois sur l'énergie des ions et sur le flux d'ions, il n'est donc pas possible de les contrôler indépendamment. On ne peut pas obtenir un flux ionique important avec une énergie de bombardement moyenne.

Les différentes étapes du procédé de gravure sont les suivantes :

- génération d'un plasma qui va engendrer la création d'espèces réactives,
- transfert des espèces réactives du plasma vers la surface de l'échantillon à graver,
- adsorption des espèces réactives à la surface de la couche,
- réaction entre le matériau et les espèces réactives,
- désorption des espèces volatiles créées,
- diffusion dans l'environnement gazeux.

La gravure RIE permet d'allier les avantages de la gravure physique et chimique, en effet elle allie à la fois le caractère anisotrope de la gravure physique et les vitesses de gravure élevées de la gravure chimique. De nombreux travaux sont menés sur la gravure ionique réactive de couches de chalcogénure tels que Ge-Ga-Sb-S [28, 31], As_2S_3 [32], $Ge_{15}Sb_{20}S_{65}$ [33] et $Te_2As_3Se_5$ [33]. Les gaz les plus employés pour la gravure RIE de couches minces de chalcogénure sont donc le tétrafluorométhane (CF_4), le trifluorométhane (CHF_3), l'hexafluorure de soufre (SF_6) ou bien encore les mélanges de gaz constitués de CF_4 ou CHF_3 avec du dioxygène ou de l'argon. L'emploi d'un mélange de gaz permet d'augmenter la sélectivité [34], de jouer sur la vitesse de gravure [32] mais également sur l'angle de la marche de gravure [29]. Ainsi, Vigreux-Bercovici et al. ont obtenu, dans le cas de $Te_2As_3Se_5$, des vitesses de gravure de l'ordre de 14 à 46 $nm.min^{-1}$ (10 - 25 W) sous argon et de 70 $nm.min^{-1}$ (20 W) sous CF_4/O_2 [29]. De même, Li et al. [32] ont étudié la gravure de As_2S_3 en utilisant le mélange de gaz CF_4/O_2 , ils ont pu atteindre, avec des flancs de guides droits, une vitesse de gravure de 130 $nm.min^{-1}$ (600 W).

Une autre technique de gravure permet de coupler le procédé de gravure RIE à la gravure ICP (Inductively Coupled Plasma, gravure plasma à couplage inductif). Cette technique de gravure utilise une source plasma haute densité. L'intérêt est de travailler à basse pression, contrairement à la gravure RIE, et de contrôler indépendamment le flux et l'énergie des ions bombardant le substrat, ce qui permet d'obtenir une bonne anisotropie et sélectivité de la gravure. Le réacteur est équipé de deux générateurs radiofréquences, fonctionnant à deux fréquences différentes afin d'éviter tout phénomène d'interférences (**Figure 15**) :

- le premier générateur RF, fonctionnant à 2 MHz, permet de créer le plasma via un couplage inductif de haute densité (de 10^{11} à 10^{12} ions.cm⁻³). Il permet de contrôler la densité électronique dans l'enceinte ainsi que le flux ionique bombardant le substrat.
- le deuxième générateur RF, délivrant une puissance d'autopolarisation à une fréquence de 13,56 MHz, est couplé au substrat de manière capacitive. Il permet de contrôler l'énergie des ions bombardant le substrat.

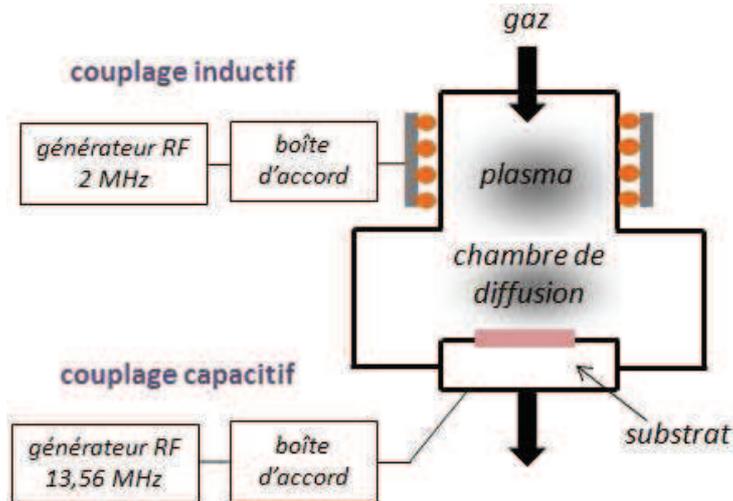


Figure 15 : Schéma de principe du dispositif de gravure RIE-ICP

Choi et al. [35] ont étudié l'influence de la puissance ICP et de la puissance RIE (ou puissance d'autopolarisation) sous CF_4 , sur les vitesses de gravure d'une couche de chalcogénure As_2S_3 et de la résine photosensible. La puissance ICP, qui contrôle le flux ionique, a une forte influence à la fois sur la vitesse de gravure d' As_2S_3 et sur la vitesse de gravure de la résine, en augmentant la puissance ICP (100 - 300 W), les vitesses de gravure augmentent respectivement d'environ 350 à 1240 nm.min⁻¹ et de 20 à 68 nm.min⁻¹. La puissance RIE (10 – 30 W) a, quant à elle, une influence moindre sur les vitesses de gravure de la couche et de la résine : de 850 à 720 nm.min⁻¹ et de 34 à 52 nm.min⁻¹. Cependant, l'emploi de CF_4 conduit dans leur cas, quelles que soient les puissances RIE et ICP employées, à une gravure isotrope. L'emploi d'un mélange de gaz CF_4/O_2 serait donc nécessaire. L'augmentation du taux de O_2 dans le mélange de gaz diminue la vitesse de gravure de As_2S_3 (la concentration des ions F^- dans l'enceinte diminuant) et la sélectivité de la gravure. Cependant, on est en droit de se poser la question de l'impact de cette pression partielle en oxygène sur les couches de chalcogénure. Chiles et al. [36] ont également étudié la gravure de couche de chalcogénure $Ge_{23}Sb_7S_{70}$ par RIE-ICP sous CHF_3/Ar et Cl_2/Ar en appliquant des puissances RIE - ICP de 50 W - 500W (CHF_3/Ar) et de 50 W - 100 W (Cl_2/Ar). Ils ont ainsi observé que le choix du gaz influait sur la qualité des guides d'ondes et donc sur les pertes optiques mesurées.

3.2. Photolithographie

Quelle que soit la technique de réalisation de guides d'onde utilisée, une étape de photolithographie est nécessaire afin de définir au préalable la structure 3D du guide. Elle s'effectue en trois étapes (**Figure 16**):

- Dépôt d'une résine photosensible : une fine couche de résine est déposée à la surface de la couche à graver. La résine est un composé organique, généralement un polymère thermoplastique dont la solubilité est affectée par un rayonnement UV. On peut distinguer deux types de résines : les résines négatives et les résines positives. Dans le cas des résines négatives, le rayonnement UV entraîne une polymérisation des zones exposées, leur conférant ainsi une tenue particulière au solvant de révélation (ou révélateur), les parties non exposées, quant à elles, se dissolvent dans ce solvant. Les résines positives subissent sous rayonnement UV une rupture des macromolécules entraînant alors une augmentation de la solubilité des zones exposées dans le révélateur. Le dépôt de résine, également appelé laquage, est réalisé par spin-coating. La résine, alors visqueuse, est durcie par chauffage, ce qui permet d'augmenter son adhérence et sa photosensibilité.

- Insolation : cette étape consiste à insoler ou exposer la résine photosensible à un rayonnement de lumière ultraviolette de façon sélective en masquant la lumière aux endroits qui n'ont pas à être exposés. Pour cela, un masque photolithographique opaque aux UV définissant le motif à graver est utilisé. Les zones irradiées vont voir leur solubilité évoluer selon le type de résine (positive ou négative) utilisé.

- Développement de la résine : cette étape consiste à révéler les motifs du masque par dissolution sélective de la couche photosensible. Selon la résine utilisée (positive ou négative) l'image obtenue dans la résine sera l'image même du masque ou son complément. Dans le cas de la résine positive, les zones exposées seront sans résine après l'étape de développement, alors que dans le cas de la résine négative, les zones exposées persistent, lors du développement.

Dans le cas de la gravure de notre structure IR, une résine positive (SPR) a été utilisée. Le masque utilisé permet d'obtenir différentes tailles de guides (largeur w) allant de quelques μm à plusieurs centaines de μm .

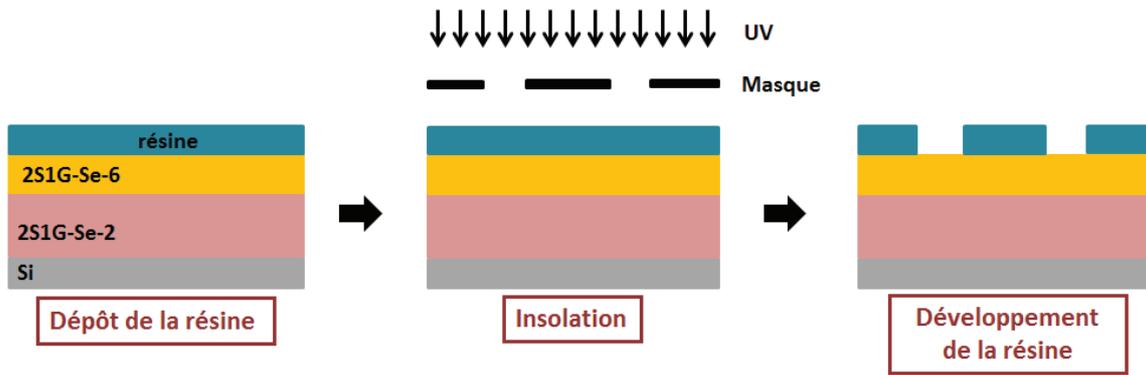


Figure 16 : Schéma de principe de la photolithographie pour une résine positive

3.3. Gravure de la structure IR

Le choix de la technique de micro-structuration de notre guide ruban s'est porté sur la gravure RIE-ICP, en effet ce procédé de gravure permet d'obtenir des flancs de guides droits tout en travaillant avec des vitesses de gravure relativement élevées ($\approx 1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$). La possibilité de contrôler indépendamment le flux et l'énergie des ions, via les puissances ICP et RIE, va nous permettre d'ajuster au mieux les paramètres expérimentaux afin d'obtenir une bonne qualité du guide ruban (anisotropie, rugosité des flancs et sélectivité de la gravure). Dans le cas de la structure IR, on cherchera à graver sur toute l'épaisseur de la couche guidante 2S1G-Se-6 (**Figure 9**). Avant chacun de ces processus de gravure, l'étape de photolithographie précédemment décrite a été réalisée.

La photolithographie et la gravure physique des structures IR ont été réalisées en collaboration avec Hervé Lhermite et Olivier de Sagazan de l'Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes (IETR) dans le cadre de la plateforme NanoRennes et Jonathan Lemaître du CCLLO à Lannion.

3.3.1. Gravure RIE-ICP sous CF_4

Les couches minces de composition 2S1G-Se-6 ($\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$), correspondant à la composition de la couche guidante de la structure IR, ont été gravées sous CF_4 à l'Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes (IETR) par Olivier de Sagazan et Hervé Lhermite. Seules les puissances RIE et ICP ont été modifiées, le flux de gaz est fixé à 25 sccm (« standard cubic centimeter per minute »). La **Figure 17** présente les images MEB des différents essais de gravure. Dans le cas d'une puissance RIE trop élevée (**Figure 17 a**), on constate une forte isotropie qui s'explique par un rapport entre le flux d'ions et d'espèces neutres trop faible. Lorsque les puissances RIE et ICP sont égales (100 W) (**Figure 17 b**), on observe une gravure de type « faceting », l'énergie des ions étant trop forte, le masque de résine est consommé. Lorsque la puissance ICP est supérieure à la puissance

RIE et que la puissance cumulée est trop élevée (**Figure 17 c**), la résine est attaquée donnant alors une très mauvaise qualité de gravure. Lorsque la puissance ICP est de 200 W et la puissance RIE est de 50 W (**Figure 17 d**), on observe une bonne qualité de gravure anisotrope où le rapport entre le flux d'ions et d'espèces neutres est cette fois optimisé. En appliquant ces paramètres de gravure, on obtient des flancs droits, pour différentes largeurs de guide. Les vitesses de gravure sont de l'ordre de $1,2 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Les structures IR seront donc par la suite gravées avec ces paramètres expérimentaux.

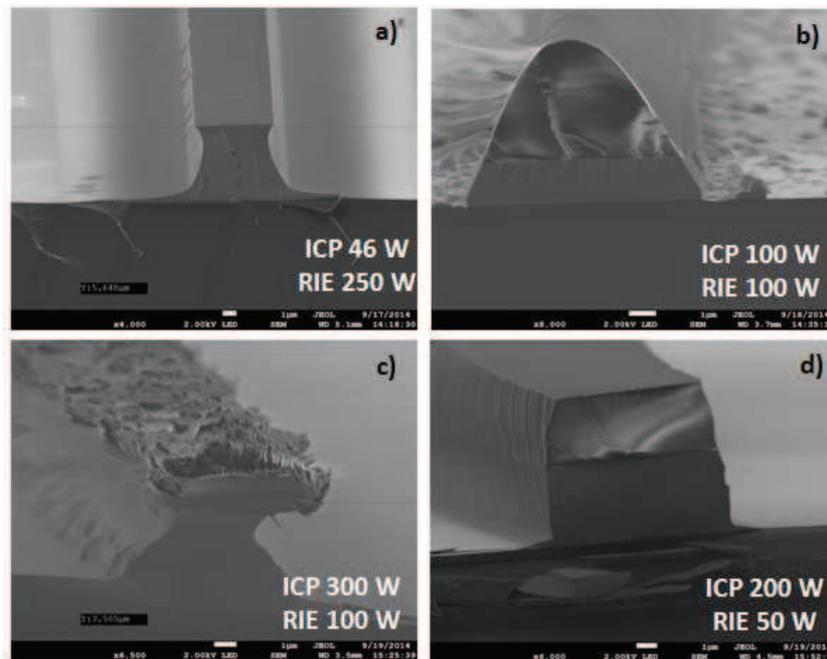


Figure 17 : Images MEB de couches minces 2S1G-Se-6 gravées par ICP-RIE

3.3.2. Gravure RIE-ICP sous $\text{SF}_6 / \text{CHF}_3$

La structure IR, constituée d'une couche 2S1G-Se-6 (couche guidante) sur une couche 2S1G-Se-2 (couche de confinement), a également été gravée en utilisant le même processus de gravure RIE-ICP au CCLO par Jonathan Lemaitre. On a cherché à graver la totalité de la couche guidante 2S1G-Se-6 d'épaisseur $1,7 \mu\text{m}$. Les paramètres expérimentaux ont été optimisés en visant à obtenir une qualité de gravure, c'est-à-dire en évitant une certaine rugosité des flancs (**Figure 18 a**) et une gravure isotrope de la couche de chalcogénure (**Figure 18 b**). Ainsi différents tests de gravure ont été réalisés en faisant varier plusieurs paramètres expérimentaux : le gaz (SF_6 ou CHF_3), la puissance RIE (25 - 100 W), la puissance ICP (50 - 400 W) et le débit du gaz (5 - 20 sccm).

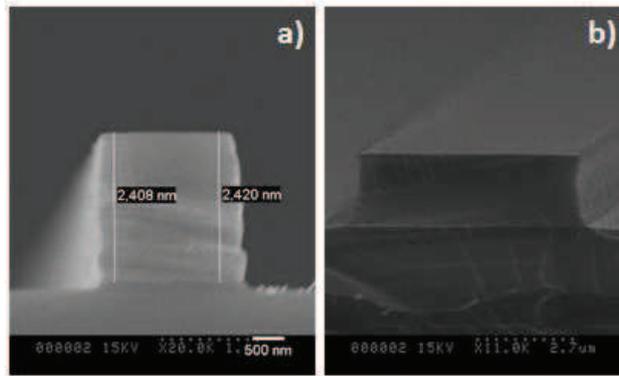


Figure 18 : Images MEB des défauts de gravure observés lors des différents essais, a) rugosité des flancs, b) isotropie

Après plusieurs essais de gravure, les paramètres optimisés, permettant d'obtenir des flancs de guides droits, ont été définis. Les guides présentés en **Figure 19** ont été obtenus sous CHF_3 , avec une puissance RIE de 25 W, une puissance ICP de 75 W et un débit de 5 sccm. La vitesse de gravure de la couche de chalcogénure est d'environ $400 - 500 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ et la sélectivité S correspondant au rapport entre la vitesse de gravure de la couche de chalcogénure 2S1G-Se-6 et la vitesse de gravure de la résine, est alors d'environ 10. On observe donc, comparativement aux essais de gravure sous CF_4 , un rapport de puissances ICP/RIE similaire (de l'ordre de 3 - 4) avec une puissance ICP supérieure à la puissance RIE. , cependant la vitesse de gravure observée est moindre sous CHF_3 .

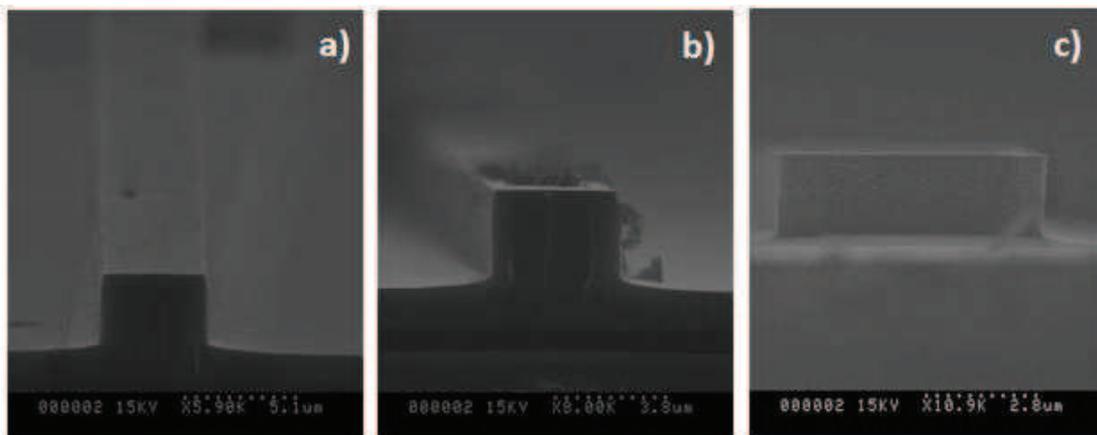


Figure 19 : Images MEB des guides obtenus après optimisation des paramètres expérimentaux de gravure RIE-ICP

3.3.3. Conclusion de l'étude

L'optimisation des paramètres de gravure a permis d'obtenir une bonne qualité de guide d'onde ruban permettant d'envisager un meilleur confinement de la lumière IR. Ainsi, quel que soit le gaz utilisé lors de la gravure (CHF_3 ou CF_4), la gravure RIE-ICP permet de contrôler le rapport entre le flux

d'ions et le flux d'espèces neutres bombardant l'échantillon. Des guides d'onde ruban présentant une bonne qualité de gravure (anisotropie, faible rugosité des flancs) ont pu être obtenus en appliquant un rapport entre les puissances ICP et RIE de l'ordre de 3 – 4, en effet une puissance RIE trop élevée conduit à une forte isotropie de gravure et une puissance ICP conduit à une attaque de la résine. De plus, la gravure RIE-ICP a permis d'obtenir des vitesses de gravure élevée, de l'ordre de $1,2 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ sous CHF_3 et entre $400 - 500 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ sous CF_4 .

4. Injection et mesure de pertes optiques

4.1. Bancs optiques NIR et MIR

Une fois le guide ruban IR gravé, il convient de contrôler la qualité optique de nos échantillons. Pour cela, nous avons réalisé les mesures de pertes optiques dans le guide planaire dans le proche infrarouge ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) ainsi que l'injection optique (dans le guide planaire et ruban) à $7,8 \mu\text{m}$.

Le laboratoire Foton dispose de deux bancs optiques fonctionnant dans le proche infrarouge à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ et dans le moyen infrarouge à $\lambda = 6,3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 7,8 \mu\text{m}$. Le montage expérimental MIR est présenté en **Figure 20**. Le banc optique MIR a été monté lors de cette thèse par Joël Charrier et son équipe, financé en partie par un projet CNRS en commun entre l'ISCR et FOTON, il se compose de deux sources lasers à cascade quantique (QCL) fonctionnant à $6,3 \mu\text{m}$ et $7,8 \mu\text{m}$, d'une fibre optique microstructurée $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ servant pour le couplage avec la plateforme intégrée, d'objectifs ZnSe transmettant entre 2 et $12 \mu\text{m}$, d'une caméra fonctionnant dans le visible servant à optimiser les réglages mécaniques du couplage optique et d'une caméra thermique pour imager le signal par champ proche à la sortie du guide d'onde. Nous disposons également d'un deuxième banc optique NIR équipé d'une source laser fonctionnant à $1,55 \mu\text{m}$ et permettant de mesurer les pertes optiques.

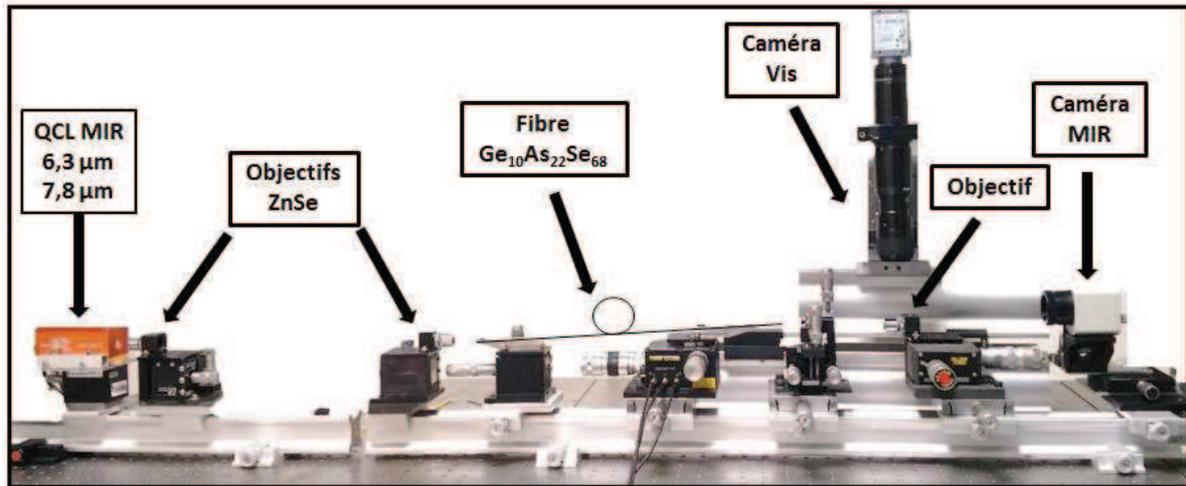


Figure 20 : Montage expérimental d'injection optique MIR ($\lambda = 6,3 \mu\text{m}$ et $\lambda = 7,8 \mu\text{m}$)

4.2. Caractérisations optiques à 1,55 μm

Ces caractérisations optiques ont été réalisées au Laboratoire FOTON de Lannion dans le cadre de la thèse d'Aldo Gutiérrez.

4.2.1. Principe de la mesure

✚ Injection optique

Le couplage de la lumière dans le guide ruban se fait à l'aide d'une fibre de silice à 1,55 μm ou en chalcogénure dans le MIR par spectroscopie en champ proche. L'onde lumineuse monochromatique est injectée à une extrémité du guide, le signal en sortie de guide (à l'autre extrémité) est alors visualisé à l'aide de la caméra thermique. La qualité du couplage entre la fibre et le guide est assurée par micro positionnement de la fibre dans les trois dimensions de l'espace. En sortie de guide, l'objectif permet de focaliser l'image en champ proche sur la caméra thermique. On peut ainsi obtenir le profil d'intensité du mode guidé et juger de la qualité du confinement de la lumière dans le guide ruban.

✚ Mesure de pertes optiques

Les pertes optiques caractérisent l'atténuation du flux lumineux injecté dans le guide en fonction de la distance parcourue. Il existe plusieurs techniques pour mesurer les pertes optiques, on cherchera ici à déterminer les pertes par diffusion du guide d'onde, celles-ci proviennent d'éventuelles imperfections aux interfaces ou au sein de la couche guidante 2S1G-Se-6. Les origines des pertes par diffusion peuvent être diverses telles que des défauts de surface ou une rugosité aux interfaces entre l'air et la couche guidante 2S1G-Se-6 ou entre la couche de confinement 2S1G-Se-2 et la couche

guidante 2S1G-Se-6. Les mesures de pertes ont été réalisées par imagerie de surface. Cette technique consiste à étudier les pertes par analyse de la lumière diffusée provenant de la surface du guide. Pour cela, on injecte la lumière dans le guide à l'aide de la fibre de silice et on enregistre, à l'aide de la caméra placée au-dessus de l'échantillon, la lumière diffusée (**Figure 21 a**). Les images ainsi obtenues (**Figure 21 b**) sont traitées par un logiciel permettant de transformer chaque photographie en une matrice donnant l'intensité lumineuse de chaque pixel.

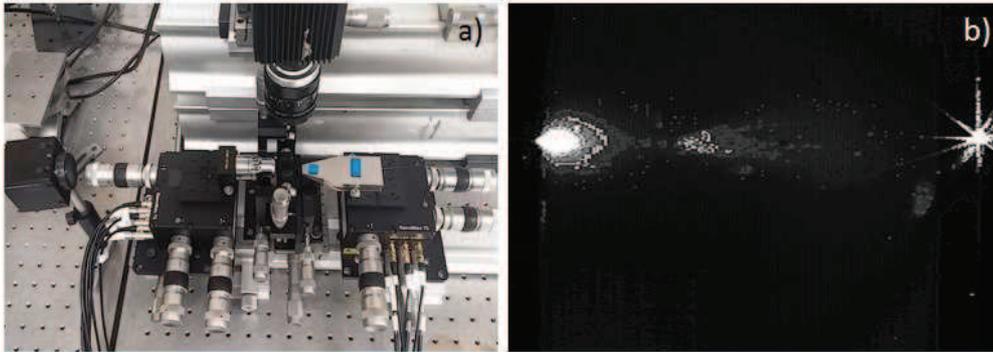


Figure 21 : Montage expérimental de la mesure de perte par diffusion (a) – Image prise par la caméra lors de la mesure de perte par diffusion (b)

La courbe de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur de propagation de la lumière est ensuite obtenue en intégrant les valeurs des pixels. L'intensité I décroît exponentiellement le long de l'axe z (**Equation 17**).

$$I_z = I_0 e^{-\alpha z} \quad \text{Equation 17}$$

4.2.2. Mesure de pertes optiques dans le guide planaire

La qualité optique de la structure IR a été vérifiée dans un premier temps à partir des mesures de pertes optiques de la structure planaire, c'est-à-dire avant l'étape de gravure RIE-ICP. La **Figure 22 b** présente la courbe de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur de propagation de la lumière. Les mesures de perte ont été réalisées sur la structure IR et sur des couches minces uniques de composition 2S1G-Se-2, de différentes épaisseurs, déposées sur substrat silicium oxydé. Le **Tableau 4** présente les résultats de pertes optiques obtenus. Ainsi, il a été mesuré dans le cas de la structure IR et des couches minces uniques, de faibles valeurs de pertes optiques, inférieures à 1 dB.cm^{-1} à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$. Les pertes optiques de la structure IR sont de $0,4 \pm 0,1 \text{ dB.cm}^{-1}$ à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$. Cette faible valeur de pertes optiques démontre la qualité optique de la structure IR et elle est en accord avec les valeurs de pertes optiques observées dans la littérature. Ces mesures de pertes sont également en accord avec les faibles rugosités de surface déterminées par AFM. En effet, nous avons pu observer de faibles valeurs de rugosité, inférieures à 1 nm : $0,81 \text{ nm}$ pour la structure IR, $0,44 \text{ nm}$ pour une

couche 2S1G-Se-2 de 5 μm , 0,27 nm pour une couche 2S1G-Se-6 de 2 μm et 0,20 nm pour une couche 2S1G-Se-2 de 2,5 μm .

Ainsi Charrier et al. [37] ont mesuré les pertes optiques pour différents types de guides d'onde, les valeurs mesurées dans le cas de guides planaires sont respectivement, pour les compositions $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ et $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$, de $0,6 \pm 0,3 \text{ dB.cm}^{-1}$ et $0,7 \pm 0,3 \text{ dB.cm}^{-1}$. Les pertes optiques ont également été mesurées sur des guides d'onde ruban, avec des largeurs de guides comprises entre 15 et 300 μm et entre 10 et 3 μm , les valeurs de pertes sont alors respectivement de $0,9 \pm 0,3 \text{ dB.cm}^{-1}$ et $0,6 \pm 0,3 \text{ dB.cm}^{-1}$, ils retrouvent donc des valeurs semblables aux valeurs du guide planaire. De plus, Charrier et al. [6] ont mesuré les pertes optiques d'un guide d'onde de composition $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ et ont obtenu une valeur de $0,4 \text{ dB.cm}^{-1}$ à 1,55 μm . Ruan et al. [38] ont étudié les pertes optiques dans un guide d'onde ruban As_2S_3 à 1,55 μm . Ainsi, ils ont obtenu une valeur minimale de $0,25 \text{ dB.cm}^{-1}$ pour une largeur de guide comprise entre 4 et 5 μm . La mesure de pertes optiques a également été étudié dans le cas de guide d'onde de composition $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$, Choi et al. [39] ont mesuré une valeur de perte de $0,3 \text{ dB.cm}^{-1}$ à 1,55 μm .

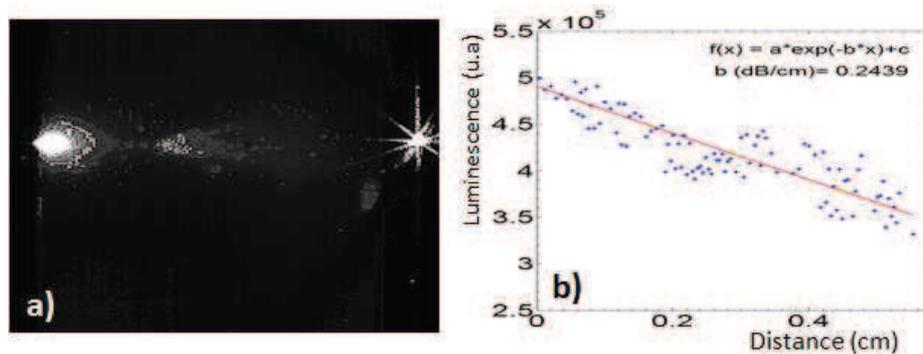


Figure 22 : Image prise lors de la mesure par diffusion de la structure IR (a) - Intensité lumineuse diffusée en fonction de la distance de propagation du guide planaire (b)

Tableau 4 : Pertes optiques à 1,55 μm de couches minces uniques et de la structure IR

	Pertes optiques $\pm 0,1 \text{ (dB.cm}^{-1}\text{)}$
2S1G-Se-2 (500 nm)	0,3
2S1G-Se-2 (2500 nm)	0,1
Structure IR	0,4

4.3. Caractérisation optique dans le MIR (6,3 μm et 7,8 μm)

4.3.1. Injection optique MIR dans le guide planaire

Le banc optique MIR présenté en **Figure 20** a été utilisé pour l'injection optique dans la gamme du MIR afin d'imager le signal en champ proche en sortie de guide. La **Figure 23** présente l'injection

optique à 7,8 μm du QCL dans la fibre optique microstructurée $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ (**Figure 23 a**) et l'injection optique dans la structure IR (**Figure 23 b**). Le profil du signal obtenu par couplage de la lumière dans le guide à partir de la fibre optique à 7,8 μm montre un bon confinement horizontal de la lumière dans le guide (**Figure 24 d**).

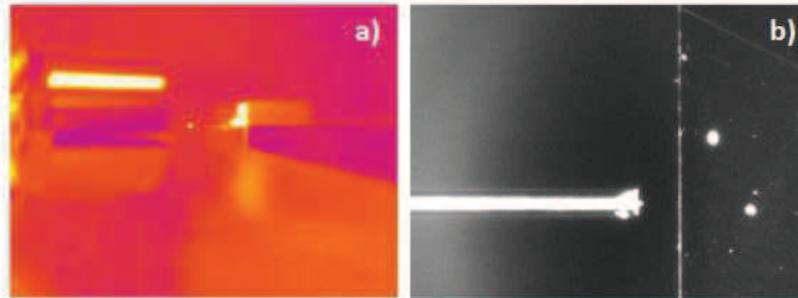


Figure 23 : Injection optique dans le MIR ($\lambda = 7,8 \mu\text{m}$) – Injection du QCL dans la fibre microstructurée $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ (a) – Injection dans la structure IR (b)

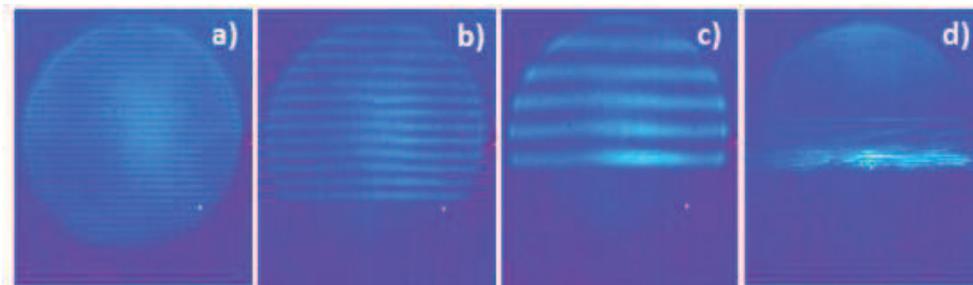


Figure 24 : Images de champ proche dans le MIR ($\lambda = 7,8 \mu\text{m}$) prises par la caméra thermique affichant les franges d'interférences (a, b, c) – Images de champ proche dans le MIR ($\lambda = 7,8 \mu\text{m}$) de l'injection optique dans la structure IR (d)

4.3.2. Injection optique MIR dans le guide ruban

L'injection optique a également été réalisée dans les guides d'onde ruban de différentes largeurs allant de 100 μm à 15 μm . Afin de faciliter l'injection optique à 7,8 μm , les deux fibres optiques (de silice et de chalcogénure) ont été installées sur le même banc optique : les réglages d'injection ont dans un premier temps été réalisés à l'aide de la fibre silice (à 1,55 μm) puis l'échantillon est déplacé horizontalement afin d'effectuer l'injection à 7,8 μm à l'aide de la fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ (en effectuant préalablement un changement de laser et de caméra thermique) (**Figure 25**).

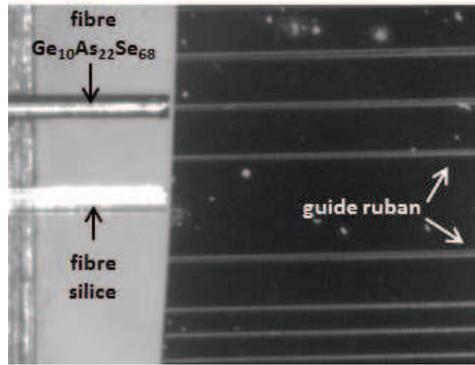


Figure 25 : Injection optique dans les guides ruban à l'aide d'une fibre silice ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) et d'une fibre $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ ($\lambda = 7,8 \mu\text{m}$)

La **Figure 26** présente les images de champ proche dans le MIR (7,8 μm) de l'injection optique dans les guides ruban de différentes largeurs (100 μm – 15 μm). On observe alors le confinement de la lumière MIR et cela même pour les différentes largeurs de guide.

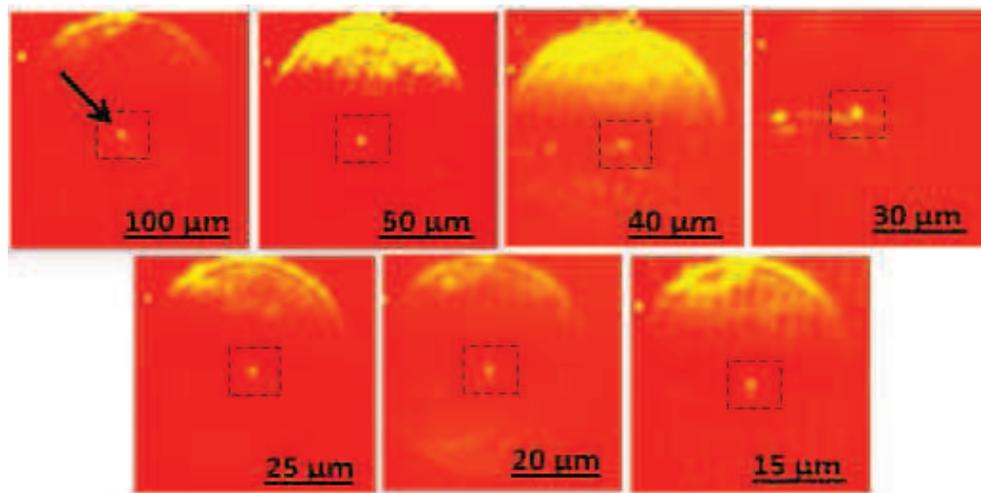


Figure 26 : Images de champ proche dans le MIR (7,8 μm) de l'injection optique dans des guides ruban de différentes largeurs (de 100 μm à 15 μm)

Suite à ces résultats d'injection dans le guide ruban à 7,8 μm , on peut alors envisager les mesures de détection de molécules polluantes en utilisant un système microfluidique. Une dernière étape est cependant nécessaire afin de réaliser la détection de molécules organiques en milieu aqueux. En effet, il est primordial de fonctionnaliser la surface du guide d'onde ruban à l'aide d'un matériau hydrophobe afin d'atténuer le signal de l'eau et de pré-concentrer à la surface du guide les molécules polluantes.

CONCLUSION

Le guide d'onde ruban, nécessaire à l'élaboration du micro-capteur optique, décrit lors de ce chapitre se compose d'une alternance de deux couches, une couche de confinement 2S1G-Se-2 ($\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$) et une couche guidante 2S1G-Se-6 ($\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$), permettant la propagation de l'onde lumineuse d'un point d'entrée jusqu'à un point de sortie par réflexion totale aux interfaces entre ces deux couches. Ainsi, nous avons ici décrit les différentes étapes nécessaires à la conception du guide d'onde ruban, déposé sur substrat silicium, permettant le confinement et la propagation de la lumière moyen infrarouge.

Dans un premier temps, la géométrie du guide d'onde ruban (sa largeur w et sa hauteur h) a été optimisée par simulation afin de pouvoir détecter des molécules organiques polluantes en milieu aqueux dans le MIR (6,3 μm et 7,8 μm), pour cela différentes caractéristiques ont été considérées : les limites de propagation monomode, la sensibilité de détection via l'étude du facteur de puissance η ou bien encore le taux de recouvrement de l'onde évanescente dans le superstrat (le milieu à détecter).

La deuxième étape a donc été la réalisation de cette structure à partir des deux cibles de chalcogénure 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 par pulvérisation cathodique RF magnétron. La géométrie et les indices de réfraction des deux couches constituant le guide planaire ont ensuite été contrôlés par ellipsométrie MIR. Nous avons ainsi vérifié l'épaisseur et les indices de réfraction MIR (6,3 μm et 7,8 μm) de la couche guidante et de la couche de confinement.

La dernière étape d'élaboration du guide d'onde ruban a consisté à réaliser la micro-structuration de la structure IR. Pour cela, après une première étape de photolithographie permettant de définir le motif, le guide ruban a été obtenu par gravure RIE-ICP (sous CHF_3 et sous CF_4) afin d'obtenir un guide de qualité, c'est-à-dire une gravure anisotrope, une faible rugosité des flancs de guide et des vitesses de gravure élevées.

Enfin, la qualité optique du guide a été contrôlée, par mesures des pertes, à 1,55 μm dans le guide planaire. Ainsi, les pertes obtenues, $0,4 \pm 0,1 \text{ dB.cm}^{-1}$, sont cohérente avec les valeurs figurant dans la littérature, et sont très satisfaisantes pour des guidages sur de courtes distances. Enfin, l'injection optique MIR (7,8 μm) a été réalisée dans le guide planaire et dans les guides ruban de différentes largeurs (100 μm – 15 μm).

Afin de pouvoir réaliser, à partir de notre guide d'onde ruban ainsi obtenu, la détection de molécules organiques polluantes présentes en eaux souterraines et marines, il convient maintenant de réaliser une ultime étape dans l'élaboration du micro-capteur optique. En effet, une étape de fonctionnalisation (par dépôt d'un matériau hydrophobe, le superstrat) de la surface du guide d'onde ruban est nécessaire afin d'atténuer le signal de l'eau et de pré-concentrer les molécules polluantes à la surface du guide permettant alors une meilleure sensibilité de détection du capteur optique. Cette étape fera l'objet du dernier chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

1. Verger, F., et al., *Surface enhanced infrared absorption by nanoantenna on chalcogenide glass substrates*. Applied Physics Letters, 2015. **106**(7).
2. Verger, F., et al., *RF sputtered amorphous chalcogenide thin films for surface enhanced infrared absorption spectroscopy*. Optical Materials Express, 2013. **3**(12): p. 2112-2131.
3. Schmidt, M.A., et al., *Hybrid nanoparticle–microcavity-based plasmonic nanosensors with improved detection resolution and extended remote-sensing ability*. Nat Commun, 2012. **3**: p. 1108.
4. Verger, F., et al., *Surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy using gold nanoparticles on As₂S₃ glass*, in *Eurosensors Xxv*. 2011.
5. Verger, F., et al., *Surface enhanced infrared absorption by nanoantenna on chalcogenide glass substrates*. Applied Physics Letters, 2015. **106**(7): p. 4.
6. Charrier, J., M-L. Brandily, H. Lhermite, K. Michel, B. Bureau, F. Verger, V. Nazabal, *Evanescent wave optical micro-sensor based on chalcogenide glass*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2012. **173**: p. 468-476.
7. Broquin, J.E., *Glass Integrated optics: state of the art and position towards other technologies - art. no. 647507*, in *Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XI*, Y. Sidorin and C.A. Waechter, Editors. 2007, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 47507-47507.
8. Fournier, P., et al., *Potassium ion-exchanged Er-Yb doped phosphate glass amplifier*. Electronics Letters, 1997. **33**(4): p. 293-295.
9. Luo, T., et al., *Ag⁺-Na⁺ exchanged channel waveguides in germanate glass*. Electronics Letters, 1998. **34**(23): p. 2239-2240.
10. Nazabal, V., et al., *Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications*. Journal of Fluorine Chemistry, 2012. **134**: p. 18-23.
11. Charron, C., et al., *FLUORIDE GLASS PLANAR OPTICAL WAVE-GUIDES*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **184**: p. 222-224.
12. Demelo, R.P., et al., *NOVEL FABRICATION PROCESS OF PLANAR WAVE-GUIDES IN RARE-EARTH-DOPED FLUOROINDATE GLASSES*. Applied Physics Letters, 1995. **67**(7): p. 886-887.
13. Olivier, M., *Guides d'ondes ZBLA dopés Praséodyme réalisés par échange ionique pour émission dans le visible*. 2012, Université de Rennes 1.
14. Hu, J.J., et al., *Feature issue introduction: mid-IR photonic materials*. Optical Materials Express, 2013. **3**(9): p. 1571-1575.
15. Krogstad, M.R., et al., *Nonlinear characterization of Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀ bulk and waveguide devices*. Optics Express, 2015. **23**(6): p. 7870-7878.
16. Hu, J.J., et al., *Exploration of waveguide fabrication from thermally evaporated Ge-Sb-S glass films*. Optical Materials, 2008. **30**(10): p. 1560-1566.
17. Frantz, J.A., et al., *Waveguide amplifiers in sputtered films of Er³⁺-doped gallium lanthanum sulfide glass*. Optics Express, 2006. **14**(5): p. 1797-1803.
18. Viens, J.F., et al., *Fabrication and characterization of integrated optical waveguides in sulfide chalcogenide glasses*. Journal of Lightwave Technology, 1999. **17**(7): p. 1184-1191.
19. Qiu, F., T. Nurusawa, and J. Zheng, *Swift and heavy ion implanted chalcogenide laser glass waveguides and their different refractive index distributions*. Applied Optics, 2011. **50**(5): p. 733-737.
20. Seddon, A.B., et al., *Fine embossing of chalcogenide glasses - A new fabrication route for photonic integrated circuits*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(23-25): p. 2515-2520.
21. Seddon, A.B., et al., *Mid-infrared integrated optics: versatile hot embossing of mid-infrared glasses for on-chip planar waveguides for molecular sensing*. Optical Engineering, 2014. **53**(7): p. 9.
22. Han, T., et al., *Improved method for hot embossing As₂S₃ waveguides employing a thermally stable chalcogenide coating*. Optics Express, 2011. **19**(25): p. 25447-25453.

23. Rode, A.V., et al., *Laser-deposited As₂S₃ chalcogenide films for waveguide applications*. Applied Surface Science, 2002. **197**: p. 481-485.
24. Turnbull, D.A., et al., *Fabrication of waveguides in sputtered films of GeAsSe glass via photodarkening with above bandgap light*. Materials Letters, 2004. **58**(1-2): p. 51-54.
25. Ganjoo, A., et al., *Planar chalcogenide glass waveguides for IR evanescent wave sensors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(6-7): p. 584-588.
26. Mairaj, A.K., et al., *Development of channel waveguide lasers in Nd³⁺-doped chalcogenide (Ga : La : S) glass through photoinduced material modification*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(20): p. 3708-3710.
27. Riley, B.J., et al., *Differential etching of chalcogenides for infrared photonic waveguide structures*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(10-11): p. 813-816.
28. Anne, M.-L., *Guides d'ondes en verres de chalcogénures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques*. 2007, Rennes 1.
29. Vigreux-Bercovici, C., et al., *Waveguides based on Te₂As₃Se₅ thick films for spatial interferometry*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(23-25): p. 2416-2419.
30. Balan, V., et al., *Chalcogenide glass-based rib ARROW waveguide*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **326**: p. 455-459.
31. Anne, M.L., et al., *Chalcogenide waveguide for IR optical range*, in *Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies Xi*, Y. Sidorin and C.A. Waechter, Editors. 2007, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham.
32. Li, W.T., et al., *Dry-etch of As₂S₃ thin films for optical waveguide fabrication*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2005. **23**(6): p. 1626-1632.
33. Nazabal, V., et al., *Chalcogenide coatings of Ge₁₅Sb₂₀S₆₅ and Te₂₀As₃₀Se₅₀*. Applied Optics, 2008. **47**(13): p. C114-C123.
34. Yoon, S.M., et al., *Etching characteristics of Ge₂Sb₂Te₅ using high-density helicon plasma for the nonvolatile phase-change memory applications*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, 2005. **44**(24-27): p. L869-L872.
35. Choi, D.Y., et al., *Plasma etching of AS(2)S(3) films for optical waveguides*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(27): p. 3179-3183.
36. Chiles, J., et al., *Low-loss, submicron chalcogenide integrated photonics with chlorine plasma etching*. Applied Physics Letters, 2015. **106**(11): p. 4.
37. Charrier, J., et al., *Sulphide Ga(x)Ge(25-x)Sb(10)S(65(x=0,5)) sputtered films: Fabrication and optical characterizations of planar and rib optical waveguides*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**(7): p. 8.
38. Ruan, Y.L., et al., *Fabrication and characterization of low loss rib chalcogenide waveguides made by dry etching*. Optics Express, 2004. **12**(21): p. 5140-5145.
39. Choi, D.Y., et al., *Fabrication of low loss Ge₃₃As₁₂Se₅₅ (AMTIR-1) planar waveguides*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(1): p. 3.

CHAPITRE 5

Application

environnementale -

Détection de molécules

polluantes

INTRODUCTION	205
1. FONCTIONNALISATION DE SURFACE	206
1.1 Objectifs de la fonctionnalisation de surface	206
1.2 Etude de différents polymères	208
1.3 Optimisation du dépôt de polymère	211
1.3.1. <i>Choix du polymère et méthode de dépôt par drop casting</i>	211
+ Poly-acrylonitrile-co-butadiène (PAB)	212
+ Polyisobutylène (PIB).....	212
+ Principe du dépôt par drop casting	213
+ Mesure d'atténuation du signal de l'eau	213
1.3.2. <i>Dépôt par spin coating</i>	215
+ Principe du dépôt par spin coating.....	215
+ Optimisation des paramètres de dépôt par spin coating.....	216
+ Répétabilité du dépôt de polymère par spin coating.....	217
1.4. Fonctionnalisation du guide d'onde.....	219
2. DETECTION DE POLLUANTS PAR SPECTROSCOPIE ATR EN FLUX	219
2.1. Principe de la mesure de détection de polluants.....	219
2.2. Détection de molécules polluantes sur cristal ATR ZnSe recouvert d'un film de PIB	220
2.2.1. <i>Hydrocarbures : BTX</i>	220
+ Limite de détection.....	220
+ Compétition entre les hydrocarbures	223
2.2.2. <i>Polluant émergent : ibuprofène</i>	224
2.3. Détection de molécules polluantes sur cristaux ATR ZnSe avec dépôt d'une couche mince Ge-Sb-Se	225
2.3.1. <i>Dépôt de couche mince sur cristal ATR par co-pulvérisation</i>	225
2.3.2. <i>Détection d'hydrocarbures</i>	227
3. PRELEVEMENTS ET ETUDE D'ECHANTILLONS PRELEVES SUR SITE	230
3.1. Eau souterraine polluée en hydrocarbures.....	230
3.2. Eau de station d'épuration	233
3.2.1. <i>Etude des eaux de STEP</i>	236
3.2.2. <i>Dopage des eaux de STEP</i>	237

 Dopage avec des hydrocarbures : BTX	237
 Dopage avec un polluant émergent : l'ibuprofène	238
3.3. Eau de mer.....	238
3.3.1. <i>Etude des eaux de mer</i>	239
3.3.2. <i>Dopages des eaux de mer</i>	240
 Dopage avec des hydrocarbures : BTX	240
 Dopage avec des hydrocarbures aromatiques polycycliques : HAP.....	241
CONCLUSION.....	242
BIBLIOGRAPHIE	243

INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons détaillés les différentes étapes nécessaires à l'élaboration du guide d'onde IR. La dernière étape consiste à fonctionnaliser la surface du micro-capteur optique par dépôt d'un film polymère à sa surface.

L'objectif de ce capteur est de fournir des informations sur le suivi de la qualité des eaux, aussi bien souterraines que marines, pour de faibles concentrations en polluants. En effet, nous avons pu voir dans le **Chapitre 1 (Tableau 3)**, que les normes de qualité environnementale fixées par la DCE (2013/39/EC) pour les substances prioritaires et certains autres polluants sont de l'ordre de quelques ppb à moins de 1 ppb. L'objectif du micro-capteur n'est pas de concurrencer les techniques d'analyses utilisées en laboratoire, telle que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), mais de fournir un outil d'alerte permettant de détecter in-situ une éventuelle pollution. Ainsi, les objectifs sont de détecter in-situ, c'est-à-dire sans prélèvement d'échantillons, la présence de polluants pour des concentrations allant de quelques ppb à quelques ppm, avec un temps de réponse court (quelques minutes) et une facilité d'interprétation des résultats.

La détection de molécules organiques polluantes dans un milieu aqueux est gênée par la forte absorption de l'eau dans la gamme de longueurs d'onde du MIR. Il est donc primordial de déposer à la surface du capteur un film hydrophobe permettant à la fois d'extraire les molécules organiques et de les pré-concentrer à la surface afin qu'elles soient détectées par l'onde évanescente, mais également d'atténuer le signal de l'eau.

Dans ce dernier chapitre, nous étudierons et optimiserons le dépôt de film polymère hydrophobe. Pour cela, nous utiliserons des cristaux ATR permettant de réaliser plusieurs essais et des mesures rapides par spectroscopie IR. Puis nous avons réalisé différentes mesures de détection de polluants afin de déterminer la limite de détection du dispositif, nous avons ainsi étudié des hydrocarbures (benzène, toluène et les trois isomères du xylène) et un polluant émergent, l'ibuprofène. Et enfin, des prélèvements sur site et des tests de détection de molécules polluantes ont été effectués afin de valider l'utilisation future du capteur in-situ. Des échantillons d'eau souterraine polluée en hydrocarbures, d'eau de station d'épuration et d'eau de mer ont ainsi été prélevés et analysés.

1. Fonctionnalisation de surface

1.1 Objectifs de la fonctionnalisation de surface

L'inconvénient majeur lors de la détection de molécules polluantes en milieu aqueux est la forte absorbance et interférence de l'eau [1]. Par conséquent, la détection de molécules polluantes organiques par spectroscopie ATR n'est pas possible par simple immersion dans l'eau du dispositif de détection. Une étape de fonctionnalisation de la surface de notre guide d'onde, par dépôt d'un film hydrophobe, est donc nécessaire. Cette étape permet tout d'abord de s'affranchir du signal de l'eau. La fonctionnalisation de surface est également nécessaire pour pré-concentrer les molécules polluantes à la surface du guide (**Figure 1**) afin qu'elles soient détectées par l'onde évanescente. Il existe différents types de matériaux servant à la fonctionnalisation de surface, tels que les polymères, les nanotubes carbonés [2, 3] ou bien encore les zéolites [4, 5]. Les propriétés chimiques (forces d'interaction) et physiques (porosité) du matériau hydrophobe déposé vont ainsi régir les performances du capteur telles que sa sensibilité, sa sélectivité et son temps de réponse. De plus, le matériau choisi ne doit pas avoir de bandes d'absorption présentes dans la gamme de longueur d'onde où se situent les pics caractéristiques des molécules organiques polluantes cibles. Enfin, le film se doit logiquement d'être insoluble dans l'eau et en intime contact avec le guide d'onde. Pejic et al. [6] ont ainsi démontré, dans le cas de la détection d'hydrocarbures, que les matériaux polymères apparaissent comme étant les plus appropriés, notamment pour leur sensibilité et leur reproductibilité. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de fonctionnaliser la surface de notre guide d'onde par dépôt d'un film polymère hydrophobe.

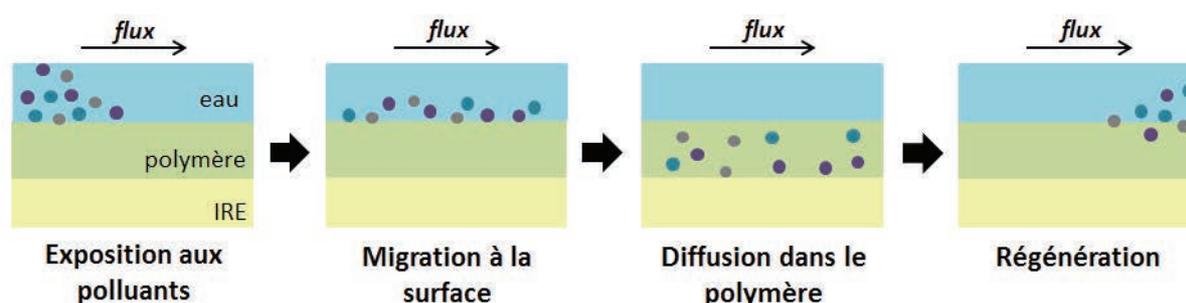


Figure 1 : Schéma de principe de la fonctionnalisation de surface par un polymère hydrophobe d'un IRE (Internal Reflection Element)

On appelle IRE (Internal Reflection Element) le matériau servant à la propagation de la lumière IR et permettant la détection de molécules par spectroscopie ATR. Il existe une grande variété de matériaux utilisés comme IRE permettant de générer une onde évanescente, comme par exemple les cristaux ATR, les fibres ou bien encore les guides d'onde. Vigano et al. [7] ont comparé différents

matériaux IRE tels que Ge, Si, ZnSe ou bien encore ZnS. Ils ont notamment étudié le comportement des IRE dans l'eau et calculé la longueur de pénétration d_p de l'onde évanescente. Le cristal ATR ZnSe est le matériau le plus couramment utilisé, notamment pour son bas coût de production et sa large fenêtre de transparence dans le moyen infrarouge ($4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$). Le cristal se présente sous la forme d'un massif de dimensions $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ (**Chapitre 1 - Figure 11**). Le nombre de points de réflexion N est fonction de la géométrie du cristal (sa longueur l_{IRE} et son épaisseur t) et de l'angle d'incidence θ du faisceau IR (**Equation 1**). Ainsi, pour un angle d'incidence ϑ de 45° , le nombre de réflexions du cristal ATR ZnSe présenté en **Figure 11** du **Chapitre 1** est de 8.

$$N = \left(\frac{l_{IRE}}{t} \right) \cot \theta \quad \text{Equation 1}$$

Des tests de détection d'hydrocarbures (benzène, toluène et xylènes) ont été réalisés en utilisant un cristal ATR ZnSe sans fonctionnalisation préalable de la surface (**Figure 2**). On constate alors que la détection des molécules par l'onde évanescente n'est pas possible malgré la forte concentration en hydrocarbures de la solution (100 ppm pour chacun des hydrocarbures benzène, toluène et xylène). En effet le signal de l'eau étant trop fort et les molécules n'étant pas concentrées à la surface du cristal, on observe seulement du bruit dans la gamme de longueurs d'onde des hydrocarbures ($650 - 800 \text{ cm}^{-1}$).

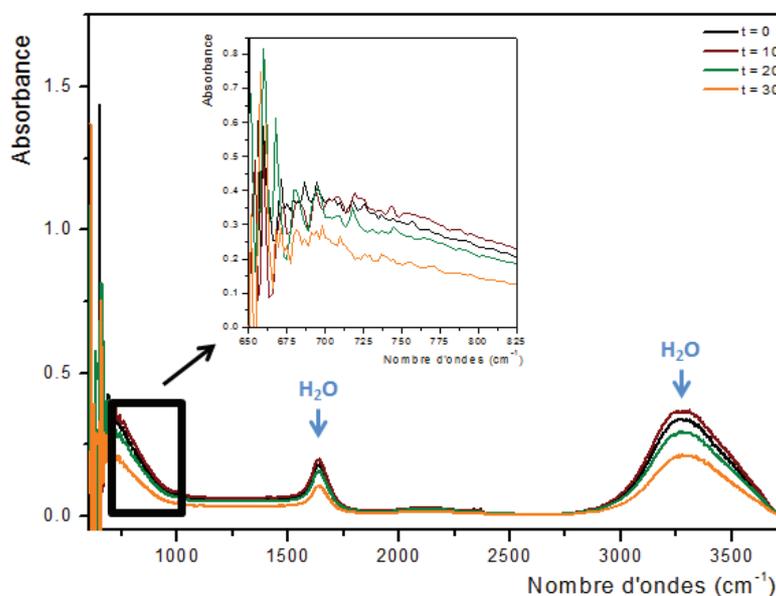


Figure 2 : Spectre d'absorption IR d'un mélange d'hydrocarbures (benzène, toluène, xylènes, concentration de 100 ppm chacun) sur cristal ATR ZnSe sans fonctionnalisation de surface

Afin d'optimiser la fonctionnalisation de la surface de notre guide d'onde, nous utiliserons dans un premier temps des cristaux ATR ZnSe commerciaux. Ces matériaux IRE nous permettront de réaliser

plusieurs tests et une analyse spectroscopique IR rapide. Lors de cette optimisation nous effectuerons des tests préliminaires nous permettant de sélectionner le polymère le plus approprié et la technique de dépôt associée, nous déterminerons l'épaisseur optimale du film polymère à déposer, puis nous vérifierons la répétabilité du dépôt pour enfin réaliser des tests de détection de molécules polluantes jusqu'à la limite de détection du dispositif. La fonctionnalisation de surface sera par la suite transférée sur les guides d'onde.

1.2 Etude de différents polymères

Le choix du polymère se fait en fonction de sa capacité à pré-concentrer les molécules polluantes, qui est fonction à la fois des propriétés physico-chimiques du polymère et de la molécule polluante. L'épaisseur du film déposé jouera un rôle important à la fois sur la sensibilité de détection et sur le temps de réponse. Typiquement, le temps de réponse augmentera avec l'épaisseur du film polymère en relation directe avec le temps de diffusion. Les forces mises en jeu (dipôle - dipôle, dipôle induit – dipôle permanent et entre dipôles induits, Van der Waals, Keesom, Debye et London) vont également jouer un rôle important dans les interactions entre le polymère et les molécules cibles. Afin de quantifier la distribution des molécules polluantes entre l'eau et le polymère, on utilise le coefficient de partage K défini selon l'**Equation 2** (avec $[A]_{film}$ la concentration de l'analyte dans le film et $[A]_{eau}$ la concentration dans le milieu à sonder) :

$$K = \frac{[A]_{film}}{[A]_{eau}} \quad \text{Equation 2}$$

Ainsi on cherche à avoir la valeur de K la plus élevée, par exemple dans le cas des hydrocarbures, Jakusch et al. [8] ont démontré qu'une valeur de K supérieure à 100 permettrait une meilleure détection de ce type de molécules. De même, les coefficients de partage de plusieurs molécules organiques ont été déterminés dans divers polymères, par exemple, Langenfeld et al. [9] ont montré que le coefficient de partage d'hydrocarbures dans le PDMS (polydiméthylsiloxane) est supérieur lorsque l'épaisseur du film est de 7 μm comparé à un film de 100 μm d'épaisseur. Il apparaît donc que l'épaisseur du film polymère a un rôle prépondérant dans la détection de molécules polluantes. Une épaisseur trop importante ne permettrait pas d'atteindre l'équilibre et une épaisseur trop faible conduirait à une mesure perturbée par le signal de l'eau.

Le coefficient de partage n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. En effet, Gobel et al. [10] ont montré que le polymère le plus approprié pour la détection d'hydrocarbures n'est pas forcément celui ayant le coefficient de partage le plus élevé. Le rapport entre le coefficient de partage K et la

sensibilité de détection n'est pas proportionnel, ainsi K n'est pas suffisant pour décrire le phénomène. En effet, la diffusion des molécules dans le réseau du polymère est un paramètre important [11]. Les coefficients de diffusion de plusieurs molécules organiques, telles que les hydrocarbures, ont été déterminés dans plusieurs polymères (PIB (polyisobutylène), Teflon) [11-13]. Il a été démontré que la diffusion des molécules obéit à la deuxième loi de Fick [14]. Ainsi, la vitesse de diffusion des molécules dépendra de leur taille (les molécules plus petites vont généralement diffuser plus rapidement), de leur structure et des propriétés physico-chimiques du polymère. Cependant, d'autres facteurs tels que les liaisons hydrogène, influenceront également sur le processus de diffusion. Flavin et al. ont [11] ainsi démontré que certaines molécules polaires ne suivent pas la tendance générale, les liaisons hydrogène intermoléculaires conduisent à des regroupements moléculaires qui augmentent la taille de la molécule à détecter, diminuant le coefficient de diffusion.

Les polymères ayant une faible densité, une faible température de transition vitreuse T_g (observable pour de longues chaînes de polymère) et une structure amorphe semblent être les plus appropriés pour extraire les molécules cibles du milieu aqueux, comme les hydrocarbures [15, 16]. En effet, lorsque la température de transition vitreuse est basse, le volume libre entre les chaînes du polymère est grand, par conséquent la diffusion au sein du polymère est meilleure. D'autres études se sont intéressées à la taille des pores du polymère et ont ainsi démontré qu'elle influençait d'avantage la diffusion que la température de transition vitreuse T_g [11].

En conclusion, on peut noter que, malgré les nombreuses études menées, le processus de pré-concentration de molécules polluantes dans un polymère hydrophobe est un phénomène incomplètement compris du fait des nombreux paramètres entrant en compte.

Afin d'obtenir un contact intime entre le prisme ZnSe et le film polymère, ce dernier est préalablement mis en solution dans un solvant organique. Le solvant choisi se doit d'être volatil afin de s'assurer de sa complète évaporation. Le polymère est ensuite déposé suivant divers méthodes (drop casting ou « évaporation d'une goutte », dip coating ou trempage, spin coating ou dépôt par centrifugation) et séché à température ambiante pendant plusieurs heures afin d'obtenir un film polymère uniforme. Certaines méthodes sont complétées par un traitement thermique qui permettrait d'obtenir une meilleure adhésion du film polymère sur la surface du IRE. D'autres paramètres expérimentaux tels que la concentration de la solution polymère ou le choix du solvant vont également jouer sur la qualité et la morphologie du film [17, 18].

Tableau 1 : Exemples de polymères étudiés pour la détection de polluants organiques en milieu aqueux par spectroscopie ATR

Polymère	IRE	Technique de dépôt	e (µm) polymère	Molécule cible	C _{min} mesurée	Ref
Teflon AF2400	ZnSe	drop casting + T	5,1	toluène	27 ppb (v/v)	[11]
PAB	ZnSe	drop casting + T	7,7	toluène	10 ppb (v/v)	[11]
PDMS	ZnSe	drop casting + T	7,0	toluène	114 ppb (v/v)	[11]
PSB	ZnSe	drop casting + T	7,4	toluène	91 ppb (v/v)	[11]
EP_{co}	ZnSe	drop casting + T	10 15 10 10	TeCE 1112-TeCA 1122-TeCA styrène	750 ppb 5000 ppb 14810 ppb 2000 ppb	[19]
EP_{co}	ZnSe	drop casting + T	4,2	xylènes benzène toluène	50 ppb (v/v) 50 ppb (v/v) 100 ppb (v/v)	[20]
EP_{co}	AgCl _x Br _{1-x}	dip coating	-	mélange CHCs (TCE, PCE, m-, o- DCB, CF, MCB)	100 ppb	[21]
EPMN_{co}	ZnSe	drop casting + T	10 10 10 10	TeCE 1112-TeCA 1122-TeCA styrène	750 ppb 5000 ppb 14810 ppb 2000 ppb	[19]
PIB	ZnSe	drop casting	8,4	benzène toluène éthylbenzène o-xylène m-xylène p-xylène naphtalène	6 ppm 5 ppm 6 ppm 9 ppm 8 ppm 7ppm 1ppm	[22]

PAB : polyacrylonitrile-co-butadiène, PDMS : polydiméthylsiloxane, PSB : polystyrène-co-butadiène, EP_{co} : copolymère éthylène-propylène, EPMN_{co} : poly(éthylène-co-propylène-co-5-méthylène-2-norbornene), PIB : polyisobutylène, TeCe : tétrachloroéthylène, 1112-TeCA : 1,1,1,2 tétrachloroéthane, 1122-TeCA : 1,1,2,2 tétrachloroéthane, CHCs : hydrocarbures aromatiques et aliphatiques chlorés, TCE : trichloroéthylène, PCE : perchloroéthylène, DCB : dichlorobenzène, CF : chloroforme, MCB : monochlorobenzène, T : traitement thermique, e : épaisseur du film polymère.

Divers polymères ont été étudiés, le **Tableau 1** regroupe les principaux polymères employés, le matériau IRE associé, la technique de dépôt utilisée, l'épaisseur du film polymère, les molécules polluantes cibles et la concentration minimale mesurée. On note tout d'abord que la technique de dépôt employée pour les cristaux ZnSe est le drop casting, le dip coating étant utilisé pour les fibres optiques. Le drop casting consiste à venir déposer le volume souhaité de solution contenant le

polymère, le solvant est ensuite évaporé à température ambiante. L'avantage de cette technique de dépôt est qu'il n'y a pas de perte de polymère, on peut ainsi plus facilement contrôler l'épaisseur du film hydrophobe. On constate également que l'épaisseur du film, quel que soit le polymère choisi, varie entre 4 µm et 15 µm. Les molécules les plus étudiées sont des hydrocarbures aromatiques, comme les BTEX (Benzène – Toluène – Ethylbenzène – Xylènes). Les concentrations minimales détectées varient alors d'une centaine de ppb à quelques ppm.

Dans le cadre de cette thèse, nous testerons deux polymères, le PAB (polyacrylonitrile-co-butadiène) et le PIB (polyisobutylène) que nous déposerons par drop casting sur le cristal ZnSe.

1.3 Optimisation du dépôt de polymère

Il a été montré [11, 22] que l'épaisseur nécessaire pour pré-concentrer suffisamment les polluants correspondrait à trois fois la longueur de pénétration de l'onde évanescente d_p (**Equation 2**).

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left[\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad \text{Equation 2}$$

avec λ la longueur d'onde de la lumière, θ l'angle d'incidence et n_1 et n_2 les indices de réfraction du IRE et de l'échantillon à analyser respectivement. Vigano et al. [7] ont calculé et comparé les valeurs des longueurs de pénétration d_p de différents matériaux IRE à $\lambda = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (6 µm) : d_p (ZnSe) = 1,22 µm, d_p (Ge) = 0,73 µm et d_p (Si) = 1,17 µm. On peut donc considérer que l'épaisseur idéale de polymère à déposer serait d'environ 3 - 4 µm dans le cas de notre étude avec cristal ATR ZnSe.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à atténuer au maximum le signal de l'eau. L'épaisseur du film polymère ne sera donc pas déterminée en fonction de la valeur de la longueur de pénétration de l'onde évanescente d_p mais elle sera optimisée afin de diminuer au maximum l'intensité des pics d'absorption de l'eau.

1.3.1. Choix du polymère et méthode de dépôt par drop casting

Deux polymères ont été choisis pour cette étude, le poly-acrylonitrile-co-butadiène (PAB) et le polyisobutylène (PIB). Ces deux polymères hydrophobes ont été déposés par drop casting sur la surface des cristaux ATR ZnSe.

 Poly-acrylonitrile-co-butadiène (PAB)

Le poly-acrylonitrile-co-butadiène est un copolymère de la famille des butadiène-nitriles également appelé « caoutchouc nitrile ». Il est synthétisé par copolymérisation radicalaire en émulsion du butadiène avec l'acrylonitrile. Selon les propriétés recherchées, le taux d'acrylonitrile varie entre 15 % et 51 %. Le PAB utilisé a un taux d'acrylonitrile de 37 - 39 % (Sigma Aldrich) (**Figure 3**). La solution polymère (1 % w/v) a été préparée par dissolution du PAB ($m = 3 \text{ g}$) dans un solvant ($V = 30 \text{ mL}$) par chauffage à reflux. Plusieurs solutions PAB ont été réalisées : PAB/ CHCl_3 et PAB/DMF.

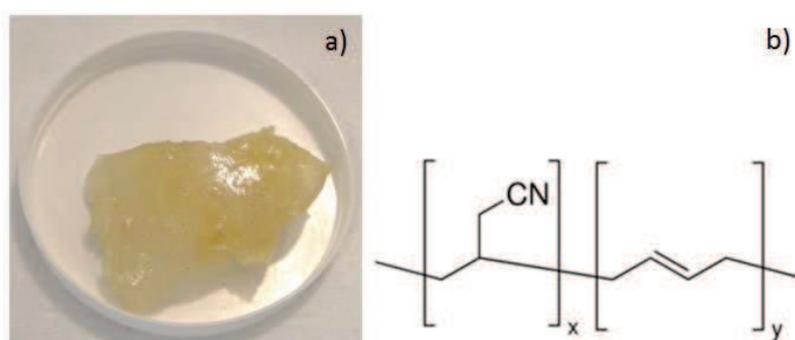


Figure 3: Photographie du poly-acrylonitrile-co-butadiène (a) – Formule chimique de la molécule PAB (b)

 Polyisobutylène (PIB)

Le polyisobutylène est un homopolymère saturé issu du monomère isobutylène. D'aspect caoutchouteux, le PIB est un élastomère très imperméable aux gaz, il est donc surtout utilisé dans la fabrication de chambres à air. Une solution de PIB/ CHCl_3 (1 % w/v) a été préparée, par chauffage à reflux, à partir de 3 g de PIB de poids moléculaire $M_w = 500\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ (Sigma Aldrich) (**Figure 4**) et 30 mL de chloroforme CHCl_3 .

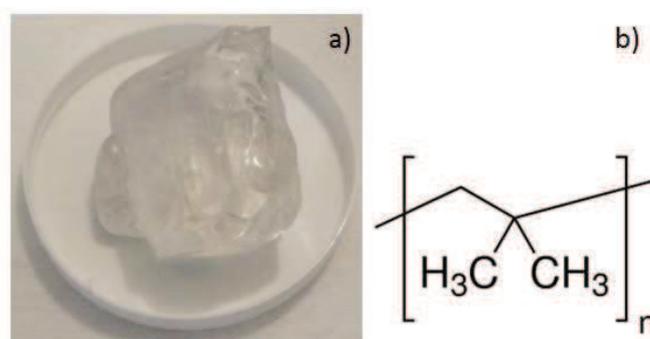


Figure 4 : Photographie du polyisobutylène (a) – Formule chimique de la molécule PIB (b)

 Principe du dépôt par drop casting

Les solutions contenant les polymères PIB et PAB ont été déposée par drop casting (**Figure 5**) sur les cristaux ATR ZnSe. La technique du drop casting consiste à déposer un volume de la solution contenant le polymère hydrophobe sur le substrat et à laisser évaporer le solvant sous atmosphère ambiante ou contrôlée. L'avantage de cette technique de dépôt est qu'elle permet de contrôler le volume déposé. Ainsi, pour chacune des solutions testées (PAB/CHCl₃, PAB/2 : 1 butanone : toluène, PAB/DMF, PAB/THF et PIB/CHCl₃), un ou plusieurs dépôts de volume 500 µL ont été réalisés, ce volume correspond au volume nécessaire pour recouvrir la totalité du cristal ATR ZnSe de dimensions 80 X 10 X 4 mm. Le solvant est alors évaporé à température ambiante pendant une nuit avant de réaliser les mesures d'atténuation du signal de l'eau. L'évaporation complète du solvant a été vérifiée par spectroscopie IR en vérifiant l'absence de la bande d'absorption du chloroforme à 790 - 720 cm⁻¹ et du DMF à 1700 - 1660 cm⁻¹.

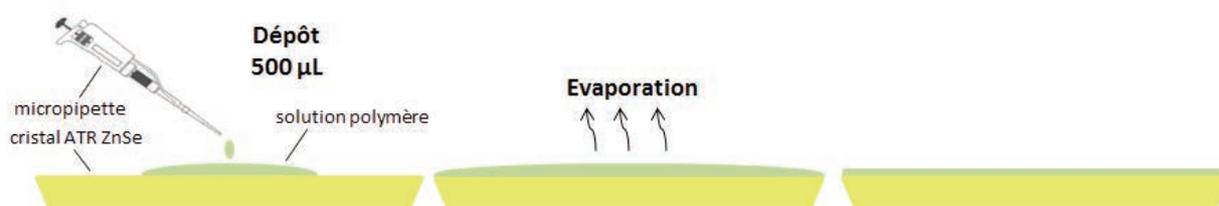


Figure 5 : Schéma de principe du drop casting

 Mesure d'atténuation du signal de l'eau

Afin de déterminer l'épaisseur idéale de polymère hydrophobe à déposer pour la fonctionnalisation de surface du cristal ATR et par la suite du guide d'onde optique, des mesures spectroscopiques ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Nicolet 6700 sur la gamme de nombre d'ondes 400 – 4000 cm⁻¹ (25 – 2,5 µm). La mesure a été réalisée en présence d'un flux d'eau distillée (0,5 mL.min⁻¹) circulant à la surface du cristal ATR ZnSe (**Figure 6**). La mesure a été réalisée après 10 minutes de circulation d'eau. L'objectif étant d'atténuer au maximum le signal de l'eau, nous nous intéresserons à l'évolution du pic d'absorption dû aux vibrations d'élongation des liaisons O-H de l'eau (**Tableau 2**). Les aires du pic d'absorption de l'eau ont alors été déterminées entre chaque dépôt successif de solution polymère : 7 dépôts successifs de la solution PAB/CHCl₃, 11 dépôts de PAB/DMF et 3 dépôts de PIB/ CHCl₃.

Tableau 2 : Bandes d'absorption de l'eau

Nombre d'ondes (cm-1)	Attribution
3000 - 3700	vibration d'élongations O-H
1640	déformation angulaire H-O-H

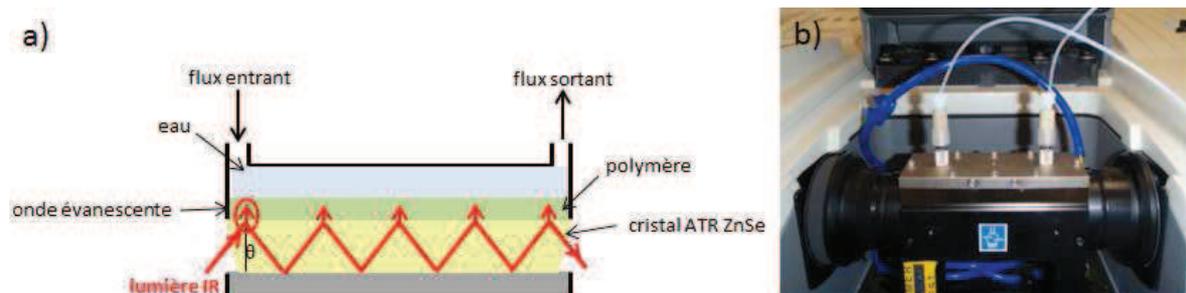


Figure 6 : Schéma de principe du système ATR en flux pour la mesure d'atténuation du signal de l'eau (a) – Photographie de l'appareillage de la mesure ATR en flux (b)

La **Figure 7** présente les spectres d'absorption de l'eau dans le cas de la solution de PAB/DMF (**Figure 7 a**), de PAB/ CHCl_3 (**Figure 7 b**) et de PIB/ CHCl_3 (**Figure 7 c**). Dans le cas du dépôt de film PAB à la surface du cristal ATR ZnSe, on note une diminution du signal de l'eau, cependant l'ajout de couches de polymère n'atténue pas suffisamment le signal de l'eau. On peut alors supposer que la succession de dépôts engendre une inhomogénéité du dépôt, l'onde évanescente ne traverse alors pas la même épaisseur de polymère. Dans le cas du dépôt de film polymère PIB (**Figure 7 c**), on observe une meilleure atténuation du signal de l'eau et ce, dès le premier dépôt. Le choix du polymère s'est donc porté sur le polyisobutylène.

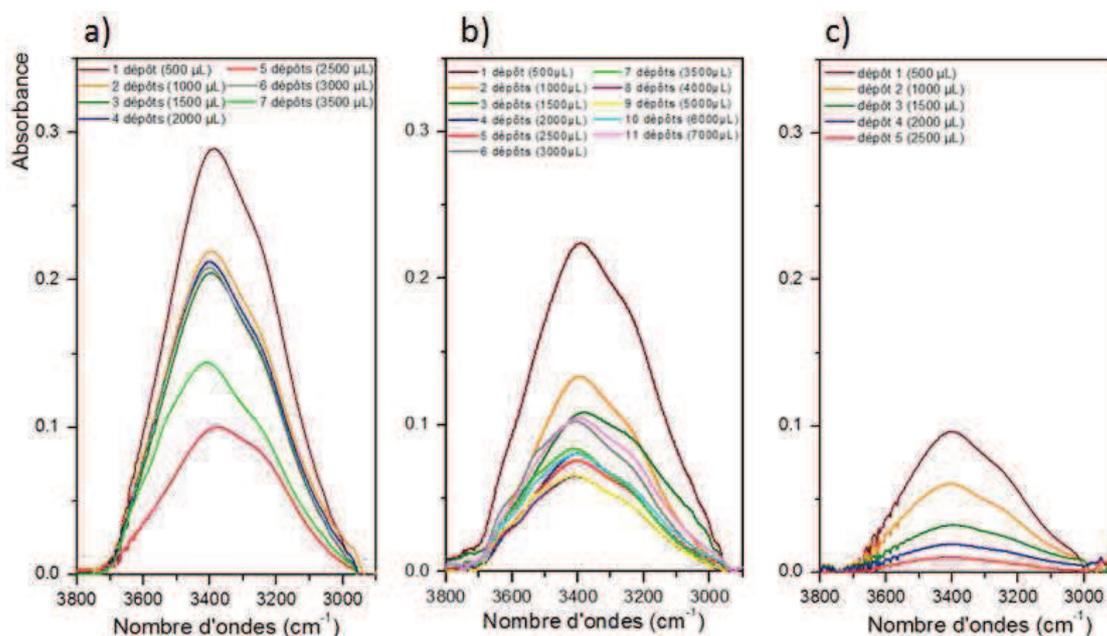


Figure 7 : Spectres d'absorption de l'eau après dépôts de la solution PAB/DMF (a) – PAB/ CHCl_3 (b) – PIB/ CHCl_3 (c)

Afin d'étudier la reproductibilité du dépôt de PIB par drop casting, cinq dépôts successifs de 500 μL de solution PIB/ CHCl_3 ont été réalisés sur trois cristaux ATR ZnSe. Les mesures d'atténuation du signal de l'eau ont alors été faites à la suite de ces dépôts. Les épaisseurs des films polymères ont été

déterminées suivant deux méthodes : par volumétrie [13] et par gravimétrie. L'Equation 3 décrit la méthode de mesure de l'épaisseur du film polymère par mesure gravimétrique.

$$e = \frac{m}{\rho A} \quad \text{Equation 3}$$

avec e l'épaisseur du film polymère, m la masse théorique déposée, ρ la densité du polymère et A l'aire du cristal ATR. Ainsi, les dimensions du cristal étant 80 X 10 X 4 mm, la densité du PIB 0,92 g.cm⁻³ et la concentration de la solution 1 % w/v (soit une masse déposée de 0,005 g par dépôt de 500 µL), l'épaisseur d'un dépôt de PIB est de 6,8 µm. L'épaisseur totale des cinq dépôts permettant l'atténuation du signal de l'eau est donc de 34 µm. L'épaisseur du film PIB a également été déterminée par la pesée sur les trois cristaux, à partir de la masse du cristal nu m_0 et de la masse du cristal avec le film polymère m , on a ainsi déterminé l'épaisseur du film PIB. Les résultats obtenus par mesure volumétrique et gravimétrique sont en accord, on note cependant que l'épaisseur nécessaire pour atténuer le signal de l'eau est très supérieure aux données de la littérature (3 – 4 µm) (Tableau 3). On peut alors supposer que le film PIB est très inhomogène, ce qui contraint à travailler avec une épaisseur très élevée et par conséquent, diminuera la sensibilité de détection et augmenterait le temps de réponse. Ainsi, une autre technique de dépôt du film PIB est envisagée afin d'améliorer la qualité du film polymère hydrophobe, il s'agit du dépôt par spin coating.

Tableau 3 : Détermination de l'épaisseur du film PIB par gravimétrie

Cristal	m_0 (g) ($\pm 1.10^{-5}$)	m (g) ($\pm 1.10^{-5}$)	e_{PIB} (µm)
1	15,98091	16,00715	28,5
2	16,10696	16,13133	33,1
3	16,09902	16,11498	28,9

1.3.2. Dépôt par spin coating

Principe du dépôt par spin coating

La technique de dépôt par spin coating (Spinner Laurell WS-400B-6NPP-Lite, **Figure 9**), ou dépôt par centrifugation à l'aide d'une tournette, consiste à venir déposer la solution contenant le polymère hydrophobe sur le substrat (cristal ATR ZnSe), l'échantillon est alors mis en rotation à haute vitesse afin de former un film homogène et également de permettre l'évaporation du solvant de la solution (**Figure 8**). L'épaisseur du film polymère e dépend de plusieurs paramètres tels que la viscosité initiale de la solution η (par conséquent de sa concentration), la concentration massique initiale de solvant dans la solution ρ_0 , la vitesse de rotation ω ou bien encore la vitesse d'évaporation du solvant m . L'épaisseur du film est décrite par l'Equation 4 [23] :

$$e = \left(\frac{3\eta m}{2\rho_0 \omega^2} \right)^{1/3} \quad \text{Equation 4}$$

On déduit alors de cette équation que plus la vitesse de rotation est faible plus l'épaisseur du film est élevée. Ainsi pour l'optimisation de l'épaisseur du film polymère, nous fixerons plusieurs paramètres (le temps de rotation, le volume déposé, la concentration de la solution contenant le PIB) et nous ferons varier un seul paramètre : la vitesse de rotation ω . Le chloroforme étant trop volatil pour réaliser le dépôt par spin coating, le polyisobutylène a été mis en solution (à saturation) dans du xylène.

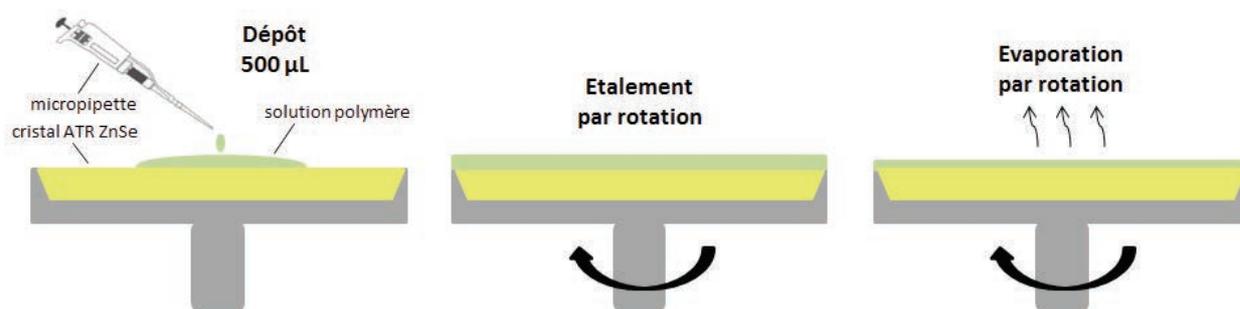


Figure 8 : Schéma de principe du spin coating



Figure 9 : Photographie du dispositif de spin coating utilisé pour le dépôt de PIB sur cristal ATR

✚ Optimisation des paramètres de dépôt par spin coating

Deux séries de dépôts par spin coating ont été réalisées en ne faisant varier que la vitesse de rotation du cristal ATR ZnSe. Ainsi le volume de solution PIB/xylène a été fixé à 500 µL, le temps de rotation est fixé à 30 secondes. Les mesures d'atténuation du signal de l'eau ont été réalisées après 10 minutes de flux d'eau distillée par spectroscopie IR (**Figure 10**).

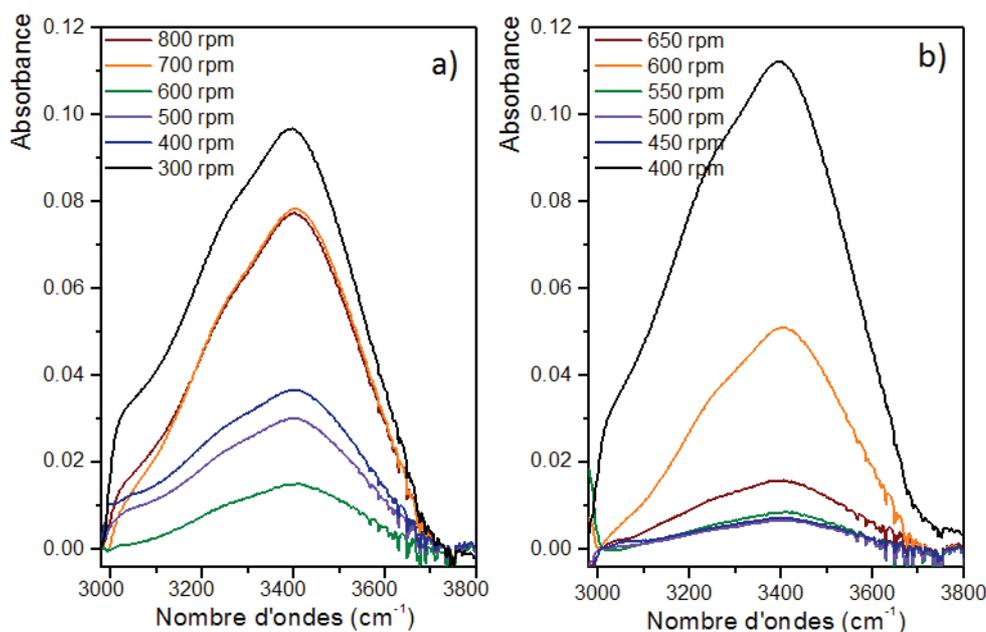


Figure 10: Spectres d'absorption de l'eau de la série de dépôts 1 (a) et de la série 2 (b)

La première série de dépôt a été réalisée en appliquant des vitesses de rotation comprises entre 800 rpm (ou tour/min) et 300 rpm (**Figure 10 a**). On constate alors que pour une vitesse de rotation trop faible (300 rpm), l'atténuation du signal de l'eau n'est pas suffisante, ce qui est sans doute dû à une mauvaise homogénéité du film polymère. Pour des vitesses de rotation trop élevées (≥ 700 rpm), on observe également une mauvaise atténuation du signal de l'eau, on peut alors supposer que l'épaisseur du film PIB est trop faible. Une deuxième série de dépôts par spin coating a alors été réalisée en faisant varier les vitesses de dépôt entre 650 rpm et 400 rpm (**Figure 10 b**). On note une très faible atténuation du signal de l'eau à 400 rpm, on a donc, entre la série 1 et la série 2, une mauvaise reproductibilité du dépôt polymère à cette vitesse de rotation. La meilleure atténuation du signal de l'eau est observée pour les vitesses de rotation de 550 rpm, 500 rpm et 450 rpm. La vitesse de rotation optimale est donc fixée à 500 rpm.

✚ Répétabilité du dépôt de polymère par spin coating

Afin de vérifier la répétabilité du dépôt du film polymère hydrophobe, le dépôt a été réalisé sur six cristaux ATR ZnSe en appliquant les mêmes conditions expérimentales : $V = 500 \mu\text{L}$, $t = 30$ sec et $\omega = 500$ rpm. L'épaisseur de chaque film PIB a été déterminée par gravimétrie ($\pm 1 \mu\text{m}$) (**Tableau 4**) et la mesure d'atténuation de l'eau a été réalisée par spectroscopie IR (**Figure 11**). On considère que l'incertitude de la mesure de l'épaisseur du film PIB est de $\pm 1 \mu\text{m}$, en effet la masse du cristal est très élevée par rapport à la masse du film PIB, de plus on peut envisager la présence de poussières piégées dans le film polymère lors de son séchage, ceci ne permet alors pas d'envisager une mesure de l'épaisseur plus précise.

Tableau 4 : Détermination de l'épaisseur des films PIB par la méthode de la pesée

	cristal 1	cristal 2	cristal 3	cristal 4	cristal 5	cristal 6
Epaisseur (± 1) (μm)	4	4	4	5	4	5

La mesure de l'épaisseur par la méthode de la pesée indique une bonne reproductibilité du dépôt de PIB avec une épaisseur du film polymère de l'ordre de 4 à 5 μm , ce qui est en accord avec les données de la littérature. En effet, on considère que l'épaisseur idéale à déposer est environ trois fois la longueur de pénétration de l'onde évanescente soit environ 3 à 4 μm [7, 11, 22]. On observe également une bonne reproductibilité de l'atténuation du signal de l'eau pour les six dépôts à 500 rpm par rapport au dépôt réalisé à 400 rpm.

Ces conditions expérimentales de dépôt de film PIB permettent donc une bonne atténuation du signal de l'eau tout en étant reproductible et en accord avec les données de la littérature, elles seront donc appliquées par la suite pour tous les dépôts du polymère et les mesures de détection de polluants par spectroscopie ATR en flux.

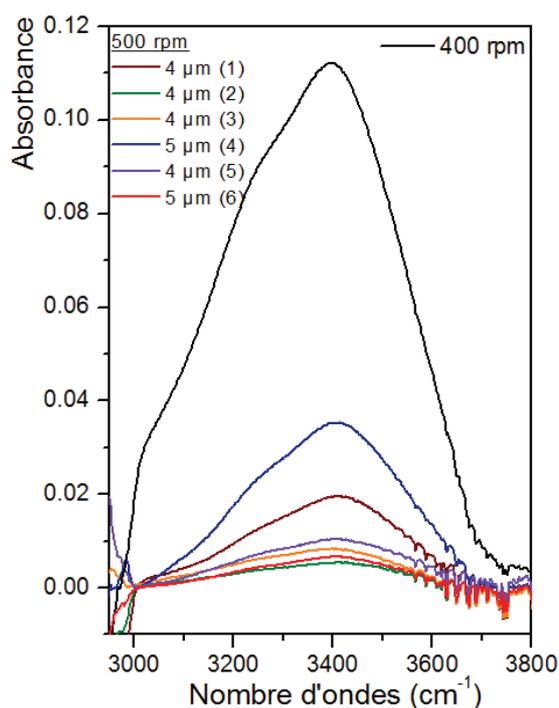


Figure 11 : Spectres d'absorption de l'eau pour les six dépôts réalisés avec une vitesse de rotation de 500 rpm et pour le dépôt à 400 rpm

1.4. Fonctionnalisation du guide d'onde

La fonctionnalisation de surface par un polymère hydrophobe a ensuite été appliquée au guide d'onde. Ainsi, les conditions expérimentales précédemment étudiées ont été appliquées au dépôt de PIB sur le guide d'onde, c'est-à-dire le dépôt d'une solution PIB/xylène (1 % w/v) par spin coating, en cherchant à obtenir une épaisseur de film polymère de 3 à 4 μm (**Figure 12 a**). L'image MEB présentée en **Figure 12 b** montre ainsi le dépôt de PIB réalisé sur le guide d'onde, on obtient bien une épaisseur du film hydrophobe d'environ 3,5 μm .

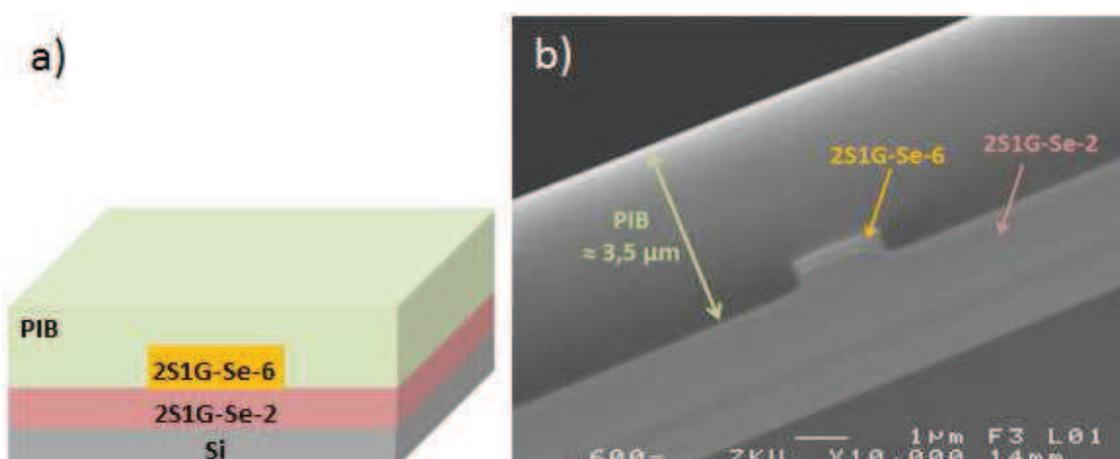


Figure 12 : Schéma de principe de fonctionnalisation du guide d'onde (a) – Image MEB du dépôt de PIB sur le guide d'onde (b)

2. Détection de polluants par spectroscopie ATR en flux

2.1. Principe de la mesure de détection de polluants

La mesure de détection de molécules organiques polluantes a été réalisée par spectroscopie ATR en flux (**Figure 13**) selon la méthode précédemment décrite. Les cristaux ATR ZnSe ont préalablement été recouverts d'un film polymère PIB d'épaisseur 3 à 4 μm . La solution contenant les molécules polluantes circule à la surface du cristal avec une vitesse de flux de 0,5 mL.min⁻¹. Les spectres IR ont été collectés pendant 90 minutes avec une mesure toutes les 10 minutes.

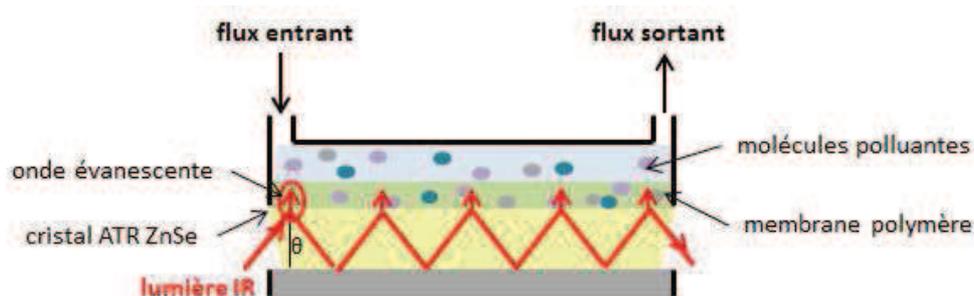


Figure 13: Schéma de principe de la mesure de détection de polluants par spectroscopie ATR en flux

2.2. Détection de molécules polluantes sur cristal ATR ZnSe recouvert d'un film de PIB

2.2.1. Hydrocarbures : BTX

La mesure de détection de polluants a tout d'abord été réalisée à partir d'un mélange d'hydrocarbures BTX : benzène, toluène, ortho-xylène, méta-xylène et para-xylène (Sigma Aldrich). Les mesures ont été réalisées sur cristal ATR ZnSe recouvert d'un film polymère PIB d'épaisseur 3 – 4 μm . Du fait de leur faible solubilité dans l'eau (**Tableau 5**), une solution mère saturée de concentration 50000 ppm a été préparée en utilisant le méthanol pour solubiliser et stabiliser les BTX [24, 25]. Une solution eau – méthanol à 1 % (v/v) est donc utilisée comme référence. Les solutions ont alors été préparées par dilution à partir de la solution mère contenant les hydrocarbures. Le **Tableau 5** indique les pics caractéristiques observés pour cette étude des BTX, ainsi la détection du benzène, du toluène et des trois isomères du xylène sera faite sur la gamme de longueurs d'onde comprises entre 650 et 800 cm^{-1} , on attribue ces pics aux liaisons C-H en dehors du plan.

Tableau 5 : Solubilité et pics caractéristiques observés des hydrocarbures étudiés

Molécules	Solubilité dans l'eau (25°C) (g.L^{-1})	Pic caractéristique (cm^{-1})
benzène	1,79	674
toluène	0,53	690 ; 727
ortho-xylène	1,75	741
méta-xylène	1,51	767
para-xylène	1,77	794

🚦 Limite de détection

On a cherché à déterminer la limite de détection des BTX par spectroscopie ATR en flux. Ainsi les mesures ont été réalisées en utilisant plusieurs solutions de concentrations comprises entre 10 ppb et 40 ppm : 40 ppm, 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 1 ppm, 500 ppb, 250 ppb, 100 ppb, 50 ppb, 25 ppb et 10 ppb. Les mesures ont été réalisées sur un temps d'acquisition de 90 minutes, avec une mesure

toutes les 10 minutes. La **Figure 14** représente les spectres d'absorption des mélanges BTX pour une concentration de 40 ppm (**Figure 14 a**) et pour une concentration de 25 ppb (**Figure 14 b**). L'aire de chacun des pics caractéristiques de BTX a été calculée en utilisant un algorithme développé en MatLab de sorte de diminuer le temps de traitement. Cette méthode consiste en la soustraction de la ligne de base suivie de l'intégration de l'aire des pics. Ces calculs ont été réalisés en collaboration avec Jonathan Moreau du Laboratoire Détection, Capteurs et Mesures de l'Institut Carnot Ifremer-Edrome. La **Figure 15** montre l'évolution de l'aire de chacun des pics caractéristiques du benzène, du toluène et des trois isomères du xylène, en fonction du temps de circulation de la solution contenant les molécules organiques polluantes (5 ppm).

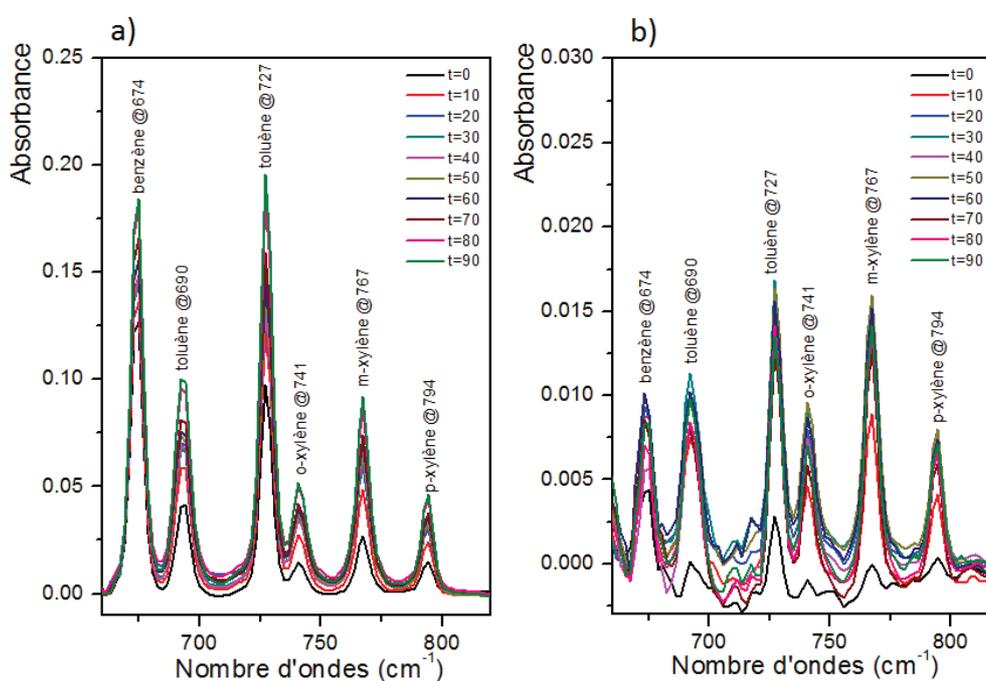


Figure 14 : Spectres d'absorption IR d'un mélange BTX de concentration 40 ppm (a) et 25 ppb (b) en fonction du temps de flux (de 0 à 90 min)

On observe une détection rapide voir quasi-instantanée des hydrocarbures, en effet dès $t = 0$ min, c'est-à-dire dès que la solution polluante circule à la surface du système ATR, on détecte chacune des molécules organiques, même à faible concentration, les hydrocarbures peuvent être alors simultanément détectés (**Figure 14**). La réponse de la détection est liée au coefficient de diffusion de la molécule dans le polymère qui dépend notamment de la taille de la molécule [11], elle est donc rapide dans le cas de petites molécules comme les BTX. On observe sur la **Figure 15** un palier, atteint rapidement (après 30 minutes de circulation de la solution polluante), ce qui indique un phénomène d'équilibre entre les molécules entrant et les molécules sortant du film polymère PIB. La détection des hydrocarbures a été possible pour les solutions de concentration comprise entre 25 ppb et 40

ppm. En effet la solution à 10 ppb est trop faible en concentration pour permettre la détection du mélange d'hydrocarbures BTX sur cristal ATR ZnSe recouvert d'un film PIB, la limite de détection de notre système est donc de 25 ppb expérimentalement.

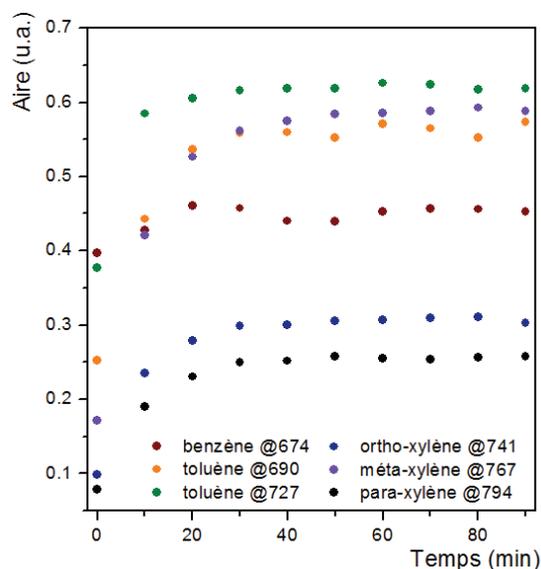


Figure 15: Evolution de l'aire des pics d'absorption IR des BTX (5 ppm) en fonction du temps de circulation de la solution polluante

La Figure 16 montre l'évolution de l'aire des pics de chacune des molécules organiques polluantes en fonction de la concentration de la solution (pour $t = 90$ min). Dans le cas des trois isomères du xylène, à partir de 20 ppm, on atteint un palier, la concentration en xylène ne semble plus avoir d'influence sur l'évolution de l'aire des pics d'absorption. Dans le cas du toluène et du benzène, ce palier n'est pas atteint, même à 40 ppm, mais on semble tendre vers le même phénomène.

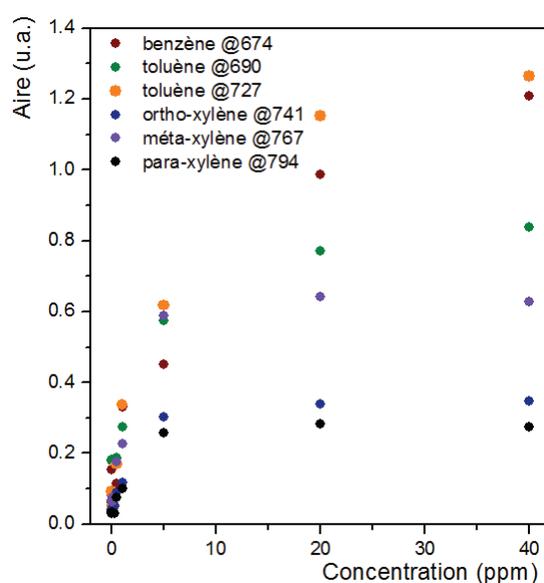


Figure 16 : Evolution de l'aire des pics d'absorption des BTX en fonction de la concentration de la solution polluée pour un temps de flux de 90 min

Compétition entre les hydrocarbures

La courbe d'évolution de l'aire des pics d'absorption des BTX en fonction du temps de circulation de la solution (**Figure 15**) montre une diminution, notamment des deux plus petites molécules (le toluène et le benzène) à environ $t = 50$ min. Ce phénomène est également observé pour d'autres concentrations. On peut alors imaginer qu'il existe un phénomène de « compétition » entre les molécules. Afin de vérifier cela, une mesure a été réalisée en utilisant plusieurs concentrations :

- Solution 1 : benzène, 5 ppm
- Solution 2 : benzène et toluène, 5 ppm pour chaque
- Solution 3 : benzène, toluène et xylènes, 5 ppm pour chaque

Les trois solutions ont circulé successivement pendant chacune 90 minutes (solution 1 puis solution 2 et enfin solution 3). L'objectif est donc de vérifier si l'ajout d'une molécule, de plus grande taille telle que le xylène, prendrait la place d'une molécule plus petite comme le benzène. L'étude de l'aire des pics d'absorption du benzène, du toluène et des xylènes (**Figure 17**) ne montrent pas de compétition significative entre les hydrocarbures pouvant expliquer la diminution de l'aire des pics d'absorption des molécules plus petites. On observe cependant une augmentation de l'aire du pic du toluène à 690 cm^{-1} lors de l'ajout de la solution 3. Cette augmentation est due à un recouvrement des pics du toluène et du méta-xylène, en effet celui-ci présente un pic d'absorption à ce même nombre d'ondes [22].

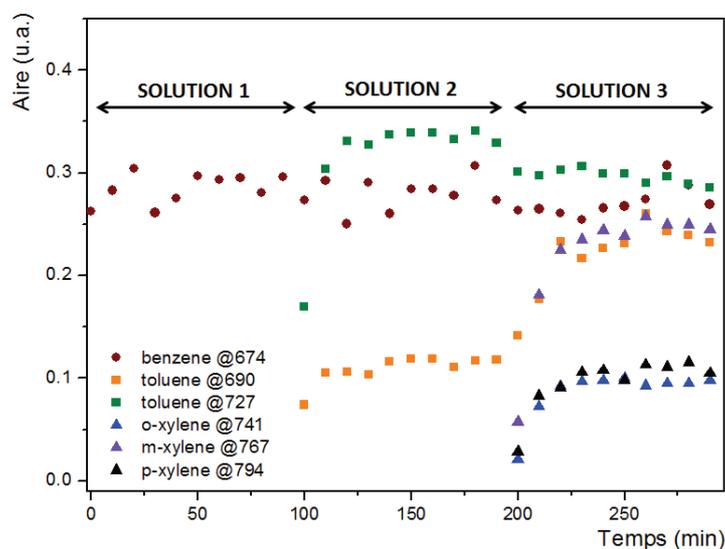


Figure 17 : Aire des pics d'absorption des BTX en fonction du temps de circulation des solutions et de l'ajout de molécules dans la solution circulant à la surface du système ATR

2.2.2. Polluant émergent : ibuprofène

On assiste aujourd'hui à une pollution croissante et de plus en plus inquiétante des eaux usées par les médicaments. En effet, les résidus médicamenteux ont un fort impact sur l'écosystème, n'étant pas ou très peu éliminés par les stations d'épuration, ils font partie des substances pertinentes à surveiller (SPAS). Il existe différentes voies de rejet des médicaments dans l'environnement : les rejets lors des procédés industriels de fabrication, les rejets directs des médicaments non utilisés via les déchets ménagers ou via les réseaux d'assainissement et les rejets par excrétion suite à la consommation du médicament.

L'ibuprofène est un produit analgésique et anti-inflammatoire non stéroïdien qui fluidifie le sang et traite les maux de tête, les douleurs musculaires et menstruelles, la fièvre et l'arthrite. C'est aujourd'hui un des médicaments les plus utilisés, selon les « entreprises du médicament » (LEEM), l'ibuprofène est le principal actif de 49 spécialités pharmaceutiques : Nurofen, Advil, Spedifen... L'ibuprofène ou acide alpha-méthyl-[4-(2-méthylpropyl)phényl]propanoïque fait partie de la famille de acides carboxyliques (**Figure 18**).

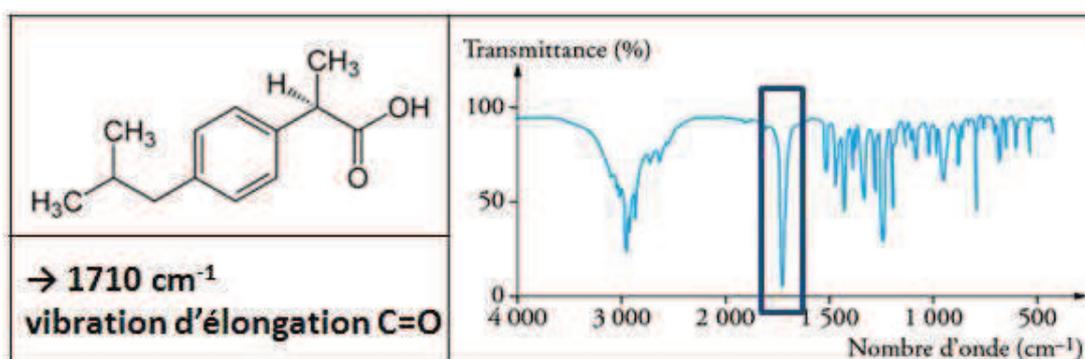


Figure 18: Spectre IR de l'ibuprofène pur

Afin de mesurer l'ibuprofène dans des conditions s'approchant d'avantage de conditions réelles de pollution, les mesures de détection ont été réalisées à partir d'un produit pharmaceutique contenant le principe actif et ses adjuvants, l'Advil, qui a une concentration en ibuprofène de 20 mg.mL⁻¹ dans la formulation pédiatrique. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que pour les hydrocarbures, c'est-à-dire sur cristal ATR ZnSe recouvert d'un film polymère PIB d'épaisseur 3 – 4 µm, un temps d'acquisition de 90 minutes avec une mesure toutes les dix minutes. La solution testée a une concentration en ibuprofène de 500 ppm. On s'intéressera à la bande d'absorption due à la vibration d'élongation de la liaison C=O à 1710 cm⁻¹.

La **Figure 19 a** présente le spectre d'absorption de l'ibuprofène, on observe une détection rapide de la molécule, en effet dès $t = 0$, c'est-à-dire dès que la solution circule à la surface du cristal ATR ZnSe, on détecte la molécule dans son environnement complexe à la longueur attendue par le spectre d'ibuprofène pur. L'aire des pics d'absorption a été calculée en utilisant l'algorithme développé et décrit précédemment, les résultats sont présentés en **Figure 19 b**. Cependant, l'équilibre rapide atteint dans le cas des hydrocarbures BTX n'est pas observé dans le cas de l'ibuprofène. En effet, la diffusion de la molécule au sein du polymère dépend entre autre de sa taille [11], on peut ainsi supposer que cet équilibre sera atteint pour un temps d'acquisition plus long.

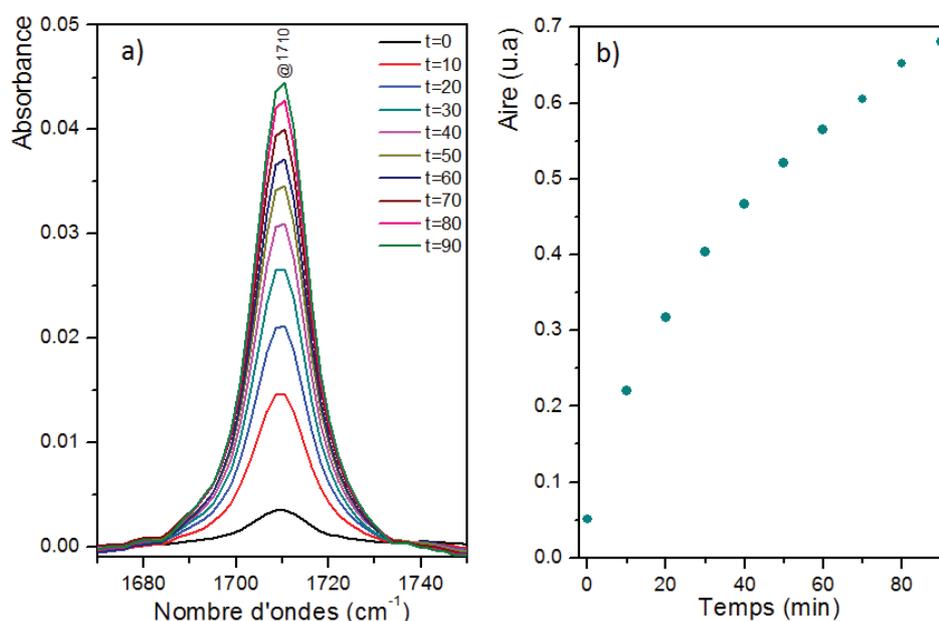


Figure 19 : Spectre d'absorption IR d'une solution contenant de l'ibuprofène (500 ppm) en fonction du temps de circulation (a) – Aire du pic d'absorption à 1710 cm^{-1} en fonction du temps de circulation de la solution polluante (b)

2.3. Détection de molécules polluantes sur cristaux ATR ZnSe avec dépôt d'une couche mince Ge-Sb-Se

Afin de simuler le guide d'onde à base de verre de chalcogénure, des mesures par spectroscopie ATR en flux ont été réalisées sur des cristaux ATR ZnSe sur lesquels une couche mince Ge-Sb-Se a été préalablement déposée à la surface par pulvérisation cathodique RF magnétron.

2.3.1. Dépôt de couche mince sur cristal ATR par co-pulvérisation

Les dimensions du cristal ZnSe (80 X 10 X 4 mm) nous imposent de réaliser le dépôt de couches minces par co-pulvérisation, c'est-à-dire en utilisant simultanément trois cibles de même composition. En effet, afin d'obtenir une couche mince homogène en composition et en épaisseur, il

est nécessaire d'effectuer le dépôt par co-pulvérisation. Cette technique de dépôt, dont le principe est décrit dans le **Chapitre 3**, nous a ainsi permis de déposer des couches minces de chalcogénure d'épaisseur 2,5 μm et 1 μm sur deux cristaux ZnSe à partir de trois cibles commerciales $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ (IRG 25, Schott) (**Figure 20**).

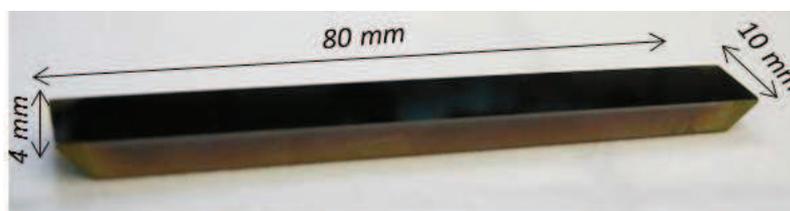


Figure 20 : Cristal ATR ZnSe recouvert d'une couche mince $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ (IRG 25, Schott)

Afin de vérifier l'homogénéité des couches minces, les deux cristaux ATR ont été analysés par ellipsométrie MIR à l'Université de Pardubice (Petr Němec). Neuf points d'analyse ont été réalisés. Grâce au recouvrement total du cristal par les faisceaux IR, on obtient en effet une mesure plus précise sur toute la longueur du cristal ATR (**Figure 21 a**). La **Figure 21 b** présente les épaisseurs et les indices de réfraction à 6,3 μm déterminés par ellipsométrie MIR pour les neuf points de mesure.

On constate alors que les épaisseurs obtenues, aussi bien pour le dépôt de 1 μm que celui de 2,5 μm , sont inférieures aux valeurs attendues, mais homogènes sur toute la longueur des cristaux ATR. On obtient ainsi dans le cas du cristal 1, une épaisseur moyenne du film Ge-Sb-Se de 943 ± 5 nm et dans le cas du cristal 2, une épaisseur moyenne de 2319 ± 5 nm. On note cependant que les épaisseurs semblent légèrement plus élevées lorsqu'on s'éloigne du centre du cristal. Les indices de réfraction dans le MIR (6,3 μm) ont également été déterminés. Les résultats indiquent des indices de réfraction identiques sur toute la longueur du cristal, en effet les différences observées entre deux points de mesures sont de l'ordre de l'incertitude de la mesure soit 0,01. Ainsi, les indices de réfraction des couches minces $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ à 6,3 μm sont de 2,58 pour le cristal 2 et de 2,55 pour le cristal 1.

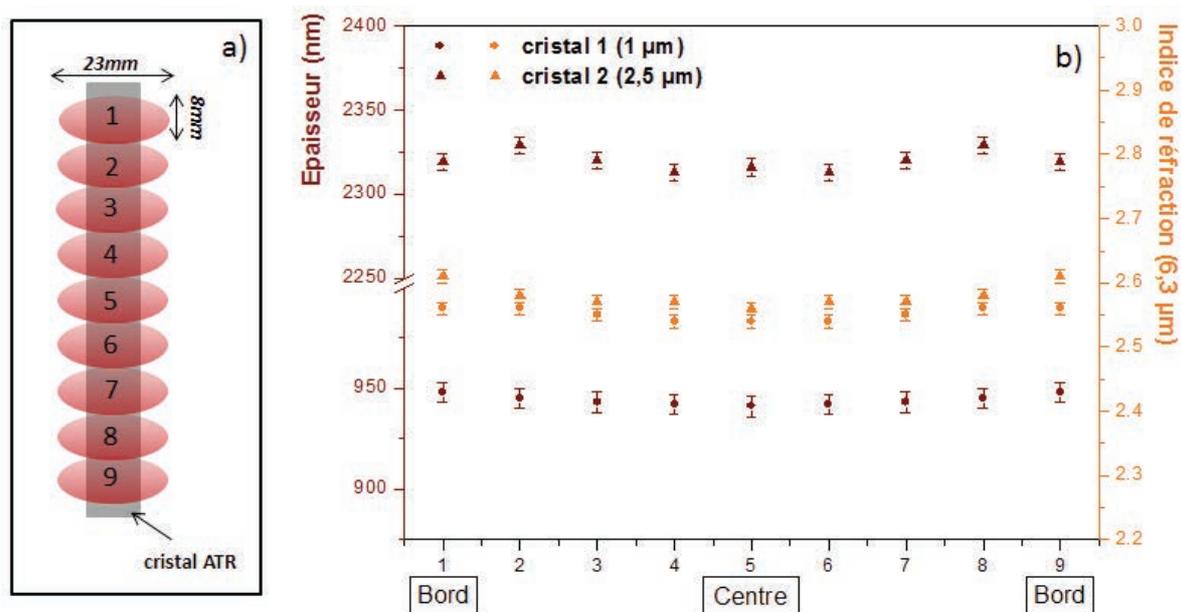


Figure 21 : Schéma de principe de l'analyse par ellipsométrie MIR des cristaux ATR recouverts d'une couche mince Ge-Sb-Se (a) – Epaisseurs et indices de réfraction MIR (6,3 µm) déterminés par ellipsométrie MIR des couches minces $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ déposées à la surface des cristaux ATR ZnSe (b)

2.3.2. Détection d'hydrocarbures

Un dépôt de polymère hydrophobe PIB a été réalisé par spin coating suivant les conditions expérimentales précédemment décrites sur les deux cristaux ATR ZnSe avec dépôt de $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$. La mesure de détection par spectroscopie ATR d'un mélange d'hydrocarbures (benzène, toluène, et mélange de xylènes (ortho-xylène, méta-xylène et para-xylène)), ayant chacun une concentration de 5 ppm, a été effectuée sur les deux cristaux ainsi qu'en utilisant un cristal ATR ZnSe sans dépôt de couche mince de chalcogénure. La **Figure 22 a** présente le spectre d'absorption IR du mélange de BTX sur le cristal ATR ZnSe avec dépôt de couche mince Ge-Sb-Se de 2,5 µm. Pour chacun des deux cristaux avec le dépôt de couche mince Ge-Sb-Se, on observe, comme dans le cas des cristaux ZnSe sans dépôt de couche mince, une détection rapide (dès $t = 0$ min) de tous les hydrocarbures présents dans la solution. Cependant, lorsque l'on compare les résultats obtenus sur les trois cristaux (**Figure 22 b et Figures 23**), on note une meilleure détection des BTX avec dépôt de couche mince Ge-Sb-Se et plus particulièrement avec le dépôt le plus épais.

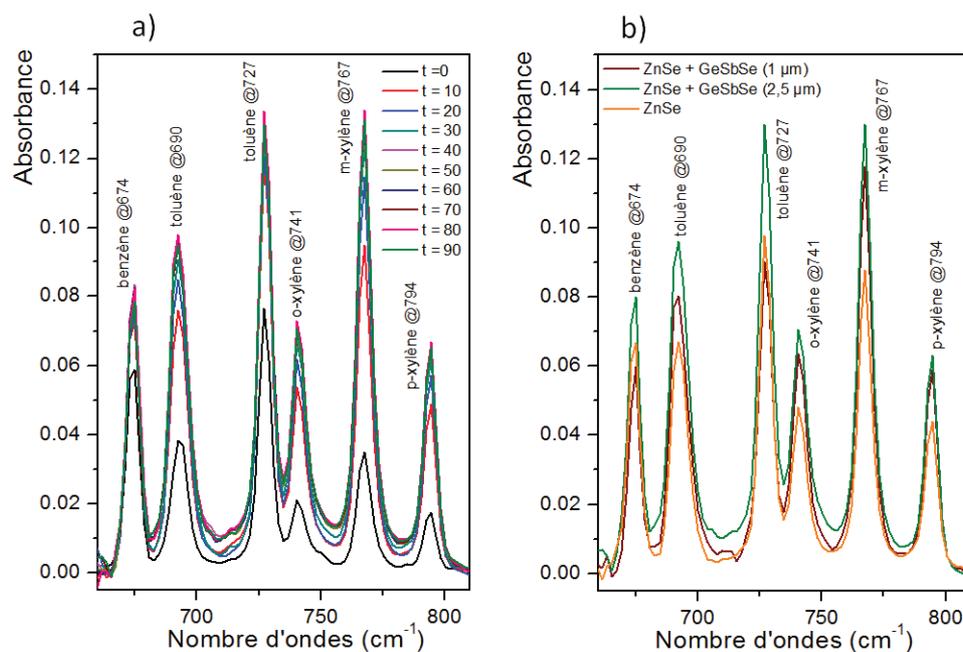


Figure 22 : Spectre d'absorption IR du mélange d'hydrocarbures BTX (5 ppm) mesuré sur cristal ATR ZnSe recouvert d'une couche mince Ge-Sb-Se d'épaisseur 2,5 μm (a) – Comparaison des spectres d'absorptions IR du mélange BTX (5ppm) mesurés sur cristal ATR ZnSe avec couches minces Ge-Sb-Se de 2,5 μm, de 1 μm et sans dépôt de couche mince (b)

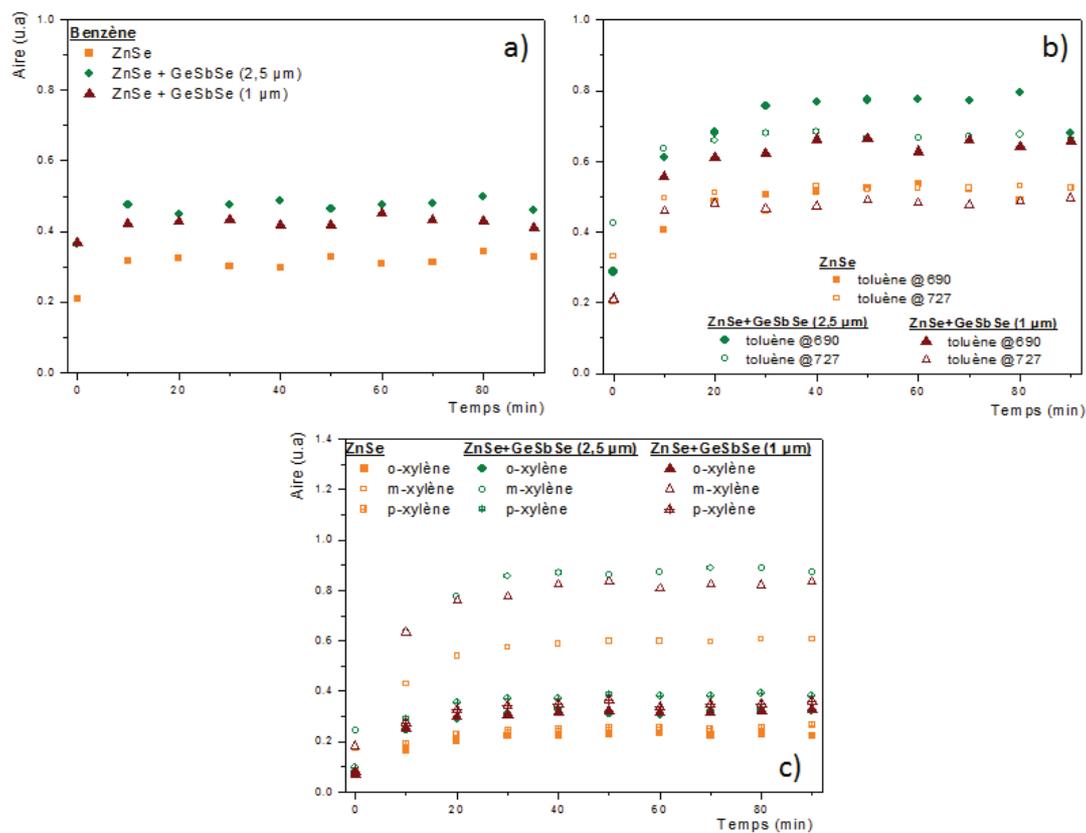


Figure 23 : Evolution de l'aire des pics d'absorption IR du benzène (a), du toluène (b) et des trois isomères du xylène (c), en fonction du temps de circulation de la solution polluante, obtenus sur cristal ATR ZnSe avec couches minces Ge-Sb-Se de 2,5 μm, de 1 μm et sans dépôt de couche mince

Afin d'expliquer la meilleure détection des BTX sur le cristal ATR ZnSe dès lors qu'il est recouvert d'une couche mince de séléniure $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$, on s'intéresse aux modes propagés ainsi qu'au profil d'intensité du champ évanescent dans le superstrat, c'est-à-dire dans le film polymère PIB. Ces simulations sont réalisées en fonction de l'épaisseur de la couche mince de chalcogénure déposée à la surface du cristal ATR ZnSe, à la longueur d'onde de détection des hydrocarbures soit à $13,8 \mu\text{m}$. La **Figure 24** présente les modes de propagation TE et TM en fonction de l'épaisseur de la couche mince $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ à $\lambda = 13,8 \mu\text{m}$. On constate alors, que pour les deux épaisseurs considérées ($1 \mu\text{m}$ et $2,5 \mu\text{m}$), on se trouve dans le cas d'une propagation monomode dans la mesure où le faisceau IR provenant du cristal ATR vient se coupler dans la couche.

Ainsi, les profils d'intensité ($m = 0$) du champ évanescent dans le superstrat (PIB) pour chacune des deux épaisseurs de la couche $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ ($1 \mu\text{m}$, **Figure 25 a** et $2,5 \mu\text{m}$, **Figure 25 b**) ont été déterminés. On observe alors que pour une épaisseur de la couche de chalcogénure moindre ($1 \mu\text{m}$), le champ évanescent dans le superstrat est plus important. On s'attendrait donc à avoir une meilleure détection des hydrocarbures pour la couche la plus fine. Or expérimentalement, une meilleure détection des BTX est observée pour la couche de chalcogénure la plus épaisse. Si l'on ne considère que le recouvrement du champ évanescent avec le PIB, ce seul paramètre ne permet donc pas d'expliquer ces résultats de détection.

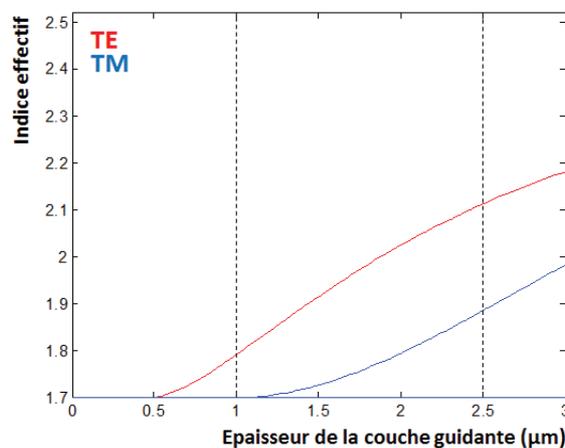


Figure 24 : Modes de propagation TE et TM en fonction de l'épaisseur de la couche $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ déposée à la surface du cristal ATR ZnSe à $\lambda = 13,8 \mu\text{m}$

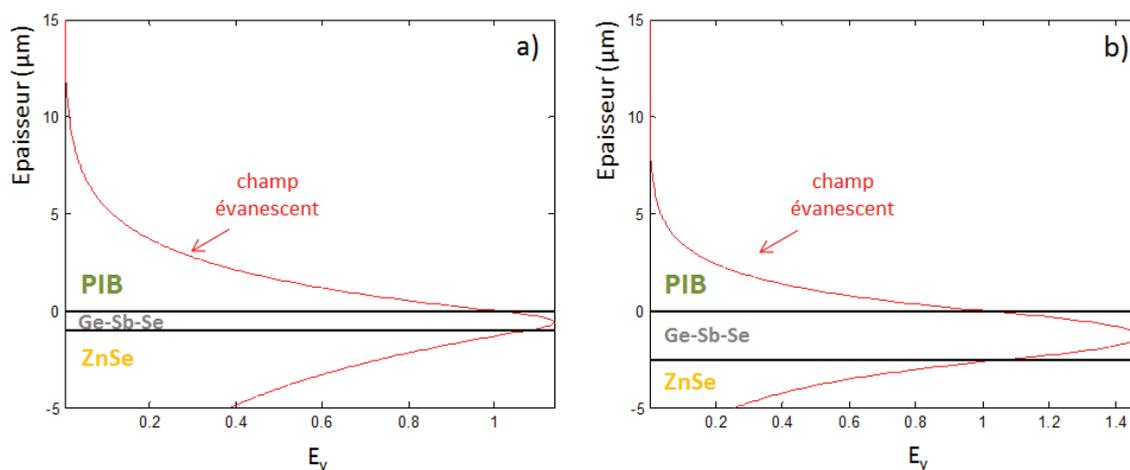


Figure 25 : Profil d'intensité du champ évanescent dans le superstrat (PIB) du cristal ATR ZnSe recouvert d'une couche mince $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ d'épaisseur a) 1 μm et b) 2,5 μm , à $\lambda = 13,8 \mu\text{m}$

Il faut donc envisager d'autres paramètres pouvant influencer la détection des BTX tels que le taux de couplage et/ou le dépôt de polymère. La couche d'épaisseur 2,5 μm peut accéder à un meilleur couplage de la lumière IR provenant du prisme ZnSe ; ceci pourrait contribuer à une meilleure détection de l'ensemble des molécules polluantes piégées et concentrées dans le PIB. Cependant, il est assez délicat d'obtenir une parfaite reproductibilité de la qualité du dépôt de film polymère bien que réalisé par spin-coating. Cette variabilité pourrait avoir une incidence sur l'efficacité de détection et elle ne dépendrait pas uniquement de l'épaisseur de la couche mince mais aussi du PIB. Afin de vérifier ces hypothèses, on envisage donc d'effectuer des tests de reproductibilité en réitérant les mesures de détection des hydrocarbures BTX à plusieurs reprises sur les trois cristaux ATR ZnSe (sans couche de chalcogénure et avec les épaisseurs 1 μm et 2,5 μm).

3. Prélèvements et étude d'échantillons prélevés sur site

Afin de tester l'efficacité de la fonctionnalisation de surface par le polymère hydrophobe PIB, des prélèvements d'eau polluée ont été réalisés sur différents sites. Ainsi, la détection par spectroscopie ATR en flux, utilisant des cristaux ZnSe recouverts d'un film PIB, a été effectuée sur des eaux souterraines polluées en hydrocarbures sur des eaux d'entrée et de sortie de STEP ainsi que sur des eaux de mer.

3.1. Eau souterraine polluée en hydrocarbures

Des prélèvements d'eau souterraine polluée en hydrocarbures (**Figure 26**) ont été réalisés en août 2014 sur un site suivi par le BRGM près de la commune d'Evry, au sud de Paris. Le site, l'Aire des

Lisses, est situé à proximité d'une station-service au bord de l'autoroute A6. C'est dans le cadre d'un projet de dépollution des eaux souterraines que les concentrations en hydrocarbures (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène, MTBE, ETBE...), le pH et la conductivité sont mesurés tous les mois. Le site se compose de 37 piézomètres répartis sur la totalité du site permettant le prélèvement des eaux souterraines.



Figure 26 : Photographies des prélèvements réalisés sur site dans les piézomètres sur l'Aire des Lisses

Cinq piézomètres ont été sélectionnés pour leurs concentrations en BTEX (à partir des analyses laboratoire de juin 2014), en effet nous avons cherché à étudier des concentrations en hydrocarbures allant de moins de 1 ppm à une dizaine de ppm. Ainsi, les prélèvements ont été réalisés dans les piézomètres suivants : P1, P2, P4, Pz24 et Pz29. Parallèlement à l'analyse par spectroscopie ATR en flux, les échantillons prélevés ont également été envoyés en laboratoire afin de déterminer par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS les concentrations en benzène, toluène, éthylbenzène et xylène. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 6**.

Les prélèvements et analyses ayant été faits avant le changement de technique de dépôt du PIB, les mesures par spectroscopie ATR en flux ont été réalisées sur prisme ZnSe sur lequel a été déposée une solution PIB/ CHCl_3 (1 % w/v) par drop casting. Comme nous avons pu le voir précédemment (**1.3.1**), le film polymère hydrophobe obtenu par drop casting sera moins homogène et plus épais, on s'attend donc à avoir des limites de détection plus élevées.

Tableau 6 : Concentrations (en ppb) en BTEX des cinq piézomètres P1, P2, P4, Pz24 et Pz29 obtenues par GC-MS

POLLUANTS	PIEZOMETRES				
	P1	P2	P4	Pz24	Pz29
Benzène	294	1700	12900	4320	622
Toluène	3020	18200	2460	17	14300
Ethylbenzène	2340	6160	2250	174	4640
Xylène	10180	25970	6850	82	21840

La **Figure 27** présente les spectres d'absorption IR des eaux souterraines prélevées dans les piézomètres P2 (**Figure 27 a**), P4 (**Figure 27 b**), Pz24 (**Figure 27 c**) et Pz29 (**Figure 27 d**). Dans le cas du piézomètre P2, on observe une détection rapide (à $t = 10$ min) du benzène (1700 ppb), du toluène (18200 ppb) et du xylène (25970 ppb). Le pic caractéristique de l'éthylbenzène (696 cm^{-1}), avec une concentration de 6160 ppb, n'est pas observé à cause du recouvrement avec le pic du toluène (690 cm^{-1}) [22]. Dans le cas de l'étude des eaux souterraines prélevées dans le piézomètre P4, on observe également la présence dès 10 minutes de flux, du benzène, du toluène et du xylène. On devine également, du fait de sa forte concentration par rapport à celle du toluène, la présence d'éthylbenzène à 696 cm^{-1} . Les eaux souterraines du Pz24 ayant de faibles concentrations en toluène, éthylbenzène et xylène, on observe uniquement le pic caractéristique du benzène à 674 cm^{-1} . Enfin, dans le cas du Pz29, on observe, après plusieurs dizaines de minutes, le toluène (14300 ppb) et le xylène (21840 ppb) présents dans les eaux polluées, les concentrations du benzène et de l'éthylbenzène étant trop faibles pour être observées. Au vu des résultats GC-MS des eaux du P1, on s'attend à observer les pics caractéristiques du toluène et du xylène. Or, même après 90 minutes de circulation des eaux polluées, aucun des pics n'est présent. Il est probable que le film polymère présente un problème d'homogénéité altérant alors la détection des hydrocarbures.

Malgré les problèmes liés à la qualité du film hydrophobe PIB, la détection de molécules polluantes d'hydrocarbures présentes dans une matrice aqueuse complexe, est possible par spectroscopie ATR en flux pour des concentrations en hydrocarbures allant de 2 ppm à plusieurs ppm et ce dans une matrice environnementale complexe.

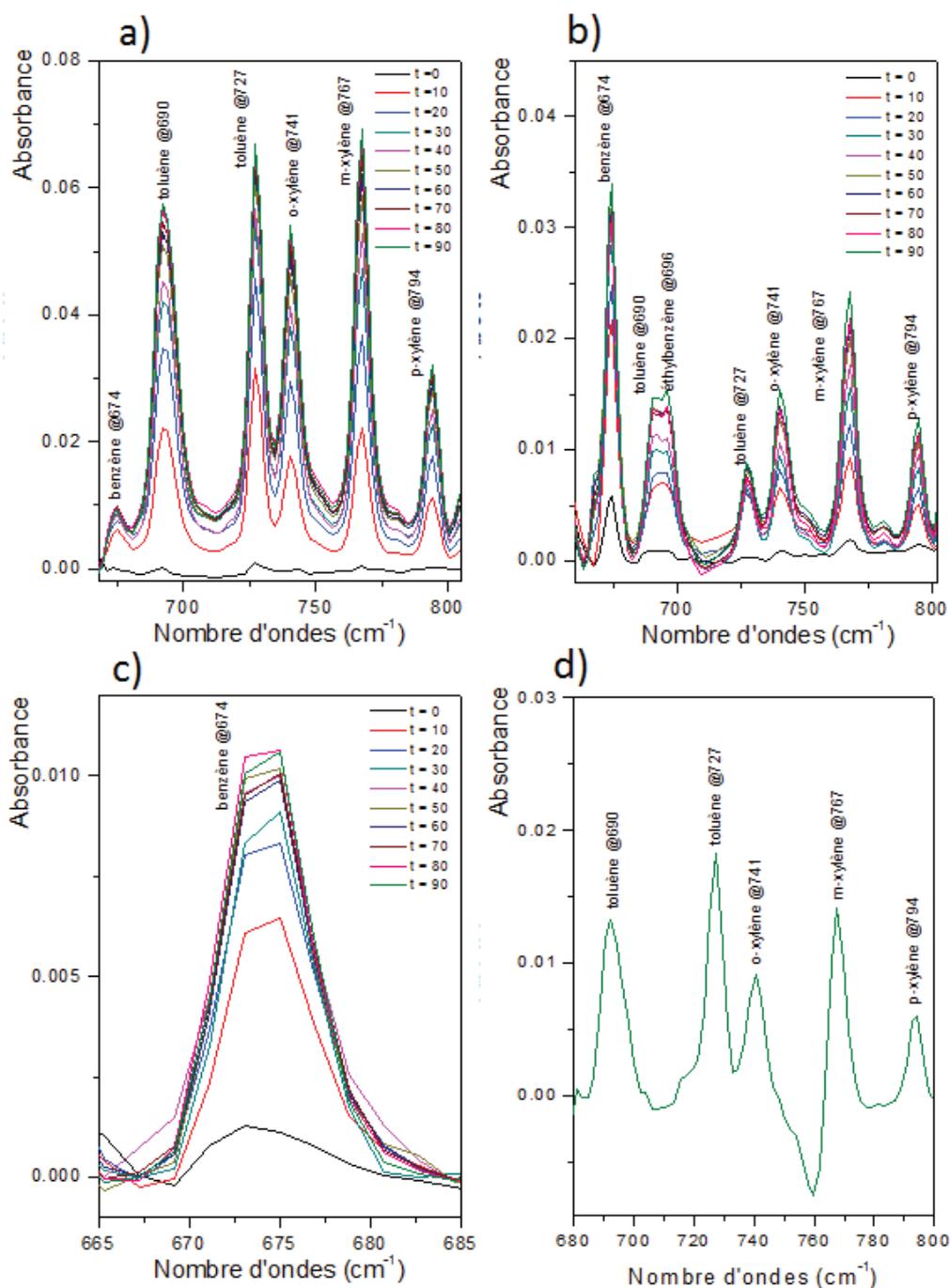


Figure 27 : Spectres d'absorption dans le MIR des eaux souterraines des piézomètres P2 (a), P4 (b), Pz24 (c) et Pz29 à t = 90 minutes (d) obtenus sur des cristaux ATR ZnSe recouverts d'un film hydrophobe PIB

3.2. Eau de station d'épuration

La station d'épuration (STEP) de Beaurade (**Figure 28 b**), située en rive gauche de la Vilaine, à environ 5 km du centre-ville de Rennes (**Figure 28 a**), a été mise en service en 1997. La station d'épuration est certifiée ISO 14001 depuis 2004. Les réseaux d'assainissement de la ville de Rennes représentent 759 km de canalisations soit 157 km de réseaux unitaires (en centre-ville) recevant les eaux usées et les

eaux pluviales, 265 km de réseau pour les eaux usées et 337 km pour les eaux pluviales. Le réseau est complété par 51 stations de relèvement dans les points bas de la ville et de 6 bassins de stockage (**Figure 28 a**). La STEP de Rennes est prévue pour traiter 45 000 m³ d'eau par temps sec et 80 000 m³ par temps de pluie. La particularité de la station d'épuration de Beaurade est le rejet direct de l'eau traitée dans la Vilaine, ainsi les normes appliquées dans cette usine sont d'avantages contraignantes que celles prévues par la directive européenne de 1991. Ainsi, pour respecter ces normes, l'usine fonctionne selon le principe des boues activées faibles charges qui utilise en alternance deux chenaux d'aération. Le dispositif est également complété par une étape de filtration sur sable. La STEP de Rennes est donc équipée d'une technologie de pointe pour le traitement de l'azote et du phosphore. Les arrêtés préfectoraux imposent 4 campagnes de mesure sur les eaux en sortie de STEP, avec la recherche de 114 substances (métaux, HAP, pesticides...).

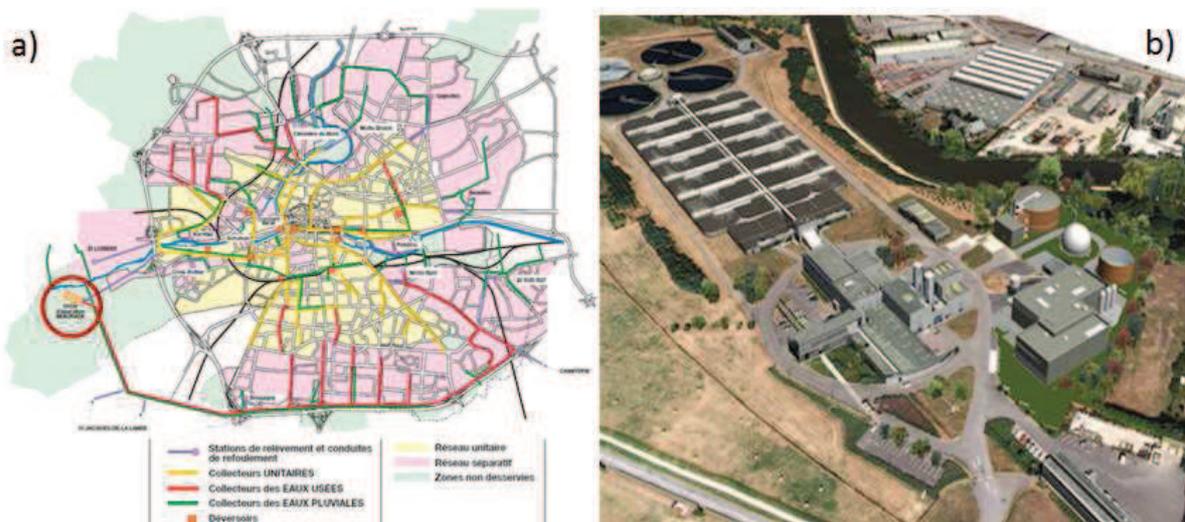


Figure 28: Réseau d'assainissement de la ville de Rennes (a) – Station d'épuration de Beaurade (Rennes) (b)

Le traitement des eaux arrivant à la station d'épuration de Beaurade est réalisé en plusieurs étapes (**Figure 29**) :

- Le prétraitement (étapes 1 et 2) : il permet de débarrasser l'eau des plus gros déchets, des graisses et des sables. Le passage des effluents à travers les grilles, lors de la première étape de dégrillage, permet d'évacuer les déchets volumineux, tels que les papiers et les feuilles, qui sont ensuite transportés vers l'usine d'incinération. Puis la vitesse d'écoulement est ralentie afin que les sables des eaux usées tombent au fond du bassin. Les graisses, émulsionnées par de l'air injecté dans les bassins, flottent à la surface ce qui permet de les récupérer.

- Le traitement biologique (étape 3) : l'oxygénation de l'eau permet de favoriser la production de bactéries qui vont alors se nourrir de la pollution présente dans l'eau. L'azote et le phosphore sont ainsi transformés par les bactéries qui jouent le rôle d'épurateurs naturels.
- La clarification (étape 4) : Le passage des eaux à travers les clarificateurs circulaires (\varnothing 52 m) permet la séparation entre les effluents et les boues qui vont alors se déposer au fond du bassin permettant ainsi leur évacuation.
- La filtration sur sable (étape 5) : cette dernière étape permet de retenir les matières en suspension non décantées et le phosphore particulaire. La filtration est obtenue par le passage de l'effluent clarifié à travers une couche de sable de granulométrie adaptée. L'eau ainsi traitée, est rejetée dans la Vilaine. La station d'épuration de Beaurade rejette 35 000 m³ d'eaux dépolluées par jour et jusqu'à 100 000 m³ en période de fortes pluies.

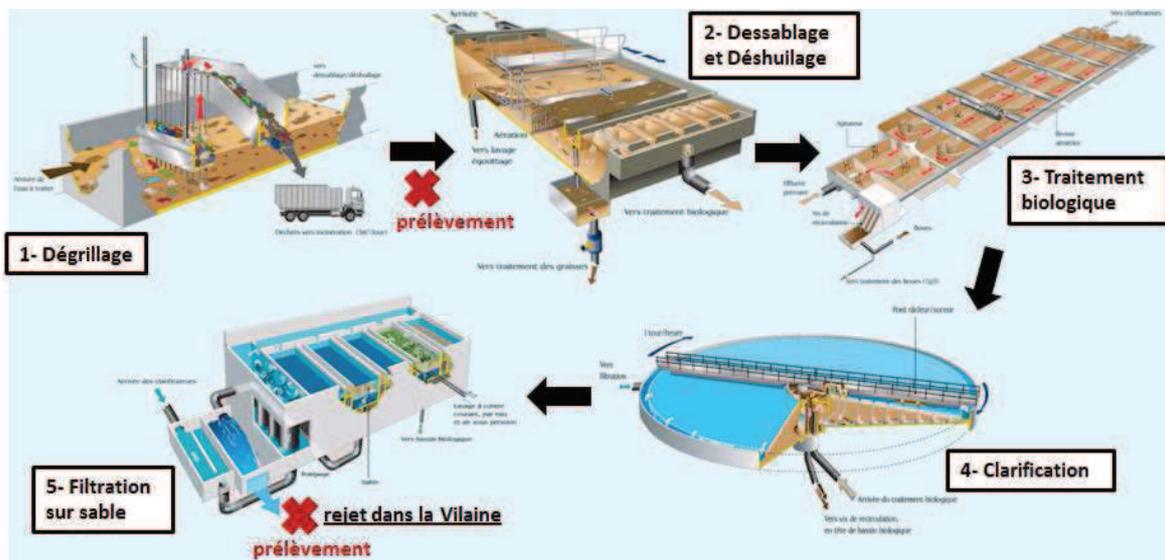


Figure 29 : Traitement des eaux à la STEP de Rennes

Deux prélèvements ont été réalisés à la station d'épuration de Beaurade afin d'étudier les eaux d'entrée et de sortie de STEP (Figure 29). Ainsi, les eaux d'entrée (Figure 30 a) ont été récoltées après l'étape de dégrillage et les eaux de sortie (Figure 30 b et Figure 30 c) juste avant d'être rejetées dans la Vilaine.

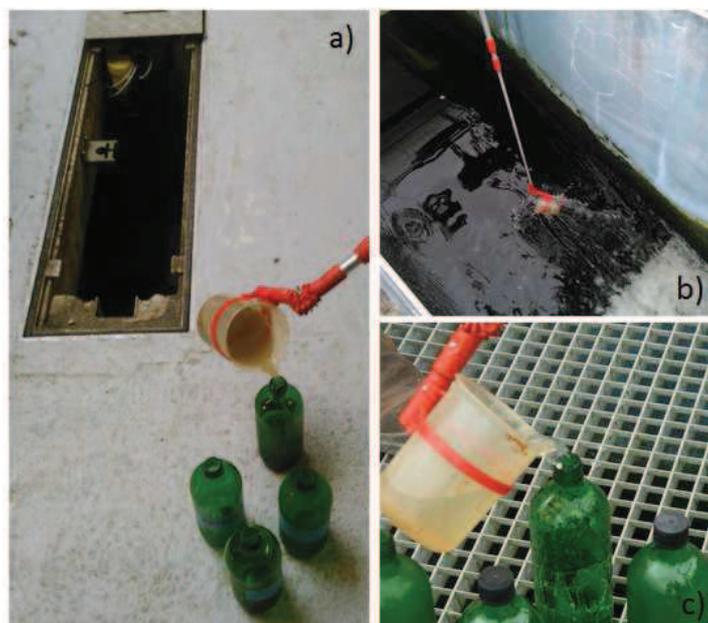


Figure 30: Photographies des prélèvements réalisés sur site à la STEP de Rennes, prélèvements des eaux d'entrée (a) et des eaux de sortie (b, c)

3.2.1. Etude des eaux de STEP

Les mesures de détection ont été réalisées à partir des eaux d'entrée et de sortie par spectroscopie ATR en flux. Parallèlement à nos mesures, les échantillons d'eaux d'entrée et de sortie de STEP ont été analysés en laboratoire (au BRGM) par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry) afin de déterminer les concentrations de certains polluants émergents (**Tableau 7**).

Tableau 7 : Résultat d'analyse GC-MS sur les eaux d'entrée et de sortie de STEP (en ppb)

Polluants	ENTREE	SORTIE
Carbamazepine	0,82	0,51
Nonylphenol	< 0,5	< 0,05
Paracétamol	232	< 0,01
Benzotriazole	5,92	5,23
Bisphénol A	0,90	< 0,05
Caféine	3,69	< 0,02
Ethylparabène	< 0,1	< 0,01
Méthylparabène	< 0,1	< 0,01
Propylparabène	0,71	< 0,01
Tolyltriazole	0,89	1,45
Triclocarban	< 0,2	< 0,02
Triclosan	0,71	0,04

Les mesures par spectroscopie ATR n'ont pas permis de détecter la présence de polluants aussi bien dans les eaux d'entrée que de sortie de STEP. Au regard des concentrations des polluants émergents présents dans les eaux déterminées GC-MS au laboratoire du BRGM, on constate que les concentrations sont largement inférieures (de quelques ppb à moins de 1 ppb) aux limites de détection précédemment déterminées.

3.2.2. Dopage des eaux de STEP

L'objectif étant d'avoir un moyen d'alerte en cas de pollution, nous avons donc cherché à vérifier si la détection de polluants, tels que des hydrocarbures ou des polluants émergents, serait possible dans une eau complexe telle que l'eau d'entrée de STEP. Ainsi, les eaux d'entrée ont été dopées avec un mélange d'hydrocarbures BTX (benzène, toluène et xylènes) et avec de l'ibuprofène.

🚦 Dopage avec des hydrocarbures : BTX

Un échantillon d'eau d'entrée de STEP a été dopé avec un mélange d'hydrocarbures contenant du benzène, du toluène et les trois isomères du xylène. Les concentrations sont présentées dans le **Tableau 8**. Les spectres d'absorption IR obtenus sont montrés **Figure 31**. On constate alors une détection rapide dès que l'eau de STEP circule à la surface de cristal ATR ZnSe c'est-à-dire dès $t = 0$. Ainsi, le système ATR fonctionnalisée par un film hydrophobe de PIB permet la détection quasi-instantanée d'hydrocarbures, et cela, quelle que soit la complexité de la matrice les contenant pour des concentrations allant jusqu'à moins de 1 ppm.

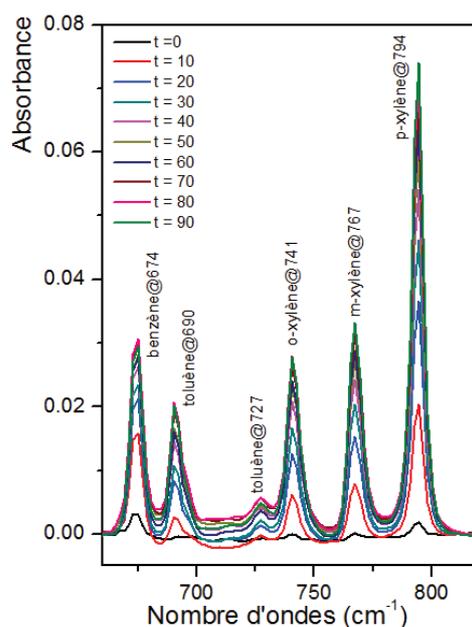


Figure 31 : Spectres d'absorption dans le MIR d'eau d'entrée de STEP dopée avec un mélange d'hydrocarbures BTX

Tableau 8 : Concentration des BTX présents dans l'eau d'entrée de STEP

Hydrocarbures	Concentration (ppm)
benzène	11,48
toluène	0,76
ortho-xylène	3,08
méta-xylène	6,04
para-xylène	11,88

🚧 Dopage avec un polluant émergent : l'ibuprofène

Comme dans le cas des hydrocarbures BTX, l'eau d'entrée de STEP a été dopée avec de l'ibuprofène (Advil). Deux concentrations ont été étudiées : 500 ppm et 5 ppm. La **Figure 32** présente les spectres IR d'eau d'entrée de STEP dopée avec l'ibuprofène pour une concentration de 500 ppm (**Figure 32 a**) et de 5 ppm (**Figure 32 b**). On constate une détection très rapide, même à plus faible concentration (5 ppm) de l'ibuprofène. Comme dans le cas des hydrocarbures BTX, la complexité de l'eau de STEP ne semble pas gêner la détection de molécules polluantes, et cela, quel que soit la taille et la nature de la molécule.

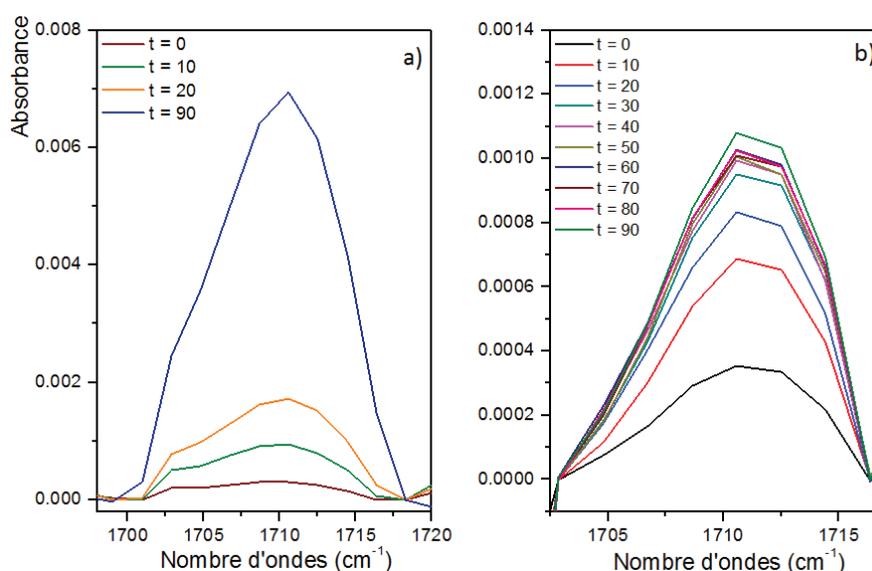


Figure 32 : Spectres d'absorption dans le MIR d'eau d'entrée de STEP dopée avec de l'ibuprofène (a) 500 ppm et (b) 5 ppm

3.3. Eau de mer

Des prélèvements d'eau de mer ont été réalisés le 18 juin 2015 dans la cadre de la mission Remantas (IFREMER) au large de l'île d'Ouessant en Bretagne (**Figure 33 a**). Le Peter Sif (**Figure 33 b**) est un porte-conteneurs danois qui a coulé en baie de Lampaul le 15 novembre 1979, ses soutes contenaient alors 350 tonnes de fioul de propulsion et 43 tonnes de gazole. Il repose aujourd'hui par

57 mètres de fond sur du sable. Malgré plusieurs campagnes de dépollution [26], plusieurs fuites de fioul de propulsion sont encore observées. Dans le cadre de la mission Remantas (IFREMER), deux prélèvements d'eau de mer ont été réalisés à la surface de l'épave et à 30 mètres de profondeur (Figure 34).

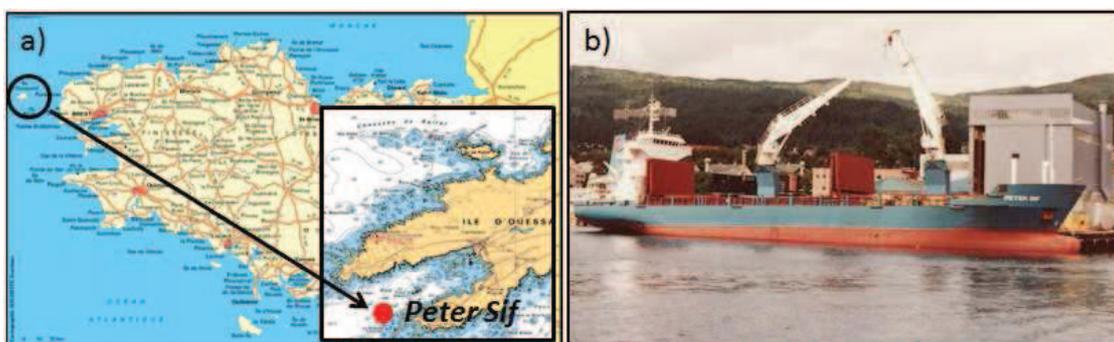


Figure 33 : Position géographique de l'épave du Peter Sif, au large de l'île d'Ouessant (Bretagne) (a) – Le Peter Sif (b)

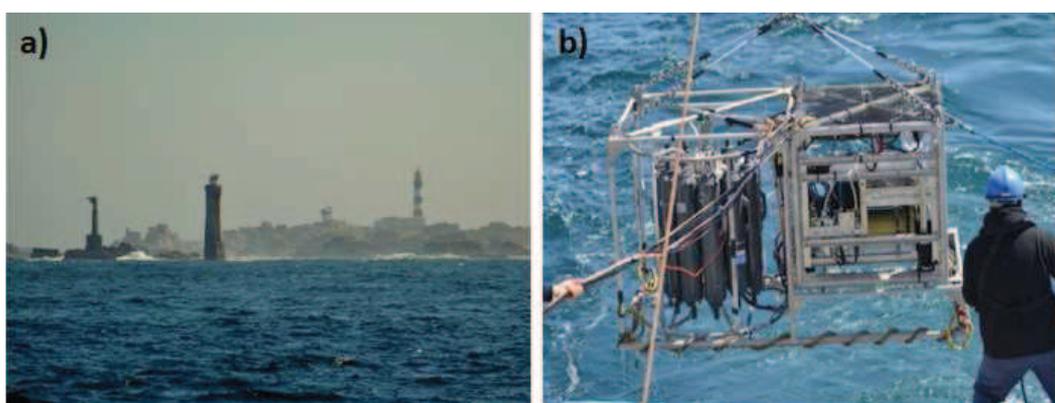


Figure 34 : Photographie de la zone de prélèvement (a) - Bathysonde utilisée lors du prélèvement des échantillons d'eau de mer pendant la campagne Remantas à bord du N/O Côtes de la Manche

3.3.1. Etude des eaux de mer

Les mesures de détection des deux échantillons (surface et 30 m de profondeur) ont été réalisées par spectroscopie ATR en flux. Parallèlement à nos mesures, les deux échantillons ont été également analysés par analyse SBSE/GC-MS (« Stir Bar Sorptive Extraction ») afin de déterminer les concentrations des polluants présents dans l'eau de mer, les résultats sont présentés dans le **Tableau 9**.

Ainsi les mesures par spectroscopie ATR en flux n'ont pas permis de détecter la présence de polluants dans les eaux de mer, aussi bien dans les eaux prélevées en surface et prélevées à 30 mètres de profondeur. On constate alors, grâce aux analyses SBSE/GC-MS, que les polluants sont en

effet présents en très faibles quantités, de l'ordre du ng.L^{-1} , ce qui est inférieur aux limites de détection de notre dispositif ATR.

Tableau 9 : Résultats d'analyse SBSE/GC-MS des eaux de mer prélevées en surface et à 30 de profondeur (en ppt ou ng.L^{-1})

Polluants	Surface	Profondeur 30m
phénanthrène	5,4	5,8
dibenzothiophène	3	4
acénaphène	14,0	15,7

3.3.2. Dopages des eaux de mer

Afin de vérifier si la détection de polluants dans des eaux de mer serait possible, deux dopages ont été réalisés sur de l'eau de mer prélevée à Saint de Portzic (Brest). L'eau de mer a ainsi été dopée en hydrocarbures (BTX) et en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

🚧 Dopage avec des hydrocarbures : BTX

L'eau de mer a été dopée avec un mélange d'hydrocarbures contenant du benzène, du toluène et les trois isomères du xylène. Le **Tableau 10** présente les concentrations de chacune des molécules polluantes. La **Figure 35** présente les spectres d'absorption IR de l'eau de mer dopée avec le mélange BTX. On constate alors une détection instantanée de toutes les molécules présentes dans l'eau de mer. En effet dès que la solution polluée circule à la surface du cristal ($t=0$ min), on observe les pics d'absorption des BTX. Ainsi, malgré la complexité de la matrice, la détection d'hydrocarbures est possible.

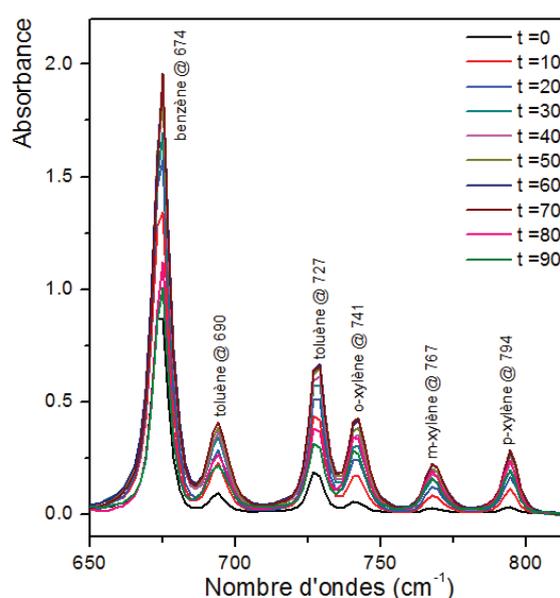


Figure 35 : Spectres d'absorption IR d'eau de mer dopée avec un mélange d'hydrocarbures BTX

Tableau 10 : Concentrations des BTX présents dans l'eau de mer

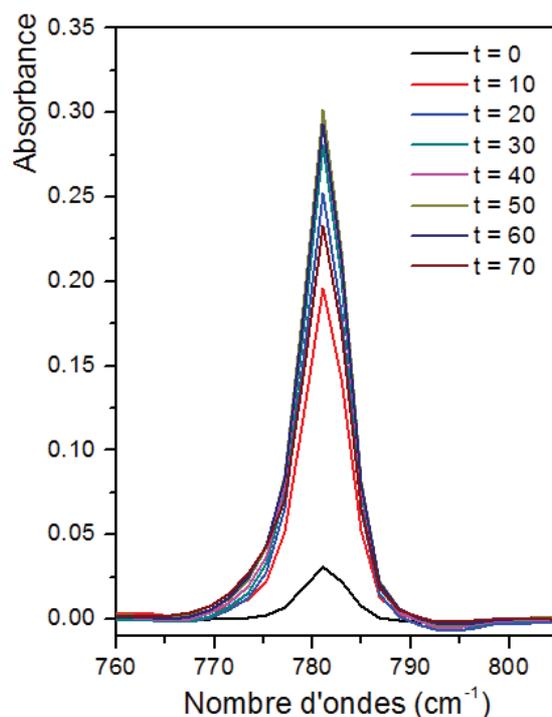
Hydrocarbures	Concentration (ppm)
benzène	1790
toluène	530
ortho-xylène	175
méta-xylène	150
para-xylène	175

✚ Dopage avec des hydrocarbures aromatiques polycycliques : HAP

Comme précédemment, l'eau de mer a été dopée avec un mélange de HAP : naphthalène, fluoranthène et benzo[a]pyrène (BAP) (**Annexe - 3.**). Le **Tableau 11** présente les concentrations des HAP. La **Figure 36** présente les spectres d'absorption IR de l'eau de mer dopée avec les HAP. Comme dans le cas des hydrocarbures BTX, on peut observer un pic caractéristique des HAP à 780 cm^{-1} , attribué aux déformations =C-H hors du plan. Du fait de sa concentration élevée, on peut attribuer ce pic au naphthalène avec, cependant, un recouvrement possible avec le fluoranthène et le benzo[a]pyrène.

Tableau 11 : Concentrations des HAP présents dans l'eau de mer

Polluants	Concentration (ppm)
naphthalène	16,52
fluoranthène	0,52
BAP	$\leq 0,50$


Figure 36 : Spectres d'absorption IR d'eau de mer dopée avec un mélange d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (naphthalène, fluoranthène, benzo[a]pyrène)

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'étape de fonctionnalisation de surface par dépôt d'un film polymère hydrophobe à la surface d'un cristal ATR ZnSe. En effet, cette étape vise à atténuer le signal de l'eau et à pré-concentrer les molécules organiques à la surface du guide d'onde permettant la détection de polluants en milieu aqueux par l'onde évanescente. Cette étape permet donc d'augmenter la sensibilité du capteur optique. Ainsi, l'optimisation du dépôt du film hydrophobe a permis tout d'abord de choisir le polymère le plus approprié à l'atténuation du signal de l'eau et à la détection de molécules organiques polluantes telles que les hydrocarbures. Nous avons également étudié la méthode de dépôt permettant d'obtenir une bonne homogénéité du film polymère ainsi qu'une reproductibilité du dépôt. Et enfin, l'épaisseur idéale du film polymère a été déterminée. Nous avons donc choisi de travailler avec le polyisobutylène (PIB) déposé par spin coating avec une épaisseur comprise entre 3 et 4 μm .

La fonctionnalisation de surface par dépôt d'un film polymère a permis de détecter des molécules organiques polluantes en milieu aqueux. En effet, nous avons réalisé des mesures de détection par spectroscopie ATR en flux d'un mélange d'hydrocarbures (benzène, toluène, xylène) avec des concentrations comprises entre 10 ppb et 40 ppm. Nous avons ainsi déterminé la limite de détection du dispositif ATR : 25 ppb. Cette limite de détection atteint donc les objectifs que nous nous étions fixés au début de ce chapitre, en effet ce capteur vise à être un outil d'alerte permettant de détecter la présence de polluants organiques, il vise donc des concentrations allant de quelques ppb à quelques ppm. Des mesures de détection d'un polluant émergent, l'ibuprofène, ont également été effectuées pour une concentration de 500 ppm. Nous avons réalisé des prélèvements sur site afin d'effectuer des mesures de détection de polluants présents en eau naturelle. Deux prélèvements ont ainsi été étudiés : une eau souterraine polluée en hydrocarbures, des eaux d'entrée et de sortie de STEP et de l'eau de mer. La fonctionnalisation de surface a permis de détecter la présence de polluants, soit directement présents dans l'échantillon prélevé ou suite à un dopage de l'échantillon. Nous avons ainsi vérifié la capacité à détecter la présence de polluants dans une eau complexe, telle qu'une eau souterraine, une eau d'entrée de STEP ou une eau de mer, et cela même à faibles concentrations (inférieures au ppm dans le cas du toluène).

La fonctionnalisation du guide d'onde, grâce à l'optimisation réalisée sur le cristal ATR, a ensuite été effectuée. En effet, l'objectif final sera donc de réaliser des mesures de détection de molécules polluantes aux deux longueurs d'onde d'intérêt dans la gamme du MIR (6,3 μm et 7,8 μm) en utilisant le guide d'onde fonctionnalisé par le dépôt de PIB.

BIBLIOGRAPHIE

1. Pejčic, B., M. Myers, and A. Ross, *Mid-Infrared Sensing of Organic Pollutants in Aqueous Environments*. *Sensors*, 2009. **9**(8): p. 6232-6253.
2. Li, J., et al., *Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection*. *Nano Letters*, 2003. **3**(7): p. 929-933.
3. Lu, Y.J., et al., *A carbon nanotube sensor array for sensitive gas discrimination using principal component analysis*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006. **593**(1-2): p. 105-110.
4. Rolison, D.R., *ZEOLITE-MODIFIED ELECTRODES AND ELECTRODE-MODIFIED ZEOLITES*. *Chemical Reviews*, 1990. **90**(5): p. 867-878.
5. Walcarius, A., *Zeolite-modified electrodes in electroanalytical chemistry*. *Analytica Chimica Acta*, 1999. **384**(1): p. 1-16.
6. Pejčic B, E.P., Ross A, *Environmental monitoring of hydrocarbons: A chemical sensor perspective*. *Environ. Sci. Technol*, 2007. **41**: p. 6333-6342.
7. Vigano C, R.J.-M., Goormaghtigh E, *Sensor applications of attenuated total reflection infrared spectroscopy*. *Talanta*, 2005. **65**: p. 1132-1142.
8. Jakusch, M. and B. Mizaikoff, *Selective polymer materials: Absolute determination of their sorption properties*, in *Advanced Environmental and Chemical Sensing Technology*, T. VoDinh and S. Buttgenbach, Editors. 2001, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 93-98.
9. Langenfeld, J.J., S.B. Hawthorne, and D.J. Miller, *Quantitative analysis of fuel-related hydrocarbons in surface water and wastewater samples by solid-phase microextraction*. *Analytical Chemistry*, 1996. **68**(1): p. 144-155.
10. Gobel, R., et al., *INVESTIGATION OF DIFFERENT POLYMERS AS COATING MATERIALS FOR IR ATR SPECTROSCOPIC TRACE ANALYSIS OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN WATER*. *Applied Spectroscopy*, 1994. **48**(6): p. 678-683.
11. Flavin, K., et al., *A comparison of polymeric materials as pre-concentrating media for use with ATR/FTIR sensing*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2006. **86**(6): p. 401-415.
12. Howley, R., et al., *A study of the factors affecting the diffusion of chlorinated hydrocarbons into polyisobutylene and polyethylene-co-propylene for evanescent wave sensing*. *Vibrational Spectroscopy*, 2003. **31**(2): p. 271-278.
13. Gobel, R., et al., *INFRARED ATTENUATED TOTAL-REFLECTION SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF THE DIFFUSION BEHAVIOR OF CHLORINATED HYDROCARBONS INTO POLYMER MEMBRANES*. *Vibrational Spectroscopy*, 1995. **8**(2): p. 141-149.
14. McLoughlin, P., et al., *Modelling of Fickian diffusion to enhance polymer-modified sensor performance*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005. **107**(1): p. 170-177.
15. McGill, R.A., M.H. Abraham, and J.W. Grate, *CHOOSING POLYMER-COATINGS FOR CHEMICAL SENSORS*. *Chemtech*, 1994. **24**(9): p. 27-37.
16. Heinrich, P., et al., *DETERMINATION OF ORGANIC-COMPOUNDS BY IR/ATR SPECTROSCOPY WITH POLYMER-COATED INTERNAL-REFLECTION ELEMENTS*. *Applied Spectroscopy*, 1990. **44**(10): p. 1641-1646.
17. Erbil, H.Y., et al., *Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface*. *Science*, 2003. **299**(5611): p. 1377-1380.
18. Tan, S.X., et al., *One step preparation of superhydrophobic polymeric surface with polystyrene under ambient atmosphere*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008. **322**(1): p. 1-5.
19. Lin, W.D. and Z.J. Li, *Detection and Quantification of Trace Organic Contaminants in Water Using the FT-IR-Attenuated Total Reflectance Technique*. *Analytical Chemistry*. **82**(2): p. 505-515.
20. Karlowatz M, M.K., ‡,§ and B. Mizaikoff, *Simultaneous Quantitative Determination of Benzene, Toluene, and Xylenes in Water Using Mid-Infrared Evanescent Field Spectroscopy*. *Analytical Chemistry*, 2004. **76**: p. 2643-2648.

21. Lu, R., et al., *Determination of Chlorinated Hydrocarbons in Water Using Highly Sensitive Mid-Infrared Sensor Technology*. Scientific Reports, 2013. **3**: p. 6.
22. Pejčić, B., et al., *Direct quantification of aromatic hydrocarbons in geochemical fluids with a mid-infrared attenuated total reflection sensor*. Organic Geochemistry, 2013. **55**: p. 63-71.
23. Farrell, R., et al., *Spin-coating on nanoscale topography and phase separation of diblock copolymers*. CRANN Industry representative, 2008.
24. Kraft, M. and B. Mizaikoff, *A mid-infrared sensor for monitoring of chlorinated hydrocarbons in the marine environment*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2000. **78**(3-4): p. 367-383.
25. Lima, K.M.G., I.M. Raimundo, and M.F. Pimentel, *Simultaneous determination of BTX and total hydrocarbons in water employing near infrared spectroscopy and multivariate calibration*. Sensors and Actuators B-Chemical. **160**(1): p. 691-697.
26. www.cedre.fr.

Conclusion Générale

La qualité et la gestion de l'eau, aussi bien souterraine que marine, est aujourd'hui une problématique cruciale de notre société. En effet, la mise en danger de cette ressource, indispensable à tous les êtres vivants (l'Homme, la faune et la flore), est un constat réel auquel nous sommes actuellement confrontés. Ainsi, au-delà des outils législatifs mis en application depuis plusieurs décennies (tels que la Directives Cadre sur l'eau, les Agences de l'eau ou bien encore la loi Grenelle), il existe un réel besoin d'outils technologiques permettant de surveiller et contrôler in-situ la qualité des eaux souterraines et marines. La détection rapide des molécules organiques polluantes, comme les hydrocarbures, les pesticides ou les résidus médicamenteux, permettrait d'alerter rapidement et donc de réagir en conséquence à une pollution des eaux.

Afin de réaliser une mesure *in situ* de polluants, il convient tout d'abord de répondre à certaines contraintes dans le développement d'outils analytiques. En effet, un temps de réponse rapide voire instantané, une sélectivité et une sensibilité de détection suffisamment élevée pour permettre la détection de faibles concentrations de molécules ciblées sont des paramètres essentiels. De plus, cet outil de détection se doit d'être robuste, suffisamment compact et d'utilisation aisée pour être emmené et employé sur le terrain. L'optique intégrée est une option prometteuse à l'heure actuelle pour le développement de capteur optique pour des applications environnementales et médicales et nous avons décidé d'explorer cette voie pour le sujet de recherche de ma thèse.

L'objectif de ce travail de thèse a donc été d'élaborer une brique élémentaire d'un micro-capteur optique fonctionnant dans l'infrarouge afin de réaliser à terme une détection in situ de molécules organiques polluantes, comme les polluants émergents, dans les eaux souterraines et marines. Le principe de ce capteur optique, composé d'un guide d'onde IR sur substrat de silicium, est de détecter l'absorption par les molécules polluantes de l'onde évanescente se propageant à la surface de celui-ci. Le choix du matériau pour le micro-capteur optique s'est naturellement porté sur les verres de chalcogénure qui présentent une large fenêtre de transparence optique dans le domaine du moyen infrarouge correspondant au domaine spectral de vibrations des molécules organiques.

Ainsi les verres à base de sélénium du pseudo-binaire $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ ont été sélectionnés et synthétisés, suivant la méthode conventionnelle de fusion-trempe, et enfin caractérisés du point de vue physico-chimique. La propagation et le confinement de la lumière IR au travers du guide d'onde nécessite un contraste d'indice de réfraction adapté au moyen IR entre les deux couches le constituant. Considérant particulièrement ce critère, nous avons sélectionné les deux compositions $\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$ (2S1G-Se-2) et $\text{Ge}_{12,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$ (2S1G-Se-6).

La deuxième étape de cette étude a été, à partir de cible de verre de chalcogénure des deux compositions choisies, de réaliser le dépôt de couches minces par pulvérisation cathodiques RF magnétron sur substrats silicium. Cette technique a été choisie car elle permet le dépôt de matériau isolant, avec des vitesses raisonnables (de l'ordre de quelques dizaines de $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ dans le cas de nos cibles de verre de chalcogénure) et elle permet d'obtenir des couches minces présentant de bonnes performances optiques et morphologiques et cela tout en offrant une composition ajustable. Pour la première fois à notre connaissance, nous avons souhaité mettre en place un plan d'expérience afin d'optimiser les paramètres de dépôt à appliquer pour l'élaboration de couches minces de chalcogénure. Nous avons ainsi étudié l'influence de trois paramètres primordiaux lors de dépôt par pulvérisation (c'est-à-dire la pression en argon, la puissance RF appliquée à la cible et le temps de dépôt) sur les propriétés des couches minces 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6. Ainsi leur composition chimique, la vitesse de dépôt, l'indice de réfraction proche et moyen infrarouge, la rugosité de surface et l'énergie de band-gap ont été analysés à la lumière du plan d'expériences. Nous avons ainsi pu établir le rôle prépondérant de la pression en argon sur chacune des réponses du plan d'expériences, le temps de dépôt et la puissance RF n'ont quant à eux qu'une influence secondaire. Les meilleures conditions expérimentales pour l'élaboration du guide d'onde IR ont été déterminées permettant de répondre à certains critères : contrôle de la composition chimique, faible rugosité de surface, contraste d'indice de réfraction maîtrisé et vitesse de dépôt relativement élevée. L'influence mineure du temps de dépôt permet également d'effectuer des couches minces épaisses tout en conservant une bonne homogénéité.

Nous avons ensuite réalisé le guide d'onde planaire constitué des deux couches de composition 2S1G-Se-2 et 2S1G-Se-6 suivant les caractéristiques optogéométriques proposées par la simulation, c'est à dire les dimensions de la couche de confinement (2S1G-Se-2) et de la couche guidante (2S1G-Se-6). Cette structure fabriquée par pulvérisation cathodique RF magnétron, en appliquant les paramètres de dépôt précédemment déterminés par le plan d'expérience, a été caractérisée et validée en étudiant les indices de réfraction et l'épaisseur de chacune des couches de la structure par ellipsométrie moyen IR. En simulant la sensibilité de détection via l'expansion du champ évanescent dans le milieu à analyser, l'architecture du guide IR a été définie puis réalisée par une étape de gravure RIE-ICP (sous gaz fluorés, i.e. CHF_3 ou CF_4) en cherchant à obtenir une gravure anisotrope, une faible rugosité des flancs et des vitesses de gravure élevées. Les pertes optiques alors déterminées dans le guide planaire sont cohérentes avec les données de la littérature et prometteuses pour atteindre un rapport signal sur bruit opérant pour le système de détection. L'injection optique dans le moyen IR ($\lambda = 7,8 \mu\text{m}$) a ensuite été obtenue dans le guide planaire et

également dans les guides ruban de différentes largeurs (100 μm – 15 μm) ouvrant ainsi la voie aux futures expérimentations de test de détection IR en optique intégrée.

Enfin, la dernière étape de cette étude a été la fonctionnalisation de la surface du guide d'onde afin de permettre de s'affranchir du signal de l'eau très présent dans l'IR et de pré-concentrer les molécules polluantes à proximité de la surface du guide d'onde. Ceci a pu être obtenu en déposant un polymère hydrophobe, le polyisobutylène (PIB) à la surface du composant optique. L'optimisation du dépôt de film polymère a été réalisée sur cristal ATR ZnSe, permettant une analyse rapide de la qualité de la fonctionnalisation par spectroscopie ATR en flux. Le dépôt de PIB, effectué par spin coating, a permis d'obtenir une atténuation optimale du signal de l'eau ainsi qu'une bonne homogénéité du film d'épaisseur 3 – 4 μm . L'efficacité de l'étape de fonctionnalisation de surface a ensuite été vérifiée en effectuant la détection de molécules organiques polluantes en milieux aqueux : benzène, toluène et les trois isomères du xylène. Différentes concentrations ont été testées (entre 10 ppb et 40 ppm) afin de déterminer la limite de détection du dispositif : 25 ppb. Des tests de détection ont également été réalisés à partir d'échantillons naturels prélevés à la station d'épuration de la ville de Rennes, à partir d'eaux souterraines polluées en hydrocarbures et à partir d'eau de mer prélevée au niveau d'une épave. La fonctionnalisation de surface a alors permis la détection de polluants soit directement présents ou suite à un dopage de l'eau. Nous avons ainsi pu vérifier la capacité à détecter la présence, dans une eau complexe, de polluants tels que les hydrocarbures BTX, les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) ou l'ibuprofène.

La fonctionnalisation de surface ayant été transférée sur le guide d'onde optique, l'objectif par la suite sera donc de développer le système microfluidique afin de réaliser la détection de molécules organiques polluantes à partir de la plateforme optique chalcogénure. On peut également chercher à augmenter la sensibilité de détection du capteur. Ainsi, l'utilisation d'un autre matériau polymère, pour la fonctionnalisation de surface du guide d'onde, peut être envisagée. De même, le dépôt de nanostructures d'or à la surface du guide permettrait l'augmentation de l'absorption des molécules organiques par exaltation liée à la résonance plasmonique (effet SEIRA). Une autre architecture pour remplacer le guide ruban, tel qu'un interféromètre Mach-Zehnder ou un micro-résonateur, peut également être étudiée. On peut également chercher à étendre la fenêtre de transparence, notamment en travaillant avec des verres à base de tellure. En conclusion, les résultats obtenus lors de cette thèse permettent de s'engager sereinement dans l'ultime étape concernant la détection in situ de molécules polluantes en optique intégrée et d'envisager de nouvelles perspectives de recherche permettant d'améliorer et d'étendre les performances du micro-capteur.

Au-delà des avancées réalisées lors de ces recherches, ce travail de thèse m'a apportée, grâce aux nombreuses collaborations, une grande richesse ainsi qu'une grande pluridisciplinarité et la chance de travailler à la fois dans une approche fondamentale et applicative.

Annexe

Etudes spectrales de
molécules organiques
polluantes

1. Les pesticides

1.1. La simazine

La simazine ($C_7H_{12}ClN_5$) est un herbicide de synthèse de la famille des triazines se présentant sous la forme d'une poudre blanche. En France, elle a été couramment utilisée en arboriculture et viticulture mais aussi pour les entretiens des collectivités, jusqu'à son interdiction en 2003. La simazine atteint les milieux aquatiques après épandage par son utilisation comme produits phytosanitaires mais également par les retombées atmosphériques. Elle est peu adsorbée par les particules en suspension et les sédiments, on la retrouve donc majoritairement dans l'eau [27]. La simazine a été classée comme substance prioritaire par la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/EEC), les normes de qualité environnementale sont fixées à 1 ppb en eau douce et en eau marine. L'étude de spectre de transmission de la molécule (**Figure 1, Tableau 1**) montre que le QCL RT-CW-FP-x-1608 permettrait de détecter un des pics caractéristiques de la simazine (1580 cm^{-1}).

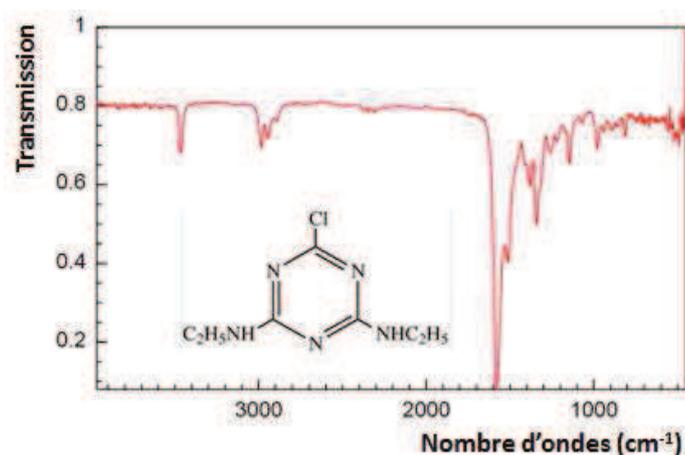


Figure 1 : Spectre de transmission de la simazine

Tableau 1: Attributions des pics caractéristiques de la simazine et correspondance avec les domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution	Laser correspondant
3465	élongation N-H secondaires	-
2984, 2945	élongation C-H	-
1580	déformation N-H secondaires	RT-CW-FP-x-1608
1342	élongation C-N aromatiques	-

1.2. Le diuron

Le diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$) ou 1,1 diméthyl-urée est un herbicide de la famille des urées substituées se présentant sous la forme d'un solide cristallin incolore et inodore. Le diuron a été classé par la Directive Cadre sur l'Eau comme substance prioritaire (2008/105/CE, 2013/39/UE). Sa norme de qualité environnementale est de 0,2 ppb en eau douce et en eau marine. En Union Européenne, le diuron a tout d'abord été interdit en 2007 (2007/417/CE) puis réautorisé mais classé comme substance dangereuse (2008/91/CE) en vue d'être progressivement interdit. En France, la molécule est interdite depuis 2002 pour les usages non-agricoles (désherbage des routes) et depuis 2003 pour les usages agricoles. Cependant, il est encore utilisé comme anti-algues sur les coques des bateaux (antifouling), comme anti-mousse sur les façades de maisons ou encore pour ses propriétés désherbantes pour les usages domestiques ou pour les collectivités (trottoirs, parcs, voies ferrées...). La présence du diuron dans l'environnement est donc principalement liée à son utilisation en tant que herbicide, on le retrouve donc en milieu aquatique après son épandage ou après des retombées atmosphériques [27]. L'étude du spectre de transmission du diuron (**Figure 2** et **Tableau 2**) nous a permis de sélectionner un QCL permettant d'étudier la molécule : RT-CW-FP-x-1608.

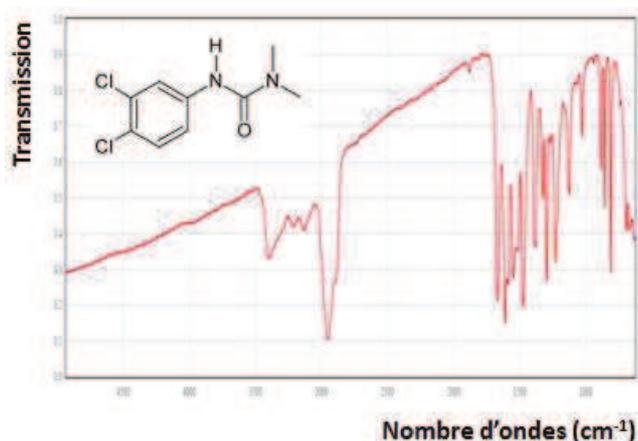


Figure 2 : Spectre de transmission du diuron

Tableau 2 : Attributions des pics caractéristiques du diuron et correspondance avec les domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution	Laser correspondant
3400	N-H primaires et secondaires	-
2952	élongations C-H aromatiques	-
1672	harmoniques de déformation	-
1612	élongation C=C aromatiques	RT-CW-FP-x-1608
1550-1130	élongation C=C aromatiques	-
890-810	élongation C-Cl	-

2. Les solvants chlorés

2.1. Le chloroéthylène

Le chloroéthylène ou chlorure de vinyle (C_2H_3Cl) est un gaz principalement utilisée comme monomère dans la fabrication de matière plastique (polychlorure de vinyle et copolymères), dans les synthèses organiques et comme réfrigérant (industrie du caoutchouc, papier, verre, automobiles...). La principale source de pollution du chloroéthylène dans l'environnement est liée à l'industrie du plastique [28] par exemple suite à la dégradation du PVC. La **Figure 3** et le **Tableau 3** présentent le spectre de transmission du chloroéthylène, le QCL RT-CW-FP-x-1608 nous permettrait de détecter la molécule grâce à ses pics caractéristiques à 1622 cm^{-1} et 1601 cm^{-1} .

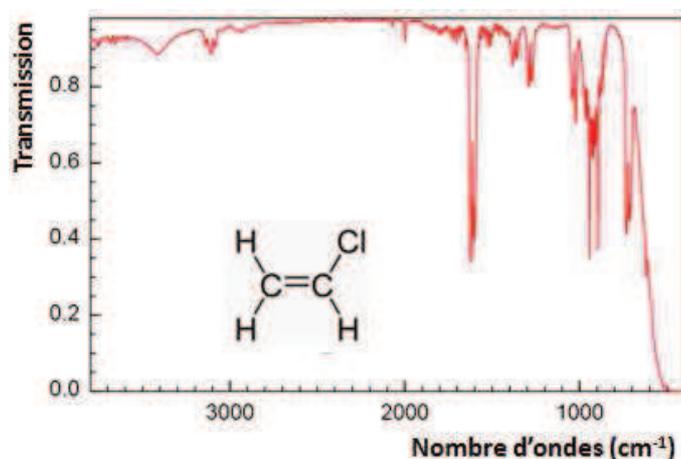


Figure 3 : Spectre de transmission du chloroéthylène

Tableau 3 : Attributions des pics caractéristiques du chloroéthylène et correspondance avec les et domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution	Laser correspondant
1622, 1601	élongation C=C	RT-CW-FP-x-1608
942	C-H déformation hors du plan	-
897	élongation C-Cl	-

2.2. Le 1,2 dichloroéthane

Le 1,2 dichloroéthane ($C_2H_4Cl_2$) est principalement utilisé comme intermédiaire dans la synthèse du chlorure de vinyle. Il est également employé pour la fabrication de peintures, de vernis, de savons, de produits détachants, de graisse, d'huile ou encore de caoutchouc. Dans l'agriculture, le 1,2 dichloroéthane est utilisé pour la fumigation des céréales, des vergers et des bâtiments agricoles. La molécule est classée substance prioritaire par la DCE et sa norme de qualité environnementale est

fixée à 10 ppb pour les eaux douces et marines. L'étude du spectre de transmission du 1,2 dichloroéthane nous indique qu'un QCL permettrait de détecter la molécule : RT-CW-FP-x-1280 (**Figure 4** et **Tableau 4**).

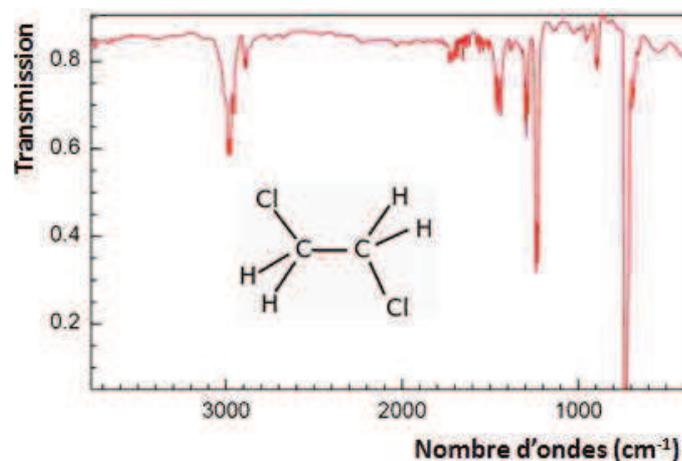


Figure 4: Spectre de transmission du 1,2 dichloroéthane

Tableau 4 : Attributions des pics caractéristiques du 1,2 dichloroéthane et correspondance avec les domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	Laser correspondant
2990 - 2957	élongation CH ₂	-
1435-1465	déformation CH ₂	-
1302-1282	élongation C-C	RT-CW-FP-x-1280
1240-1227	élongation C-C	-
730	C-Cl	-

2.3. Le trichlorométhane

Le trichlorométhane ou chloroforme (CHCl₃) est principalement utilisé lors de la fabrication du HCFC-22 (chlorodifluorométhane ou fréon 22) destiné à la réfrigération ou à la production de chlorofluoropolymères. Dans une moindre mesure, il sert également de réactif ou de solvant pour l'extraction de produits pharmaceutiques. La Directive Cadre sur l'Eau classe le trichlorométhane comme substance prioritaire et fixe sa norme de qualité environnementale à 2,5 ppb pour les eaux douces et marines. L'étude du spectre de transmission du trichlorométhane (**Figure 5** et **Tableau 5**) indique que le QCL RT-CW-FP-x-1222 permettrait de détecter le pic caractéristique de la molécule (1216 cm⁻¹).

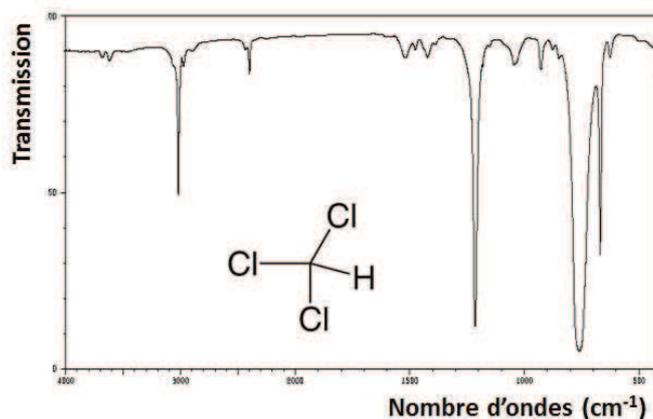


Figure 5 : Spectre de transmission du trichlorométhane

Tableau 5 : Attributions des pics caractéristiques du trichlorométhane et correspondance avec les domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	Laser correspondant
3019	élongation C-H	-
1216	déformation C-H dans le plan	RT-CW-FP-x-1222
760, 671	C-Cl	-

3. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

3.1. Le naphthalène

Le naphthalène (C₁₀H₈) est un solide blanc cristallisé à l'odeur très caractéristique. Il est obtenu à partir de goudron de houille ou de pétrole. Le naphthalène est utilisé comme intermédiaire de synthèse des phtalates, des plastifiants, des résines, des teintures ou encore des répulsifs pour insectes (mites). La présence de la molécule dans l'environnement résulte donc principalement des émissions liées à sa production par les raffineries de pétrole et de la distillation de goudron de houille. On note également que les émissions des véhicules à moteur et dans une moindre mesure, des fumées de cigarettes, sont responsables de la présence du naphthalène dans l'atmosphère. La molécule est classée substance prioritaire par la DCE et sa norme de qualité environnementale est de 2 ppb en eau douce et marine. Le spectre de transmission du naphthalène (**Figure 6** et **Tableau 6**) indique que seul le QCL RT-CW-FP-x-1608 nous permettrait d'étudier la molécule en s'intéressant au pic à 1610 cm⁻¹.

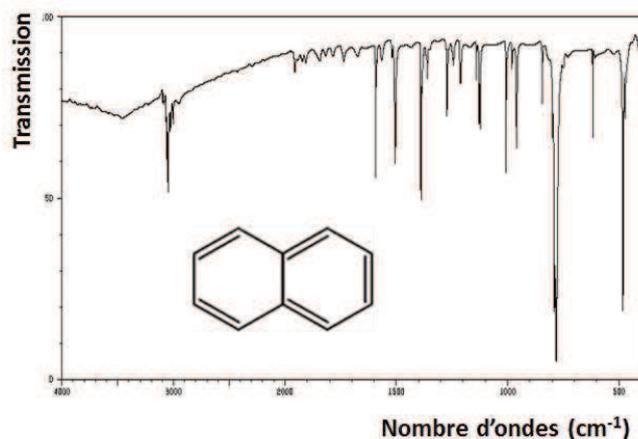


Figure 6 : Spectre de transmission du naphthalène

Tableau 6: Attributions des pics caractéristiques du naphthalène et correspondance avec les domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	Laser correspondant
3096 - 3003	élongation =C-H	-
1610	élongation C=C	RT-CW-FP-x-1608
1505	élongation C=C	-
1390-1386	élongation C=C	-
798-782	déformation =C-H hors du plan	-

3.2. Le fluoranthène

Le fluoranthène (C₁₆H₁₀) est un solide cristallisé faisant partie des principaux constituants des goudrons lourds issus du charbon. Il se forme également lors de combustion incomplète de bois ou de fioul. Le fluoranthène est employé dans divers domaines : il est utilisé pour les revêtements de protection pour l'intérieur des cuves et des tuyaux en acier servant au stockage et à la distribution d'eau potable, c'est un intermédiaire dans la fabrication de teintures (fluorescentes), il sert à la fabrication des huiles diélectriques et colles époxy et dans le domaine pharmaceutique, il est utilisé lors de la synthèse d'antiviraux. Les rejets du fluoranthène dans l'environnement sont principalement atmosphériques : gaz d'échappement, incinérateurs d'ordures ménagères, usines de charbon... Sa présence dans l'eau est donc généralement due aux retombées atmosphériques. La DCE a classé le fluoranthène comme substance prioritaire et sa norme de qualité environnementale est de 0,0063 ppb en eau douce et marine. La **Figure 7** et le **Tableau 7** indiquent que le QCL RT-CW-FP-x-1608 permettrait de détecter la molécule en s'intéressant aux pics caractéristiques compris entre 1602 cm⁻¹ et 1411 cm⁻¹.

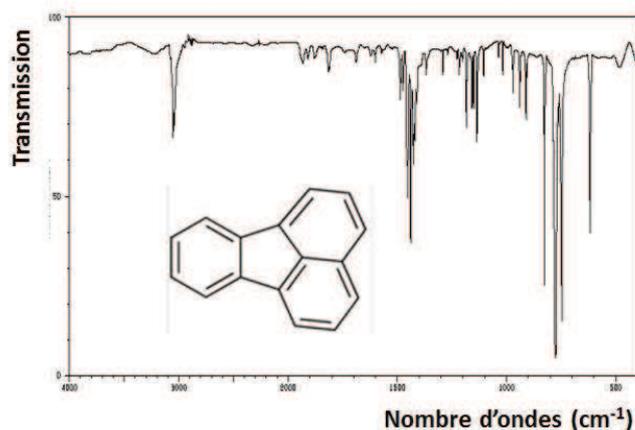


Figure 7 : Spectre de transmission du fluoranthène

Tableau 7 : Attributions des pics caractéristiques du fluoranthène et correspondance avec les domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	Laser correspondant
3062 - 3039	élongation =C-H	-
1602 - 1411	élongation C=C	RT-CW-FP-x-1608
827	déformation =C-H hors du plan	-
783-748	déformation =C-H hors du plan	-
626	déformation =C-H hors du plan	-

3.3. Le benzo[a]pyrène

Le benzo(a)pyrène (C₂₀H₁₂) est un solide cristallisé entrant dans la fabrication des produits étalons, il est par conséquent utilisé en laboratoire en très faible quantité. On le retrouve dans l'environnement suite à la combustion incomplète de combustibles fossiles dans lesquels il est présent naturellement. Sa présence dans la nature est également anthropique : raffinage du pétrole, utilisation du goudron, du kérosène ou du charbon, revêtement routier, échappement de moteurs thermiques, carburants, huiles de moteurs... Le benzo(a)pyrène est classé comme substance prioritaire dangereuse par la DCE (groupe des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et sa norme de qualité environnementale est 1,7.10⁻⁴ ppb. La **Figure 8** et le **Tableau 8** présentent le spectre de transmission du benzo(a)pyrène, on constate que plusieurs QCL permettraient de détecter la molécule : RT-CW-FP-x-1608, RT-CW-FP-x-1280, RT-CW-FP-x-1222 et RT-CW-FP-x-1180.

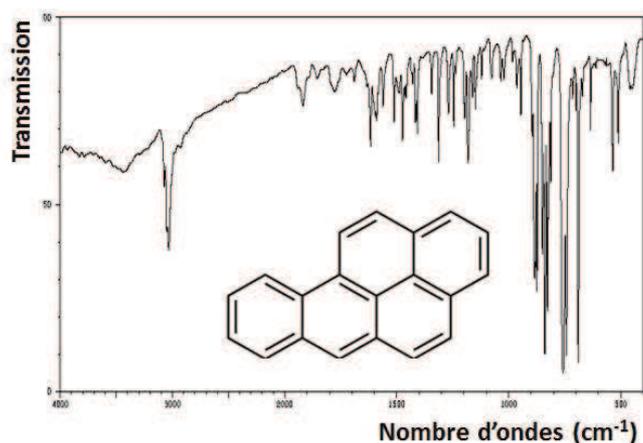


Figure 8 : Spectre IR du benzo(a)pyrène

Tableau 8 : Attributions des pics caractéristiques du benzo(a)pyrène et correspondance avec les domaines d'émission des QCL Fabry-Pérot

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	Laser correspondant
3073 - 3032	élongations =C-H	-
1590	élongations C=C	RT-CW-FP-x-1608
1512, 1474, 1409	élongations C=C	-
1313	déformations =C-H dans le plan	-
1271	déformations =C-H dans le plan	RT-CW-FP-x-1280
1245	déformations =C-H dans le plan	RT-CW-FP-x-1222
1182	déformations =C-H dans le plan	RT-CW-FP-x-1180
946-860, 839-813, 767-742, 700-690	déformation =C-H hors du plan	-