



HAL
open science

Conception, fabrication et caractérisation de composants photoniques innovants appliqués à la détection de gaz

Geoffrey Maulion

► To cite this version:

Geoffrey Maulion. Conception, fabrication et caractérisation de composants photoniques innovants appliqués à la détection de gaz. Optique / photonique. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONT063 . tel-01597930

HAL Id: tel-01597930

<https://theses.hal.science/tel-01597930>

Submitted on 29 Sep 2017

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **UNIVERSITE MONTPELLIER**

Préparée au sein de l'école doctorale Information
Structures Systèmes

Et de l'unité de recherche mixte 5214

Spécialité : **Electronique**

Présentée par Mr Geoffrey MAULION

**Conception, fabrication et caractérisation
de composants photoniques innovants
appliqués à la détection de gaz.**

Soutenue le 16/12/2015 devant le jury composé de

Mr Judikaël Le ROUZO, MCF, IM2NP

Examineur

Mr Jean-Emmanuel BROQUIN, Pr., Grenoble-INP

Rapporteur

Mr Marc DOUAY, Pr., PHLAM

Rapporteur

Mr Philippe SIGNORET, Pr., IES

Directeur de thèse

Mr Raphaël Kribich, MCF, IES

Co-directeur de thèse



Résumé : La détection de gaz suscite depuis une dizaine d'années, un intérêt grandissant voir galloping, cela pour diverses raisons : environnementales, de santé publique, de sécurité (Hommes et infrastructures), etc... Ce dynamisme a pour conséquence un besoin de renouvellement et de perfectionnement des moyens de détection, qui croît à mesure que les normes existantes et les secteurs d'application respectivement, se complexifient et se diversifient. Une telle frénésie, entraîne naturellement l'augmentation du nombre de projets de recherche sur cette thématique : le projet ANR PEPS, débuté en 2010, est l'un d'entre-eux. Acronyme de « Pellet Photonic Sensor », il vise à démontrer la faisabilité d'une plateforme de détection photonique multigaz exploitant l'effet thermo-optique, grâce à la combinaison de deux éléments centraux : des nanopoudres catalytiques sélectives aux gaz visés (dihydrogène ou monoxyde de carbone) et un composant photonique planaire très sensible aux variations d'indice de réfraction. Ce manuscrit est principalement consacré à la conception (sélection et optimisation) du composant photonique.

Mots clés : capteurs de gaz, dihydrogène, monoxyde de carbone, nanopoudres catalytiques, effet thermo-optique, pellistor réfractométrique, matériaux organo-minéraux, verres chalcogénures, SOI, optique guidée planaire, guides enterrés symétriques, guides rib, simulations thermo-optiques, interféromètres multimodes.

Summary : For about a decade, gas detection has known a tremendous interest, due to several reasons : environmental issues, public health, people and building safety, etc... This trend, triggered a spectacular and sustainable need of gas detection means improvement and development, which has grown with both standards sophistication and scope extension. As a matter of fact, the number of research projects related to this particular topic increased : PEPS ANR project, begun in 2010, is one of them. This research project, which is the acronym of « Pellet Photonic Sensor », aims at developing a photonic multigas detection system based on thermo-optical effect, thanks to the combination of on one hand, catalytic nanopowders which react selectively with the target gas (hydrogen or carbon monoxide) and on the other hand, an high sensitive to refractive index variations planar photonic component. This thesis manuscript mostly treats of the photonic component design (choice and optimization).

Keywords : gas sensors, hydrogen, carbon monoxide, catalytic nanopowders, thermo-optical effect, refractometric pellistor, organo-mineral materials, chalcogenide glasses, SOI, planar guided optics, buried symmetrical waveguides, rib waveguides, thermo-optical simulations, multimode interferometers.

Table des matières

Publications de l'auteur	1
I Contexte et état de l'art	3
1 Analyse du marché mondial des capteurs	5
2 Analyse du marché mondial des capteurs de gaz	7
2.1 Le marché des capteurs de gaz en quelques chiffres	7
2.2 Principaux domaines d'application et motivations	9
2.3 Technologies disponibles et propriétés recherchées	20
3 Le Projet PEPS	21
3.1 Introduction	21
3.2 Le monoxyde de carbone	21
3.3 Le dihydrogène	42
3.4 Le capteur PEPS	58
4 Projet collaboratif avec l'ICGM	72
4.1 Introduction	72
4.2 Présentation du projet	73
4.3 Rôle de l'IES	73
5 Conclusion	73
II Introduction au guidage optique	75
1 Introduction	77
2 Principes optiques	77
2.1 Réflexion totale	77
2.2 Phénomène d'interférence	81
2.3 Conclusion	82
3 Etude des modes guidés	82
3.1 Description générale et nature des modes	82
3.2 Guide planaire à saut d'indice	84
4 Conclusion	106
III Conception de guides d'onde monomodes	107
1 Système de matériaux KLOE	109
1.1 Introduction	109
1.2 Conception de guides monomodes symétriques enterrés	109
2 Système de matériaux silicium sur silice	123
2.1 Introduction	123
2.2 Conception de guides monomodes	123
2.3 Fabrication	125

TABLE DES MATIÈRES

3	Système de matériaux chalcogénures	133
3.1	Conception de guides monomodes	133
3.2	Fabrication et caractérisation optique	134
3.3	Conclusion	136
4	Conclusion	137
IV	Interféromètres multimodes	139
1	Introduction	141
2	Description du composant	142
2.1	Architecture du composant	142
2.2	Modélisation 3D	142
2.3	Modélisation 2D	144
3	Fonction de détection	146
3.1	Introduction	146
3.2	Expression de la sensibilité thermique	147
4	Système de matériaux KLOE	150
4.1	Optimisation de la largeur W	150
4.2	Optimisation de la géométrie du guide d'injection	159
4.3	Réalisation technologique	162
5	Conclusion et perspectives	164
	Conclusion générale	165
	Table des figures	167
	Bibliographie	174

Chapitre I

Contexte et état de l'art

CE chapitre regroupe toutes les informations nécessaires à la compréhension globale du projet ANR PEPS. Il décrit notamment la mission confiée à l'IES dans le cadre de ce projet, soit : la sélection et l'optimisation du composant photonique planaire intervenant dans ce dispositif de détection innovant. Cette présentation s'achève par le développement de la démarche de sélection de celui-ci et abouti ainsi, au choix de l'architecture photonique qui, selon les critères pris en compte, semble être la plus adaptée. Enfin, il expose un autre volet de ces travaux de thèse qui consiste en l'apport d'un soutien théorique à l'équipe « Chalcogénures et Verres » de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) pour la conception de composants photoniques réalisés à partir de matériaux chalcogénures, au travers d'une collaboration.

1 Analyse du marché mondial des capteurs

Selon une étude réalisée par Intechno Consulting en 2013 [1], le marché civil mondial des capteurs serait passé de 81.6 milliards de dollars en 2006 à 119.4 milliards en 2011 et pourrait atteindre 184.1 milliards en 2016. En terme de croissance annuelle, ceci correspondrait à environ 8% en 2006 et 9% entre 2011 et 2016. Cette croissance, loin d'être homogène selon les régions du globe, est pourtant positive dans toutes les régions sondées soient 80 pays, avec pour figures de proue les trois pôles technologiques mondiaux que sont l'Amérique du nord, l'Europe de l'ouest et l'Asie [Figure I.1]. Ce triptique hégémonique serait conservé en 2016 [Figure I.2].

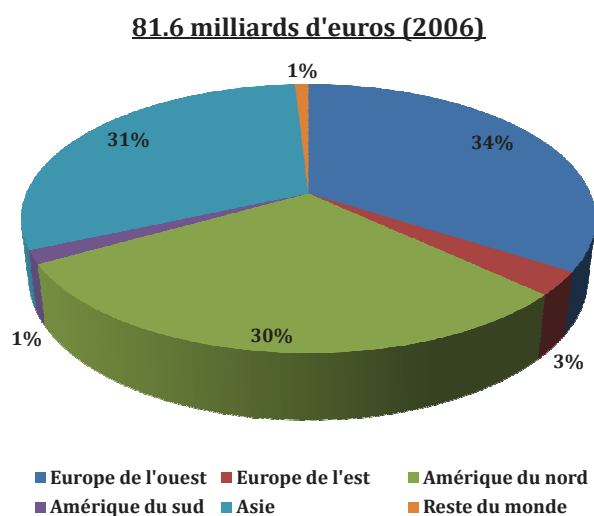


FIGURE I.1 – Analyse du marché civil mondial des capteurs en 2006 : répartition par région.

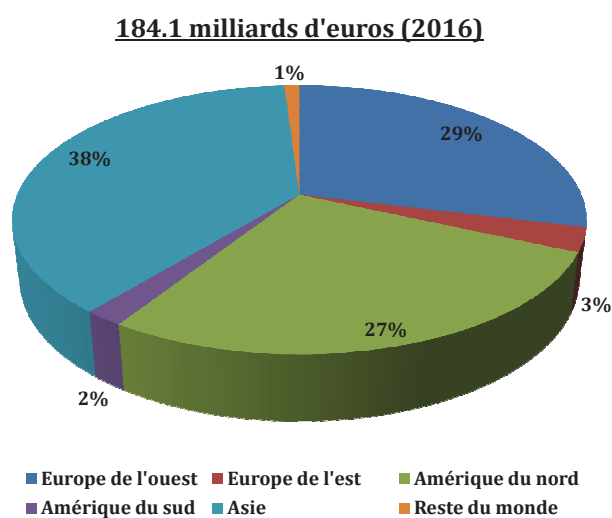


FIGURE I.2 – Analyse prévisionnelle du marché civil mondial des capteurs pour l'année 2016 : répartition par région.

Si en 2006 peu de domaines d'application se détachaient réellement, la [Figure I.3] montre une tendance bien différente pour l'année 2016, avec trois secteurs qui s'envolent littéralement : le secteur des transports (voiture, avion, bateau), le secteur du bâtiment et enfin celui des technologies de communication (smartphone, ordinateur, tablette etc...) où les capteurs sont principalement liés à la sécurisation des données et à l'acquisition d'images. Au travers de ces trois secteurs d'exploitation dominants, ce sont les moteurs sociétaux responsables de cet essor qui sont traduits à savoir : la volonté d'une maîtrise totale des risques dans tous les domaines pour tendre vers le « risque zéro » entraînant ainsi une évolution perpétuelle et générale des normes de sécurité, la prise de conscience du problème environnemental (impact de l'activité humaine sur son environnement) provoquant elle aussi l'apparition de normes toujours plus drastiques ; enfin la boulimie d'images et de données conséquence de l'inexorable développement des moyens de communication ainsi que de l'explosion des réseaux sociaux.

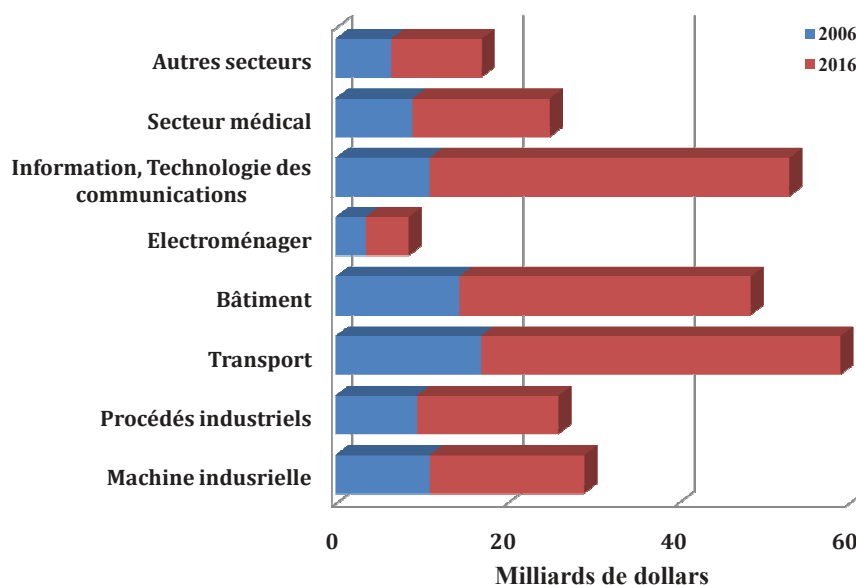


FIGURE I.3 – Analyse et prévisions du marché civil mondial des capteurs de 2006 à 2016 : répartition par domaine d'application.

Sur l'ensemble des 49 types de capteurs étudiés, la part de la demande que représente chacun confirme les motivations pressenties lors de l'analyse précédente des domaines d'exploitation. En effet, sur les 119.4 milliards d'euros que représentaient le marché des capteurs en 2011, 32.9% mesuraient des propriétés mécaniques, 8.5% des conditions de température, 2.1% des propriétés optiques, 2.7% des propriétés électriques, 19.2% concernaient l'acquisition d'images et les caméras de tous types. Enfin, les capteurs mesurant des propriétés chimiques ou biologiques représentaient à eux seuls 10.9%. Toutefois, quelque soit leur fonction ou leur domaine d'appli-

tion, ces capteurs ont des orientations de développement technologique communes : amélioration de la robustesse, de la fiabilité, de la sensibilité, de la portabilité, de la compacité, mise de l'accent sur l'autonomie énergétique et sur la communication sans fil.

C'est dans cette dynamique favorable que s'inscrit le marché des capteurs de gaz.

2 Analyse du marché mondial des capteurs de gaz

2.1 Le marché des capteurs de gaz en quelques chiffres

Selon une étude rendue par Frost and Sullivan en 2013 [2], le marché mondial de la détection de gaz (capteurs, détecteurs et analyseurs confondus) aurait dépassé 2 milliards de dollars en 2013 et pourrait atteindre la barre des 3 milliards en 2018 ; soit un taux de croissance annuel de 4.3% sur cette période. Une étude antérieure de ce même organisme ayant établi la répartition suivante [Figure I.4] entre les capteurs, les détecteurs et les analyseurs [3].

Instruments de détection	Marché en 2005 (M\$)	Marché en 2012 (M\$)	Croissance annuelle (%)
Capteurs	48,5	80,6	7,5
Détecteurs	680	947,3	4,9
Analyseurs	352	476	4,4

FIGURE I.4 – Analyse et prévisions du marché mondial des capteurs de gaz entre 2005 et 2012 : répartition par type de détection.

Ces chiffres, confirmés par une nouvelle étude publiée par Transparency Market Research [4] qui fait état d'un taux de croissance annuel légèrement plus élevé (5.7%) mais d'une valeur globale substantiellement plus faible en 2018 (2.32 milliards), sont complétés par la répartition géographique de ce marché. A l'instar du préambule précédent concernant le marché mondial de la détection, les poids lourds de la détection de gaz sont l'Europe et les Etats Unis avec chacun 30% du marché mondial. Cependant, en terme de dynamisme c'est la région Asie-Pacifique qui s'impose avec un taux de croissance annuel de 6.9% entre 2012 et 2018 ; d'où une éventuelle prochaine passation de pouvoir entre ces trois géants.

Les acteurs et artisans majeurs de ce dynamisme sont d'une part des industriels d'envergure internationale, dont les investissements en recherche et développement ainsi que les ventes totales sont à la mesure de ce marché [Figure I.5] ; et d'autre part, bien qu'il ne faille pas les opposer, des laboratoires de recherche nationaux et internationaux de renom comme par exemple :

- le LETI (Grenoble),
- le LAAS (Toulouse),
- le LIRMM (Montpellier),

Entreprise	Pays	Investissement R&D (£M)	Ventes totales (£M)
Honeywell	Etats Unis	477,63	13300
Tyco International	Suisse	408,36	20400
Invensy	Grande Bretagne	124	3000
Drägerwerk	Allemagne	73,51	1000
Hamamatsu Photonics	Japon	44,58	200
Spectris Group	Grande Bretagne	34,9	612
FLIR systems	Etats Unis	23,85	250
Kidde	Etats Unis	17	1000
Halma	Grande Bretagne	11,7	300
e2v technologies	Grande Bretagne	5,42	100

FIGURE I.5 – Ventes totales et investissement en recherche et développement d'une sélection de grands industriels du secteur de la détection de gaz en 2005 [5].

- le LPMIA (Nancy),
- le Naval Research Laboratory (Etats Unis),
- le Figaro Sensors (Japon),
- le Laboratory for Gas Sensors (Allemagne)...

soutenus par des organismes publics sous forme de financement de projet. Citons pour illustrer ceci, le projet européen MINIGAS [6] financé en 2009 à hauteur de 1.85 millions d'euros dans le cadre du septième Programme Cadre de Recherche et Développement (PCRD [7])¹ ; ou encore la myriade de projets financés par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) entre 2005 et 2012 au niveau national sur cette thématique [9] :

- NANOBIOFORME (2005),
- NANOBIOSENSOR (2005),
- NANOSENSOFIN (2007),
- CAMIGAZ (2010),
- COCASE (2011),
- OSPEGAZ (2011),
- PEPS (2011),
- MUSTARD (2012),

1. Lors de la rédaction de ce manuscrit la liste des projets subventionnés dans le cadre du programme européen Horizon 2020 (prolongement du septième PCRD [8]) était encore inconnue ; mais il ne fait aucun doute que cette thématique sera très largement représentée.

— MIDAS (2012) ...

Enfin, la [Figure I.6] qui représente l'évolution du nombre d'articles scientifiques répondant à la requête "gas sensor" sur la base de données science direct [10] constitue une ultime preuve du dynamisme mondial de cette thématique au niveau académique. En effet, depuis 1994 ce chiffre a été quadruplé passant ainsi d'environ 4000 articles à un peu moins de 17000.

Grâce à des données clés et diversifiées, se voulant représentatives des différents

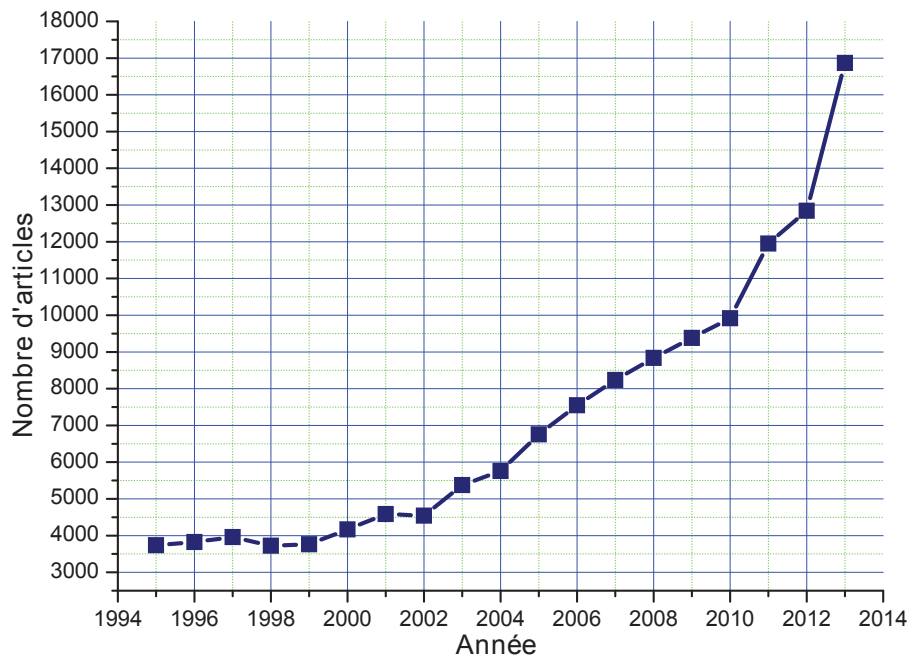


FIGURE I.6 – Evolution du nombre d'articles scientifiques répondant à la requête "gas sensor" sur la base de données science direct, entre 1995 et 2013.

aspects de ce marché, nous avons montré ici l'ampleur financière et intellectuelle de celui-ci, en mettant l'accent sur l'incroyable essor qu'il est en train de subir et sur son très fort potentiel innovant. Une première explication de la conjugaison de ces deux caractéristiques est l'extrême diversité des domaines d'application des capteurs de gaz qui de manière métaphorique peut être comparée à un gigantesque arbre dont le système racinaire se déploie inexorablement appelant ainsi à une innovation quasi-infinie. Dans la partie suivante pour rendre compte de cette richesse applicative nous dresserons un panorama des différents secteurs d'application des capteurs de gaz.

2.2 Principaux domaines d'application et motivations

Dans cette section, dont la subdivision est largement inspirée de l'étude publiée par MNT Network en 2006 [11], nous nous proposons de lister les principaux domaines d'application des capteurs de gaz, en les accompagnant d'exemples concrets et des principaux gaz cibles associés.

2.2.1 Détection d'incendie

Le marché mondial des détecteurs d'incendie était estimé à 3.5 milliards de dollars en 2003², avec une répartition géographique analogue à celles des capteurs et des capteurs de gaz, soit respectivement : 38% et 28% pour les marchés américain (Etats Unis) et européen. Cependant, contrairement à ce que l'on pourrait imaginer, les capteurs de gaz sont très largement minoritaires dans ce domaine dominé par les détecteurs de fumé (détecteurs par ionisation [13], détecteurs photo-électriques [14], détecteurs par aspiration [15]) et de chaleur [13]. Parmi eux, les plus répandus sont les détecteurs de monoxyde de carbone (CO) qui, quelque soit l'installation, sont toujours utilisés de manière couplée avec un des deux dispositifs précédemment cités ; afin de répondre aux normes de sécurité en vigueur et aussi de limiter le nombre de fausses alertes (propriété cruciale notamment dans le cadre industriel où tout arrêt d'activité équivaut à une perte de rentabilité).

De manière générale, ces systèmes couplés sont efficaces en terme de stade de détection de l'incendie et permettent ainsi de répondre aux exigences premières de ce secteur, à savoir : limiter l'ampleur des pertes humaines ainsi que celle des dégâts environnementaux et infrastructureux (propagation de l'incendie) grâce à une évacuation et une intervention rapide. Néanmoins, ces systèmes souffrent actuellement de leur incapacité à détecter des incendies à des stades très peu avancés ; ce qui constitue l'un des récents enjeux de ce secteur. Ce nouvel enjeu provient en grande partie de la volonté des industriels de limiter au maximum les dégâts causés à l'appareil de production (chaîne de production, stocks, etc...) dans le soucis d'une part d'alléger le coût matériel des réparations et d'autre part d'amenuiser le délai de reprise de l'activité. L'une des solutions technologiques envisagées pour répondre à ce besoin de détection des incendies à des stades de plus en plus précoces, est de concevoir des détecteurs ciblant des gaz qui, contrairement au monoxyde de carbone, apparaissent très tôt et en quantité détectable dans le processus de combustion. Les principaux gaz répondant à ces critères sont : le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), l'éthylène (C_2H_4), l'acétylène (C_2H_2), formaldéhyde (CH_2O), l'acide formique (CH_2O_2), l'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), des substances aromatiques et des espèces inorganiques : oxydes d'azote (NO_x), oxydes de soufre (SO_x), acide chlorhydrique (HCl), dichlore (Cl_2).

En conclusion, c'est un glissement progressif de la protection de l'individu vers la préservation des infrastructures de production dans un soucis de rentabilité, qui est à l'origine de la diversification et du renouvellement technologique, tourné vers les capteurs de gaz, des moyens de détection dans ce secteur d'application.

2.2.2 Secteur automobile :

Les capteurs utilisés dans le secteur automobile peuvent être classés en deux grandes catégories, ayant pour point commun de cibler systématiquement un gaz entrant dans la composition des gaz d'échappement.

2. Nous n'avons pas été en mesure de trouver de chiffre plus récent, compte tenu du caractère payant de toutes ces études de marché. La seule donnée récente (mais moins pertinente) que nous pouvons fournir, concerne le marché des systèmes de protection contre les incendies (alarmes, détecteurs, logiciels de modélisation, systèmes de contrôle, etc...), qui représentait 34.74 milliards de dollars en 2013 [12].

La première est relative au contrôle de la qualité de l'air dans l'habitacle et a donc pour fonction de garantir le confort ainsi que la sécurité des occupants vis-à-vis de gaz potentiellement dangereux et/ou incommodants rejetés par le véhicule. De plus, elle s'inscrit dans la bataille des options que se livrent les constructeurs automobiles et à ce titre représente incontestablement un enjeu marketing de premier plan. Dans la liste de ces gaz on trouve notamment des composés notoirement toxiques ou cancérigènes comme : le monoxyde de carbone (CO), les composés organiques volatils (COVs), les chlorocarbones (CCs), les chlorofluorocarbones (CFCs) et le benzène (C₆H₆). A celle-ci, s'ajoute les oxydes d'azote (NO_x) (principalement le monoxyde (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂)) et les gaz nauséabonds dont la détection suscite un intérêt récent et grandissant pour ce type d'application. Usuellement, ces capteurs de gaz se trouvent au coeur de systèmes d'air conditionné intelligents dont la commande de déclenchement est asservie sur les concentrations seuils de ces gaz de sorte que ; lorsque le capteur détecte une concentration trop élevée d'un des gaz cibles dans l'habitacle l'air y soit automatiquement renouvelé [16].

La seconde catégorie regroupe des capteurs de gaz qui permettent d'optimiser le fonctionnement de certains organes du véhicule via une mesure de la composition des gaz d'échappement. Le principal organe a bénéficié de ceci est le moteur ; où dans la majorité des cas les capteurs sont utilisés par les motoristes bien en amont de la commercialisation lors des cycles de développement pour que celui-ci ait des performances optimales (consommation, validation des normes environnementales, etc ...). Par conséquent, ces capteurs n'équipent donc pas à terme les véhicules. Dans ce cas précis les gaz pertinents sont : le dioxygène (O₂), le dioxyde de carbone (CO₂), le monoxyde de carbone (CO) et les oxydes d'azote (NO_x), car ils fournissent des informations précieuses sur le rendement de combustion du moteur. Pourtant, un de ces gaz fait exception : le dioxygène. En effet, il existe des capteurs de dioxygène embarqués (sonde lambda [17]) dont les données sont utilisées par le calculateur du moteur afin d'optimiser en temps réel le mélange air/carburant injecté dans la chambre de combustion. Enfin, depuis peu, on trouve des capteurs d'ammoniac (NH₃) dans les lignes d'échappement des poids lourds (camions, bus, bennes à ordures, etc...) et des voitures diesel [18]. Ces capteurs servent à optimiser la réaction de réduction catalytique des gaz d'échappement par l'ammoniac. Basiquement, ce processus (Bluetec [19]) consiste à injecter de l'ammoniac ou de l'urée (Adblue [20]) dans la ligne d'échappement afin de transformer les gaz présents, principalement les oxydes d'azote (NO_x) en azote et vapeur d'eau ; composés non polluants et inoffensifs pour l'environnement. Le capteur d'ammoniac sert alors à optimiser le débit de solution injectée via une boucle de retour vers les injecteurs.

Dans ce secteur, et ce n'est pas une surprise, qu'il s'agisse de problématiques environnementales, sanitaires ou technologiques, le besoin de capteurs de gaz est toujours étroitement lié aux rejets des véhicules. L'une des évolutions probables de la demande dans ce domaine, portera sans doute principalement sur la première catégorie de capteurs, avec la diversification des gaz ciblés, sous l'impulsion de nouvelles études sanitaires révélant l'impact réel d'espèces jusqu'alors négligées faute de données et de recul scientifique.

2.2.3 Hygiène et Sécurité Industrielle

Dans cette vaste branche applicative, les systèmes de détection de gaz ont pour objectif d'alerter le personnel de possibles risques sanitaires et/ou de sécurité liés à des fuites, pour eux-mêmes et/ou pour leur poste de travail. Les trois principales catégories de gaz ciblés sont : les gaz inflammables/explosifs, les gaz toxiques, le dioxygène et les gaz asphyxiants.

2.2.3.a Les gaz inflammables/explosifs

Les gaz inflammables/explosifs sont caractérisés par trois paramètres :

- leur seuil d'inflammabilité/d'explosivité (LEL/LFL³),
- leur limite d'inflammabilité/d'explosivité (UFL/UEL⁴),
- leur plage d'inflammabilité/d'explosivité (FR/ER⁵).

Les deux premiers correspondent aux concentrations (exprimées en %) respectivement, à partir et au dessous desquelles la moindre étincelle (relativement à l'énergie minimale d'inflammabilité/d'explosivité de chacun) déclenche l'inflammation ou l'explosion du gaz concerné. Le troisième paramètre est la gamme de concentration où ces phénomènes peuvent se produire. La [Figure I.7] dresse un rapide inventaire des gaz courants potentiellement dangereux ; les gaz les plus sensibles combinant un faible seuil et une forte gamme d'inflammabilité/d'explosivité. Ce tableau révèle

Espèce gazeuse	LFL/LEL (%)	UFL/UEL (%)	FR/ER (%)
Acide acétique	4	19.9	15.9
Acétone	2.6	12.8	10.2
Benzene	1.35	6.65	5.3
n-Butane	1.86	8.41	6.55
iso-Butane	1.8	8.44	6.64
Cyclobutane	1.8	11.1	9.3
Cyclohexane	1.3	8	6.7
Dihydrogène	4	75	71
Ethane	3	12.4	9.4
Heptane	1	6.7	5.7
Hexane	1.1	7.5	6.4
Méthane	5	15	10
Monoxyde de carbone	12.5	74.2	61.7
n-Octane	1	7	6
iso-Octane	0.79	5.94	5.15
Propane	2.1	10.1	8
Propylène	2	11	9
Sulfure d'hydrogène	4.3	46	41.7

FIGURE I.7 – Paramètres de dangerosité des principaux gaz inflammables/explosifs [21].

3. Lower Flammability Limit/Lower Explosivity Limit. Nous avons choisi de ne pas traduire ces acronymes dans la mesure où dans l'intégralité des documents consultés traitant de ces notions, et ceci quelque soit la langue employée, ils sont toujours utilisés tels quels. Une traduction s'avérerait alors vaine.

4. Upper Flammability Limit/Upper Explosivity Limit. Idem.

5. Flammability Range/Explosivity Range. Idem.

que la plupart des gaz présentant ce type de propriétés sont des alcanes ; leur utilisation en tant que vecteur énergétique : octane et décane (pétrole), méthane (gaz naturel) étant consécutive à ceci. Cette nature inflammable/explosive, est à l'origine de nombreux accidents graves, que ce soit dans la sphère domestique⁶, l'exploitation/l'acheminement pétrolier, les sites de production de gaz ou encore les mines [22]. Le bilan humain et matériel de ceux-ci, constitue un véritable plaidoyer pour une utilisation normalisée de capteurs d'alcanes dans ces secteurs. Enfin, il met en relief un gaz particulièrement dangereux sous ces aspects : le dihydrogène. Ce gaz en sa qualité de gaz cible du projet PEPS, a une partie qui lui est entièrement consacrée [Partie 3.3] et ainsi ne fera l'objet d'aucun développement ici.

2.2.3.b Les gaz toxiques

Historiquement, les ouvriers ont été protégés des dangers des expositions à des gaz toxiques à court terme, négligeant l'impact à long terme ; majoritairement à cause d'un recul scientifique insuffisant. Cette stratégie de protection, associée à l'histoire de l'activité industrielle a favorisé la détection de certains gaz : les gaz issus de la combustion (CO , NO , NO_2 , SO_2), de l'incinération (H_2S , NH_3 , HCl) et de la fermentation (H_2S , NH_3). L'accès aux soins pour tous, le progrès médical et l'accumulation de données scientifiques sont autant de raisons qui ont permis, permettent et permettront une mutation de cette stratégie de protection du court terme vers le long terme, entraînant l'apparition de nouveaux gaz cibles inoffensifs à court terme mais dangereux à plus longue échéance ainsi que l'abaissement des seuils d'exposition autorisés de gaz cibles « historiques » dont seuls étaient connus les effets à court terme. Une illustration concrète de ce mécanisme est la rapide augmentation des détecteurs de COVs présentant un danger à long terme [23] ainsi que l'abaissement des seuils autorisés de SO_2 et de NO_x pouvant, même à faible dose, engendrer de l'asthme sur le long terme [24].

2.2.3.c Le dioxygène et les gaz asphyxiants

Le dioxygène est le gaz le plus important pour l'Homme, notre corps ayant besoin d'un niveau compris entre 19% et 23% de celui-ci. A titre indicatif, la concentration de dioxygène dans l'air sec est normalement de 20.9%. Le danger permanent lié à un niveau insuffisant de dioxygène dans des espaces confinés impliquerait que tous les personnels travaillant dans ces conditions portent des détecteurs qui suivent la concentration de ce gaz, soit une demande gigantesque. Ainsi, tandis que les détecteurs de gaz inflammables/explosifs ou toxiques donnent la plupart du temps une concentration nulle, les détecteurs de dioxygène doivent continuellement évaluer cette concentration avec fiabilité dans des conditions de température pouvant aller de -30°C à 50°C , dans des applications où la température, l'humidité, la pression etc... varie souvent. Voici le défi que doivent relever les fabricants pour pouvoir faire face à cette demande [11].

Pour finir, la détection de gaz asphyxiants constitue l'ultime enjeu de ce secteur. Regroupés avec le dioxygène car ils entraînent une dilution de celui-ci, les principaux gaz entrant dans cette catégorie sont le dioxyde de carbone (CO_2), le diazote (N_2) et l'hélium (He).

6. Surtout le méthane à cause de sa forte concentration dans le gaz de ville.

2.2.4 Contrôle de procédés industriels

L'essor industriel qu'a connu notre société depuis le début du xx^e siècle a engendré pléthore de procédés industriels dont le suivi et le contrôle ont rendu indispensable l'utilisation de capteurs de toutes sortes. Les capteurs de gaz ne font pas figures d'exception. Face à cette diversité, il apparaît alors très difficile d'établir une liste exhaustive décrivant chacun d'entre-eux associé à son gaz cible. De plus l'intérêt pour le lecteur d'un tel exercice reste discutable. Pour cette raison nous avons choisi de présenter uniquement trois applications de suivi de procédés, qui de par leur atypisme reflètent parfaitement l'idée d'un secteur d'application aux multiples facettes défendue dans le [Paragraphe 2.1].

2.2.4.a Les procédés agroalimentaires

Dans ce secteur particulièrement demandeur, les capteurs de gaz interviennent dans la quasi-totalité des étapes de la chaîne industrielle : la production, le conditionnement, le transport et le stockage ; où ils remplissent des fonctions variées [25]. Concernant la production et le conditionnement l'objectif premier de ces dispositifs est de déceler la présence de gaz contaminants où de gaz caractéristiques de la présence de micro-organismes indésirables (bactéries). L'analyse de la composition des atmosphères protectrices et la détection des fuites des emballages sont deux autres rôles spécifiques au conditionnement. Dans des applications particulières de maturation ou de fermentation, ils servent également à identifier le degré d'avancement de ces processus via le suivi de la concentration d'un gaz particulier ; le vin étant le meilleur exemple avec la mesure des vapeurs d'alcool. Pour le stockage et le transport, leur tâche est centrée sur du contrôle qualité ou en d'autres termes sur l'évaluation de la fraîcheur des produits [26], [27]. Citons par exemple la mesure des amines volatiles pour la fraîcheur du poisson [28] ou de l'éthylène caractéristique de la pourriture des fruits et légumes [29].

Bien que débordant de potentiel et regorgeant d'applications relatives au suivi des procédés, le développement de ce secteur est très lent dans la mesure où la mise en place de solutions répondant de manière efficace à ces besoins est entièrement dépendante de la connaissance détaillée des liens qui existent entre les différents phénomènes et la nature précise des mélanges gazeux associés. L'épanouissement de ce secteur ne se fera donc qu'au prix d'un colossal travail de recherche en amont pour identifier ces liens.

2.2.4.b Les bioréacteurs

Les bioréacteurs peuvent être divisés en deux groupes : les bioréacteurs fermés et les bioréacteurs ouverts.

Les bioéacteurs fermés sont des incubateurs fermés où sont cultivés des micro-organismes, briques de base du développement de produits pharmaceutiques, de la culture d'organes, de tissus comme la peau via la croissance et la division des cellules souches. Cette avancée scientifique majeure que constitue la découverte de ces cellules et les possibilités qu'elles offrent ne sont pas étrangères à la récente explosion de la demande de bioréacteurs fermés dans l'industrie pharmaceutique. Leur culture est un processus très lent s'étalant sur plusieurs semaines, dont le succès passe par un contrôle rigoureux de l'atmosphère dans laquelle elle a lieu [30]. Pour éviter la

perte de ces cultures, qui s'avère alors préjudiciable tant par la perte financière qu'elle représente que par la perte temporelle, il est alors crucial de contrôler cette atmosphère au moyen de capteurs de gaz. Les gaz ciblés dans cette application particulière sont actuellement [30] : le dioxygène (O_2) [31], l'ammoniaque (NH_3) et le dioxyde de carbone (CO_2). Cependant ces gaz ne seraient pas les seuls à intervenir dans le métabolisme de ces cellules, d'autres gaz comme le méthane (CH_4), le dihydrogène (H_2), et l'acétate sous forme volatile y joueraient un rôle prépondérant et constitueraient ainsi un des axes de développement prioritaires des capteurs de gaz pour cette application [11].

Les bioréacteurs ouverts sont quant à eux des incubateurs à l'air libre dans lesquels des micro-organismes de différents types sont utilisés pour réaliser un procédé particulier. L'exemple que nous avons choisi est celui des décharges. L'augmentation de la population mondiale, la généralisation du modèle consumériste occidental ont entraîné une augmentation préoccupante du volume des déchets. En réaction à ce phénomène alarmant, les gouvernements relayés au niveau local par leurs administrations, ont mis en place une stratégie véritable et pérenne de gestion, recyclage et traitement des déchets. Une des conséquences directes de cette politique est la transformation de décharges à ciel ouvert en véritables bioréacteurs par l'introduction de micro-organismes qui accélèrent la dégradation des déchets solides et biosolides. Pour évaluer l'efficacité de ces processus biologiques et suivre leur évolution, des capteurs de gaz sont indispensables ; les gaz ciblés étant : le méthane (CH_4), le dihydrogène (H_2), certains alcanes lourds et les COVs [32].

Comme annoncé dans le préambule, ces trois exemples ont été choisis pour leur « exotisme » afin de montrer l'étendue des possibilités qu'offre la détection de gaz. Néanmoins, un œil averti y verra également l'empreinte d'une thématique émergente forte : l'identification et la caractérisation de processus biologiques grâce à la détection de gaz. Celle-ci sera de nouveau abordée dans la section diagnostic médical [Paragraphe 2.2.7].

2.2.5 Qualité de l'air

2.2.5.a Les BTEX

Les BTEX, acronyme de Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène sont des composés mono-aromatiques et polyaromatiques hydrocarbonés, rejetés principalement par les industriels du secteur pétrolier lors d'activité de transport et d'exploitation. Ces composés aux degrés de toxicité très hétérogènes sont ciblés à cause de leurs propriétés cancérigènes ; la priorité portant sur le benzène dont le seuil de toxicité est de l'ordre du ppm contre quelques centaines pour les autres [33].

Il existe de nombreuses techniques de détection de ces espèces : IMS (Ion Mobility Spectrometry) [34], DMS (Differential Mobility Spectrometry), FAIMS (Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry)⁷, GC (Gas Chromatography)/MS (Mass spectrometry) [35], spectroscopie infrarouge/ultraviolet ; pourtant aucune d'entre-elles ne parvient à s'imposer dans ce marché, souffrant de leur manque de sélectivité. Ainsi, l'enjeu de ce marché, est de développer une technique de détection qui sera capable de discriminer chaque BTEX dans une matrice gazeuse qui en contiendra plusieurs ; le benzène restant la cible prioritaire [11].

7. DMS et FAIMS sont des dérivées de L'IMS.

2.2.5.b Qualité de l'air intérieur

Le contrôle de la qualité de l'air intérieur concerne principalement deux types d'environnement : les locaux professionnels d'une part constitués essentiellement de bureaux, et d'autre part, les locaux d'habitation (maison individuelle, appartement, etc...). Toutefois, bien que la différence de fonction de ces locaux soit clairement marquée, la motivation pour mettre en place de tels systèmes à l'intérieur de ceux-ci est commune. Elle repose en grande partie sur l'inquiétude que nourrissent les utilisateurs (personnel ou particulier) quant à l'impact sur leur santé, que ce soit à long ou à court terme, des gaz qu'ils respirent quotidiennement. Ajoutons, pour les locaux à usage professionnel, que si officiellement ces systèmes contribuent au bien-être des salariés ils constituent officieusement la garantie pour l'employeur d'éviter dans l'oeuf d'éventuelles procédures judiciaires entamées à son encontre pour maladie professionnelle liée à l'exposition à un gaz potentiellement nocif [11].

Comme souligné précédemment, la nature des activités exercées dans ces deux types de locaux est bien différente ; ainsi les gaz ciblés sont eux aussi différents. Pour les locaux professionnels, les gaz cibles sont : l'ozone (O_3) généré par les photocopieurs multifonction, les oxydes d'azote (NO_x) provenant des systèmes de chauffage, les vapeurs de produits d'entretien (dichlore Cl_2), les formaldéhydes émanant des matériaux neufs, le dioxyde de carbone (CO_2) et les composés organiques volatiles (COVs). Pour les habitations le monoxyde de carbone (CO) est la priorité, l'ozone (O_3) et les oxydes d'azote (NO_x) provenant de la pollution extérieure, pour leurs contributions respectives avérées dans l'asthme et les rhinites, sont des enjeux émergents.

Quelque soit le type de locaux concerné, ce secteur apparaît comme très prometteur. En effet, actuellement ces systèmes sont quasiment inexistant, d'une part dans les habitations, à cause de leur prix et de leur très faible représentation dans les circuits de distribution grand public (les capteurs de monoxyde de carbone exceptés). D'autre part pour les locaux professionnels, où ils ne se résument la plupart du temps qu'à un asservissement du système de ventilation central sur la concentration en dioxyde de carbone ; bien insuffisant au vue de la liste de gaz cibles présentée précédemment. L'état embryonnaire de ce secteur laisse alors présager d'un futur fort développement.

2.2.5.c Qualité de l'air extérieur

La philosophie de détection dans ce secteur est très différente de celle ayant cours dans le domaine de la qualité de l'air intérieur présenté ci-dessus. Là où dans ce dernier les systèmes de détection de gaz ne transmettent une information que lorsque la concentration seuil d'un gaz cible est franchie, les systèmes de détection de gaz employés dans le contrôle de la qualité de l'air extérieur mesurent cette concentration en temps réel et transmettent ces données pour qu'elles soient analysées : on parle alors de suivi environnemental. Les gaz cibles sont principalement liés à la pollution automobile [Paragraphe 2.2.2] et aux rejets industriels [Paragraphe 2.2.3].

Les utilisateurs de ce type de systèmes sont les industriels, principaux responsables des émissions polluantes dans l'atmosphère, et les agences environnementales indépendantes ou gouvernementales. Ces deux acteurs ayant des liens très étroits, dans la mesure où les normes en matière de rejets atmosphériques sont imposées

aux industriels par ces agences.

Selon la nature du gaz ces normes varient fortement, impactant directement la stratégie de détection mise en place par les industriels afin de fournir des données aux autorités attestant qu'ils respectent bien ces dernières. Pour les gaz toxiques par exemple, il s'agit que la concentration du gaz cible n'excède pas une certaine valeur à une distance fixe de la source d'émission. Ceci nécessite alors soit de déployer un réseau de capteurs sur un périmètre donné et de collecter les données, la contrainte technologique augmentant avec la superficie de la zone, soit de faire une mesure à la source et de simuler la diffusion du gaz en se basant sur des données météorologiques précises. Cette seconde solution s'impose très souvent car plus simple et moins coûteuse à mettre en place. Un autre exemple est celui de l'émission de gaz à effet de serre. Les normes environnementales sont fixées en volume total d'émission ; la connaissance de cette donnée nécessitant la mesure de deux grandeurs : le débit de la matrice gazeuse contenant le gaz cible et sa concentration dans cette dernière. La concentration est aisée à obtenir en plaçant un capteur à la source d'émission. Le débit, quant à lui est loin d'être trivial et n'est jamais mesuré directement mais déduit après des traitements délicats.

En conclusion, les industriels doivent mettre en place eux-mêmes des solutions technologiquement très hardues, pour respecter les normes fixées ; ces normes étant de plus en plus contraignantes. Citons pour illustrer ce mécanisme de complexification la directive européenne IPPC (Integrated Pollution, Prevention and Control), ensemble de normes qui ne se limite pas à fixer des concentrations seuils, mais qui oblige les industriels à justifier d'une amélioration continue de leurs émissions et donc à apporter des garanties de fiabilité de ces données [36]. Ce mécanisme ne pourra entraîner à terme que l'émergence généralisée de sociétés d'expertise au rôle ambivalent : assurer du conseil auprès des industriels afin de trouver la solution de détection la plus adaptée, contrôler la fiabilité des systèmes mis en place avec des outils de diagnostic offrant une très grande souplesse d'utilisation (simples, multi-gaz, facilement transportables), soit l'émergence d'un nouveau marché.

Les agences gouvernementales de leur côté, travaillent au déploiement d'un réseau de stations de détection (surtout en zone urbaine) leur permettant d'avoir une vision globale de la qualité de l'air sur leur territoire. Ces stations, véritables « nez » des autorités environnementales, sont des outils très précieux car elles permettent de prendre rapidement des mesures adaptées en cas d'élévation de la concentration d'un gaz cible (pic de pollution et circulation alternée par exemple), de définir l'étendue de la pollution, d'évaluer l'évolution des phénomènes, de faire des statistiques sur le long terme pour mettre au point une politique environnementale cohérente, etc... Actuellement les capteurs de gaz équipant ces stations ont des sensibilités de l'ordre du ppb et sont monogaz. Les chevaux de bataille de cette politique de déploiement, que sont le faible coût et la diversification des espèces gazeuses ciblées (vapeurs de métaux lourds (Hg), dioxine), imposeront naturellement le développement de capteurs multigaz. Enfin, une augmentation de la sensibilité (<ppb) sera souhaitable pour certains gaz [11].

2.2.6 Sécurité intérieure

Le niveau d'intérêt porté à la sécurité intérieure est très variable selon les états et les époques. L'époque que nous traversons est caractérisée par une situation

géopolitique complexe qui se nourrit d'inégalités sociales profondes, d'une répartition inégalitaire des richesses sans précédent ; terreau des formes d'extrémisme les plus diverses, qu'elles soient idéologiques ou religieuses. Cette menace, qui était encore très virtuelle au début des années 90, est peu à peu devenue une véritable épée de Damoclès pour les grands pays industrialisés de l'hémisphère nord. Les événements du 11 septembre 2001 étant le funeste aboutissement de ce long processus. Le niveau de sécurité intérieure de ces états a suivi cette évolution pour atteindre son paroxysme cette même année ; il est aujourd'hui entretenu par le traumatisme collectif causé par ces événements. Pour preuve, la sécurité intérieure est devenue après ces attentats, le premier poste de dépenses aux Etats Unis [37], donnant lieu à des investissements colossaux en recherche et développement académique et industriel dont le marché des capteurs de gaz a su profiter.

Les centres névralgiques sont les lieux publics très fréquentés, avec un intérêt particulier pour les aéroports, les gares (train ou métro). Les gaz ciblés sont naturellement liés aux explosifs, même si une part non négligeable se focalise sur les produits stupéfiants ; fléau à la fois pour les pays producteurs et les pays consommateurs à causes des ramifications avec d'autres entreprises criminelles comme le trafic d'armes, la prostitution, etc... Malgré ce contexte très propice, l'implantation du marché des capteurs de gaz dans ce domaine est très laborieuse, principalement à cause du challenge technologique qu'elle représente. En effet, ces capteurs doivent posséder une combinaison de caractéristiques très contraignantes : la détection se fait sur des sujets en mouvement rapide (humains, bagages, etc..), en intérieur ou en extérieur, dans des matrices gazeuses variables et très complexes, ayant pour objet de très faibles concentrations. Il en résulte un très faible nombre de technologies disponibles, majoritairement de type IMS (Ion Mobility Spectrometry) [38], qui en plus viennent se heurter à un scepticisme des utilisateurs qui leur préfèrent très souvent les méthodes policières traditionnelles (renseignement, interrogatoires, etc...). Dans ce secteur une utilisation exclusive des capteurs de gaz paraît utopiste tant le challenge technologique est grand ; l'idée d'une association avec les techniques d'investigation traditionnelles semble être le compromis le plus efficace. Une diversification de ce secteur est à prévoir, dictée par le développement malheureux de nouveaux modes d'action terroristes (armes chimiques et bactériologiques).

2.2.7 Diagnostic médical

Le xx^e siècle a été le théâtre de progrès scientifiques et technologiques majeurs dans de très nombreux domaines. Parmi eux la médecine est sans doute celui qui a le plus profité de ces avancées, tirant avantage des différentes percées réalisées dans les autres domaines ; se positionnant ainsi comme une discipline au carrefour des sciences. Ainsi, l'étude de l'origine des maladies, leur mécanisme, le développement de traitement et leur fabrication, ont été révolutionnés par Pasteur et Koch, respectivement chimiste et biologiste. La physique a aussi grandement contribué à cet essor au travers par exemple du développement de matériaux bio-compatibles pour les prothèses ou les organes artificiels. De plus, couplée à l'informatique, fournissant des puissances de calcul de plus en plus grandes, elle a transfiguré le diagnostic médical grâce à la mise au point de techniques d'imagerie toujours plus perfectionnées : rayons X, microscopie électronique, radiographie, IRM, scanner, caméra miniature etc...

Même si leur contribution est moins évidente pour le néophyte, les capteurs de gaz ont eux aussi apporté leur pierre à l'édifice du diagnostic médical avec par exemple le suivi des concentrations de dioxyde de carbone (CO_2) et de dioxygène (O_2) dans les gaz expirés, respectivement capnographie et oxymétrie, donnant des informations cruciales sur la ventilation du sujet et d'ores et déjà systématiquement utilisées en anesthésie [39]. Plus encore, ils pourraient rapidement se retrouver au coeur de l'une des évolutions majeures de ce domaine; reposant sur l'idée que la plupart des maladies ont une signature gazeuse. De ce fait, l'analyse précise des mélanges gazeux expulsés des poumons ou des intestins permettrait de poser un diagnostic de manière non invasive. Cette voie de diagnostic est très prometteuse et est déjà utilisée pour la détection de l'hélicobacter pylori (ou H pylori), bactérie responsable de 80% des ulcères gastro-duodénaux [40].

Malgré ces éléments encourageants, la réalité est néanmoins plus mitigée. En effet à l'instar du suivi des procédés agroalimentaires, l'efficacité et le développement de cette méthode de diagnostic repose entièrement sur la connaissance précise des signatures gazeuses des différentes maladies; soit un colossal travail de recherche en amont.

2.2.8 Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté une sélection des principaux domaines d'application des capteurs de gaz; résumé par la [Figure I.8]. Cette démarche nous

Domaine d'application	Principaux gaz cibles
Détection d'incendie	CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , CH_2O , CH_2O_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, NO_x , SO_x , HCl , Cl_2 .
Automobile	CO , COVs , CCs , CFCs , C_6H_6 , NO_x (NO_2 , NO), gaz nauséabonds, O_2 , CO_2 , NH_3 .
Hygiène et sécurité industrielle	Alcanes (octane, décane, CH_4), H_2 , CO , NO , NO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , HCl , COVs , O_2 , N_2 , He .
Contrôle de procédés industriels	Vapeurs d'alcool, amines volatiles, C_2H_4 , O_2 , NH_3 , CO_2 , CH_4 , H_2 , COVs .
Qualité de l'air	BTEX , O_3 , NO_x , Cl_2 , formaldéhyde, CO_2 , COVs , CO , secteur automobile, hygiène et sécurité industrielle.
Sécurité intérieure	Explosifs, stupéfiants (vapeurs).
Diagnostic medical	CO_2 , O_2 .

FIGURE I.8 – Principaux domaines d'application des capteurs de gaz associés à leurs gaz cibles respectifs.

a permis de rendre compte de l'étendue colossale de ce marché et de suggérer qu'une telle diversité applicative imposait l'existence de moult systèmes de détection aux

caractéristiques technologiques très variées, répondant aux contraintes spécifiques de chaque application.

Ainsi dans la partie suivante, nous dresserons un panorama des grandes familles de capteurs de gaz existantes.

2.3 Technologies disponibles et propriétés recherchées

Les technologies de détection de gaz peuvent être divisées en deux familles distinctes : les capteurs optiques et les capteurs non-optiques. Le tableau ci-dessous [Figure I.9] regroupe les plus communes selon cette division usuelle de la littérature :

Capteurs non optiques	Capteurs optiques
Catalytique (Pellistor, Thermoélectrique)	<i>Infrarouge non dispersif (NDIR)</i>
Calorimétrique (Conductivité thermique)	<i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>
Electrochimique (Ampérométrie, Potentiométrie)	<i>Spectroscopie photoacoustique infrarouge (PAS)</i>
Résistif (Oxyde Métallique Semiconducteur, Resistor Métallique)	<i>Spectroscopie d'absorption par diode laser accordable (TDLAS)</i>
Mécanique ou MEMS	<i>Spectroscopie en cavité résonante (CRDS)</i>
Acoustique (Microbalance (QCM), Onde de surface (SAW))	<i>Lidar à absorption différentielle (DIAL)</i>
Chromatographie en phase gazeuse/Spectrométrie de masse (GC/CM)	<i>Absorption UV</i>
Détecteur à ionisation de flamme (FID)	<i>Spectroscopie d'absorption optique différentielle UV (UV DOAS)</i>
Spectrométrie de mobilité ionique (IMS)	Réfractométrie
	Spectroscopie d'émission (SIBS, LIBS)
	Fluorescence UV
	Chimiluminescence
	Photoionisation

FIGURE I.9 – Principaux capteurs de gaz optiques et non-optiques, présents sur le marché (sont mis en italique et en gras respectivement, les techniques basées sur de l'absorption et les capteurs qui feront l'objet d'un développement poussé, que ce soit dans les états de l'art des capteurs de monoxyde de carbone ou de dihydrogène).

Le but de ce tableau est de donner un aperçu global des dispositifs de détection

de gaz existants ; il n'est donc pas question ici de décrire chacun d'eux de manière détaillée. Les seuls capteurs qui feront l'objet d'une telle description sont ceux qui se trouvent en caractère gras, dans la mesure où ils apparaissent soit dans l'état de l'art des capteurs de monoxyde de carbone, soit dans celui des capteurs de dihydrogène. Les autres font d'ores et déjà l'objet d'un référencement qui pourra servir de base de réflexion au lecteur.

En dépit de leur grand nombre et de leur diversité, qui sont naturellement à relier avec l'étendue de leur domaine d'application, il est possible de dégager un ensemble de propriétés communes qui leur sont essentielles. Ces propriétés n'ont rien d'originales et sont similaires aux standards recherchés pour la détection de manière générale [cf Partie 1], soient : la robustesse, la fiabilité, la sensibilité, la sélectivité, le faible temps de réponse, la portabilité, la compacité, l'autonomie énergétique, le bas coût.

3 Le Projet PEPS

3.1 Introduction

Le projet ANR PEPS, qui a permis la réalisation de ce travail de thèse, vise au développement de capteurs innovants de monoxyde de carbone (CO) et de dihydrogène (H₂). Ce caractère innovant, contenu dans cet acronyme PEPS, ou « Pellet Photonic Sensor », réside dans l'association de deux technologies distinctes de détection de gaz : les pellistors (« Pellet ») et les composants photoniques planaires (« Photonic ») ; soit le couplage de deux physiques aux échelles caractéristiques très différentes que sont le transfert thermique et la photonique.

Nous débuterons cette partie par les états de l'art respectifs des capteurs de monoxyde de carbone et de dihydrogène, qui nous permettront de déduire les caractéristiques que devront remplir les futurs systèmes de détection de ces gaz cibles ; ainsi que d'introduire l'utilisation des pellistors et des composants photoniques pour ces applications particulières. Dans un second temps, forts du développement précédent, nous exposerons l'architecture globale envisagée pour le capteur PEPS ; commune à ces deux gaz et potentiellement transférable à d'autres. Enfin, nous présenterons un à un, les partenaires constituant le consortium PEPS au travers des tâches propres qui leur ont été affectées ; en terminant naturellement par celles confiées à l'IES, à l'origine de ce manuscrit.

3.2 Le monoxyde de carbone

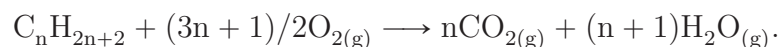
3.2.1 Introduction

3.2.1.a Généralités

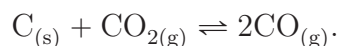
Découvert par William Cruickshank en 1800, ce corps composé d'un atome de carbone et d'un atome d'oxygène (formule brute CO) est, avec le dioxyde de carbone, le plus simple et le plus commun des oxydes de carbone. Dans des conditions normales de pression et de température celui-ci est à l'état gazeux.

Incolore et inodore, ce gaz se forme principalement lors de réactions de combustions incomplètes. Une combustion "classique" est une réaction d'oxydoréduction

exothermique par apport de dioxygène dont l'un des sous-produits est le dioxyde de carbone. Pour illustrer ceci, nous présentons le schéma réactionnel de la combustion d'un alcane C_nH_{2n+2} , soit :



Or, dans des conditions particulières de sous oxygénation, le dioxyde de carbone formé se transforme en monoxyde de carbone selon l'équilibre de Boudouard :

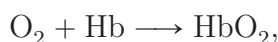


Le résultat est alors une réaction de combustion produisant préférentiellement du monoxyde de carbone, qualifiée de combustion incomplète. Ce terme de combustion incomplète serait totalement anecdotique et méconnu du quidam, si en plus d'être incolore et inodore le monoxyde de carbone n'était pas extrêmement toxique pour les mammifères et donc pour l'Homme.

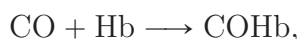
3.2.1.b Mécanismes d'intoxication et impact sur l'Homme

En préambule, nous précisons que ce paragraphe est un condensé vulgarisé des mécanismes d'intoxication de l'Homme par le monoxyde de carbone. Le lecteur désireux d'approfondir et de compléter ces notions pourra consulter les ouvrages de David G. Penney [41, 42].

Les mécanismes des effets toxiques induits par l'inhalation de monoxyde de carbone chez l'Homme ne sont pas entièrement connus. Le principal identifié, est la liaison de celui-ci avec l'hémoglobine. Le sang est en partie composé de globules rouges ou érythrocytes, cellules dépourvues de noyau, servant principalement à transporter l'hémoglobine. L'hémoglobine (Hb) est une protéine possédant des sites ferreux qui captent le dioxygène du sang au niveau des poumons pour former l'oxyhémoglobine (HbO_2) selon la réaction :



et le redistribuer localement aux différents tissus via les globules rouges. Lors de son inhalation, le monoxyde de carbone ayant une affinité pour les sites ferreux de l'hémoglobine très largement supérieure à celle du dioxygène, se substitue à ce dernier pour former avec celle-ci la carboxyhémoglobine (COHb) selon la réaction :



au détriment de HbO_2 . Ce mécanisme provoque alors une diminution de la capacité de transport de l'oxygène vers les tissus, induisant des effets très diverses chez l'individu intoxiqué, selon la valeur du rapport $[COHb]/[HbO_2]$ ⁸ ou taux de saturation en carboxyhémoglobine. Les effets occasionnés associés aux taux de saturation correspondants sont présentés sur la Figure I.10 :

8. $[X]$ désigne la concentration de l'espèce X en mol.L⁻¹.

Taux de saturation (%)	Effets physiologiques
<10	Maux de tête très légers, étourdissements.
>10	Maux de tête légers, étourdissements.
20	Maux de tête, étourdissements, altération de la capacité de jugement.
25	Maux de tête violents, forts étourdissements, perte de la capacité de jugement.
30	Maux de tête violents, forts étourdissements, incapacité de jugement, nausées, convulsions.
40	Maux de tête violents, forts étourdissements, incapacité de jugement, nausées, convulsions, tachycardie, décès sous 30 minutes.
50	Effets analogues, décès en moins de 30 minutes.
60	Effets analogues, décès en moins de 20 minutes.
>70	Effets analogues, décès en moins de 3 minutes.

FIGURE I.10 – Spectre des symptômes et des effets d'une exposition au monoxyde de carbone relativement au taux de saturation en carboxyhémoglobine [43],[44].

Bien que peu représentative du milieu toxique auquel le sujet intoxiqué a été exposé, cette échelle constitue le seul moyen rigoureux de représenter l'évolution des effets physiologiques d'une intoxication au monoxyde de carbone en fonction d'un unique paramètre lié à la concentration de ce gaz dans le milieu. En effet, il n'existe pas de relation directe entre la concentration de monoxyde de carbone et le taux de saturation pour la simple raison que celui-ci dépend aussi du temps d'exposition (lui même dépendant du degré d'activité de la victime). Ainsi, un taux de saturation en HbCO correspond théoriquement à une infinité de couples ([CO]; temps d'exposition). Ces couples sont déduits de l'équation de Coburn-Foster-Kane dont nous présentons quelques solutions sur la [Figure I.11].

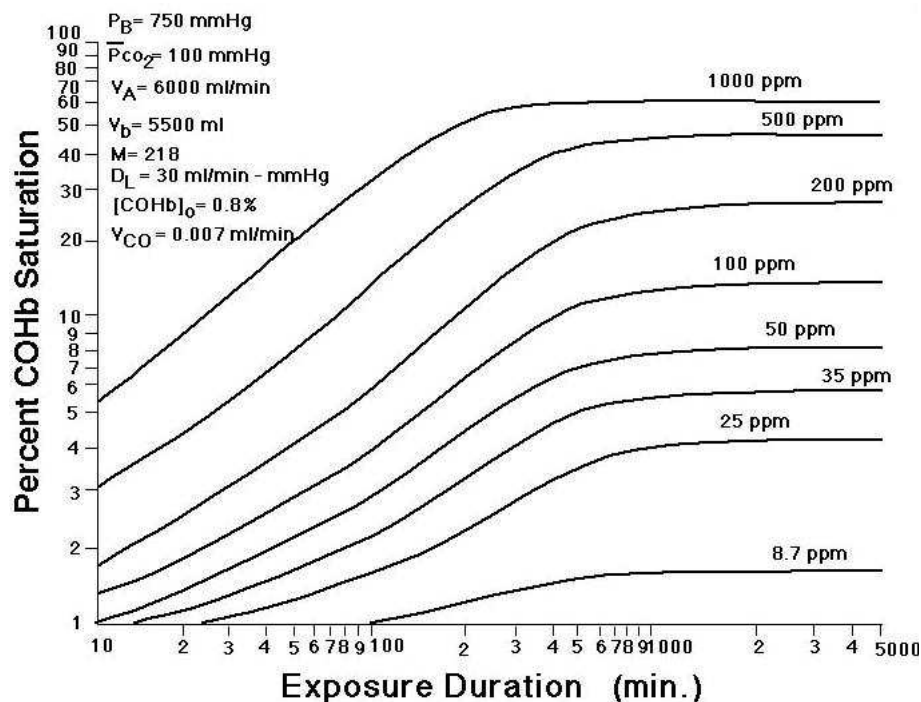


FIGURE I.11 – Exemple de solutions de l'équation de Coburn-Foster-Kane, permettant de relier le taux de saturation en carboxyhémoglobine au couple ($[CO]$; temps d'exposition). Crédit image [45]

Grâce à elle, le lecteur pourra alors relier les différents degrés d'intoxication, à des ordres de grandeur de concentration et de temps d'exposition ; quantités beaucoup plus parlantes. Nous complétons ceci, en proposant une correspondance entre différents niveaux de concentration de monoxyde de carbone et des environnements communs, ce qui achèvera notre démarche de rattachement des divers degrés d'intoxication à des situations concrètes, telles que :

- 0.1 ppm niveau naturel de base dans l'atmosphère,
- 0.5 à 5 ppm niveau de base moyen dans les maisons d'habitation [46],
- 5 à 15 ppm niveau à proximité d'un réchaud à gaz correctement réglé [46],
- 100 à 200 ppm pollution automobile dans le centre de Mexico [47],
- 5000 ppm cheminée d'une maison chauffée au bois (en sortie de conduit) [48],
- 7000 ppm gaz d'échappement non dilués [48],
- 30000 ppm fumée de cigarette non diluée [48].

Comme suggéré au début de ce paragraphe, il existe d'autres mécanismes d'intoxication par le monoxyde de carbone chez l'Homme [44]. En effet, ce gaz a une grande affinité avec le dioxygène de sorte que lorsqu'ils coexistent sous forme liée au sein des sites ferreux de l'hémoglobine, il empêche sa libération affectant alors la transmission et l'utilisation du dioxygène par les tissus. Ajoutons à ceci, que l'hémoglobine ne serait pas l'unique "cible" de ce gaz. En se liant d'une part à la myoglobine⁹

9. Principal transporteur du dioxygène et acteur de son stockage dans les muscles.

et d'autre part à la cytochrome oxydase mitochondriale¹⁰, le monoxyde de carbone aurait pour effet de diminuer le stockage du dioxygène et d'inhiber la respiration cellulaire.

3.2.1.c Sur la nécessité des capteurs de monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et extrêmement toxique. Bien qu'il soit aussi explosif [Figure I.7], c'est bel et bien la combinaison de ces trois premières propriétés qui le rend si meurtrier. En France métropolitaine, le nombre annuel de décès par intoxication au CO (hors incendies et suicides) est passé de près de 300 cas à la fin des années 1970 à une centaine entre 2000 et 2004, soit une diminution de 75% en 20 ans. En 2009, dernière année pour laquelle ces chiffres sont disponibles, on dénombrait 92 décès par intoxication. Même si le nombre de décès est en très nette baisse depuis trente ans le nombre d'intoxications reste élevé. Ainsi en France métropolitaine, 915 cas d'intoxications accidentelles domestiques ont été recensées en 2011, impliquant 2706 personnes dont 1901 ont été transportées vers un service d'urgence hospitalière [49] ; et cela malgré d'une part une campagne nationale lancée par le ministère de la santé cette même année visant à sensibiliser le public aux dangers de ce gaz ainsi qu'à mettre en place de nouvelles normes de détection de CO dans les foyers français [50] et d'autre part, la large diffusion par l'organisation mondiale de la santé (OMS) des durées limites d'exposition en fonction de la concentration dudit gaz, soient [51] :

- 87 ppm pendant 15 minutes,
- 52 ppm pendant 30 minutes,
- 26 ppm pendant 1 heure,
- 9 ppm pendant 8 heures.

La conversion de ces expositions limites recommandées en terme de taux de saturation de carboxyhémoglobine, effectuée via les solutions de l'équation de Coburn-Foster-Kane [Figure I.11] donne des taux inférieurs à 2%. Enfin aux Etats-Unis, le nombre d'urgences médicales annuelles liées à une intoxication au monoxyde de carbone serait de 50000 ; ce qui tend à prouver que ces chiffres élevés ne sont pas spécifiques à la France. L'une des explications possibles de ceux-ci, pourrait être la multiplicité, la diversité et le caractère commun des sources domestiques potentiellement dangereuses de monoxyde de carbone. Une liste non exhaustive des principales est proposée ci-dessous afin d'illustrer notre propos :

- fours à gaz, chauffages au gaz,
- poêles à bois, cheminées,
- réchauds portatifs alimentés au butane ou au propane,
- groupes électrogènes,
- outils mécaniques alimentés à l'essence,
- gaz d'échappement des véhicules,
- produits chimiques communs (bricolage) : white spirit, dichlorométhane, etc...

10. Élément intervenant dans la respiration intracellulaire et cellulaire.

De plus, elle permet de saisir concrètement la nécessité à terme d'un équipement systématique des logements d'habitation en démontrant (couplée avec les chiffres précédents) que le seul bon sens et les principes élémentaires de précaution (majoritairement une bonne ventilation, éviter les espaces confinés) pourraient ne pas suffire tant le risque est omniprésent. A souligner qu'une proposition de loi allant dans ce sens avait été faite devant le Sénat le 29 avril 2008 [52].

3.2.1.d Premières conclusions sur les caractéristiques requises

L'analyse et le recouplement des informations variées distillées tout au long du paragraphe précédent permettent de dresser les premières caractéristiques technologiques essentielles à un capteur de monoxyde de carbone. Celles-ci sont présentées

Contrainte/Motivation	Caractéristiques technologiques induites
Mécanismes d'intoxication	Limite basse de détection de quelques ppm, limite haute de plusieurs milliers de ppm
Effets toxiques cumulatifs (concentration / temps d'exposition)	Suivi temporel de la concentration
Effets toxiques seuls de la concentration (forte concentration)	Faible temps de réponse
Explosivité (forte concentration)	Faible temps de réponse, technologie optique
Evolution de la législation vers l'obligation d'un équipement systématique des lieux d'habitation	Faible coût, longévité, compacité, simplicité d'installation et d'utilisation, design

FIGURE I.12 – Caractéristiques qualitatives essentielles à un capteur de monoxyde de carbone.

de manière synthétique et hiérarchisée par la [Figure I.12] et font office de conclusion pour cette partie introductive, dédiée au monoxyde de carbone qui sera suivie d'un état de l'art précis et documenté des capteurs de CO existants.

3.2.2 Etat de l'art des capteurs de monoxyde de carbone

3.2.2.a Introduction

L'étude des brevets européens sur la base de données Espacenet [53] avec la requête "carbon monoxide sensor", réalisée en 2010 par les membres du projet PEPS, a permis de dégager parmi les 26 premiers résultats, la répartition technologique suivante des capteurs de monoxyde de carbone [Figure I.13] :

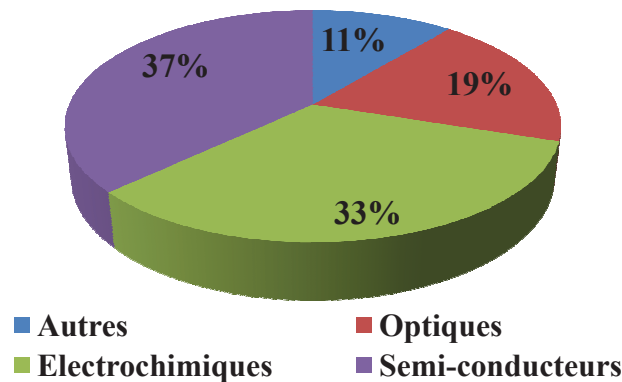


FIGURE I.13 – Répartition technologique du marché des capteurs de monoxyde de carbone.

Son analyse, révèle clairement la domination de ce marché par deux familles de capteurs : les capteurs électrochimiques, suivis de près par les capteurs à base de semi-conducteurs ; les techniques optiques restant marginales ; fait qui soutient l'argumentation développée précédemment en faveur d'une prépondérance des dangers liés à la toxicité de ce gaz sur ceux liés à son explosivité.

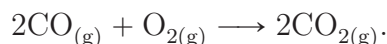
Dans la suite, nous présenterons avec minutie ces technologies, d'une part en conservant la hiérarchie dictée par la répartition technologique précédente et d'autre part, en nous appuyant sur l'étude des brevets évoquée ci-dessus ; renforcée par une étude bibliographique complémentaire effectuée durant cette thèse.

3.2.2.b Capteurs non optiques

3.2.2.b.a Cellules électrochimiques

Généralités :

Les cellules électrochimiques sont les systèmes de détection de monoxyde de carbone les plus répandus ; occupant 37% du marché. Cette hégémonie réside dans la combinaison de deux propriétés : le faible coût de production et la simplicité du circuit d'analyse. Ces capteurs exploitent d'une part, les propriétés oxydantes du monoxyde de carbone (CO) et d'autre part, les propriétés réductrices du dioxygène (O₂), au travers de leur couple red/ox respectif : CO/CO₂ et O₂/H₂O. Ainsi la réaction globale d'oxydoréduction se trouvant à la base du fonctionnement de ce type de capteur est :

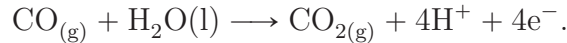


La [Figure I.14] illustre le principe de fonctionnement des capteurs à base de cellule électrochimique qui sera détaillé dans la suite.

Principe de détection détaillé :

Nous partons de l'hypothèse que l'environnement à sonder contient du monoxyde de carbone. Le CO contenu dans ce milieu est dans un premier temps capté à l'anode

où il subit une oxydation (perte d'électrons) par l'eau de l'électrolyte aqueux, en dioxyde de carbone CO_2 , selon la réaction d'oxydation anodique suivante :



Tandis que les électrons (e^-) libérés dans le milieu lors de cette réaction transitent via un circuit externe relié à la cathode, la mobilité des charges H^+ est quant à elle assurée par l'électrolyte aqueux ; celles-ci migrant de l'anode vers la cathode. S'en suit, grâce à l'apport d'électrons provenant de la réaction d'oxydation anodique du CO, une réaction de réduction cathodique (gain d'électrons) du dioxygène de l'air par les ions H^+ , caractérisée par :



L'eau produite lors de cette réaction est reconsommée à l'anode en présence de CO

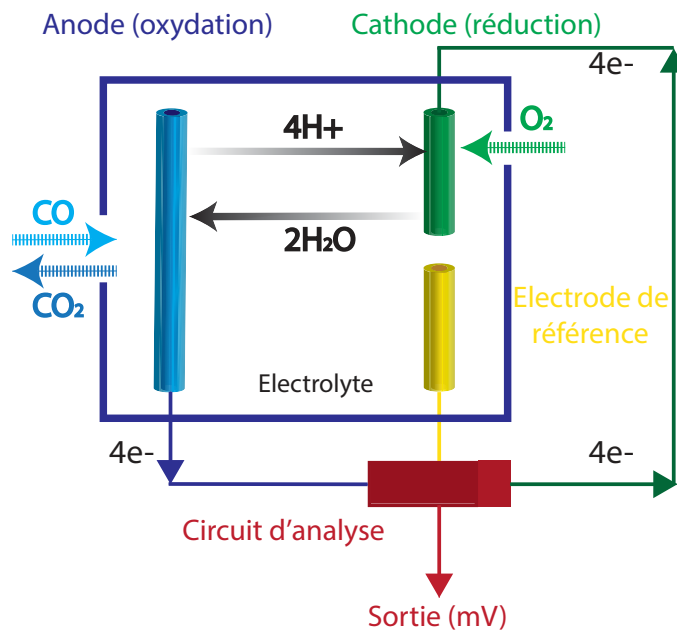


FIGURE I.14 – Schéma de principe d'une cellule électrochimique de détection de monoxyde de carbone.

et ceci de manière cyclique ; engendrant ainsi une circulation d'électrons liée à la concentration en monoxyde de carbone de l'environnement sondé $[\text{CO}]$ (exprimée en ppm), dans le circuit externe selon :

$$I = \gamma \cdot [\text{CO}], \quad (\text{I.1})$$

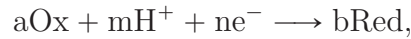
où I est une intensité électrique exprimée en A. Les circuits d'analyse réalisent en général des mesures en tension, soit :

$$U = \alpha \cdot [\text{CO}], \quad (\text{I.2})$$

où U est une tension électrique exprimée en V. Les coefficients γ et α étant des coefficients d'étalonnage exprimés respectivement en $\text{A} \cdot \text{ppm}^{-1}$ et $\text{V} \cdot \text{ppm}^{-1}$, déterminés

par des mesures sous atmosphères contrôlées. Les ordres de grandeur classiques de ces coefficients sont tels que : $\gamma = 1 \text{ mA.ppm}^{-1}$ et $\alpha = 1 \text{ mV.ppm}^{-1}$.

Les valeurs de ces coefficients dépendent du pouvoir oxydant/réducteur des couples réd/ox mis en jeu. Ce pouvoir est quantifié par le potentiel réd/ox E (exprimé en V) tel que qualitativement, la force de l'oxydant augmente et la force du réducteur diminue quand le potentiel E augmente. Ce potentiel peut être exprimé pour une demi-équation du type :



grâce à la formule de Nernst soit :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{[\text{Ox}]^a \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]^b}, \quad (\text{I.3})$$

où E^0 est la valeur du potentiel dans les conditions standards (exprimé en V), R est la constante des gaz parfaits, T la température et F est la constante de Faraday. On observe alors que E dépend de la température du milieu, ce qui implique une dépendance similaire des coefficients γ et α . Ce phénomène est à l'origine de la forte sensibilité de ces capteurs aux fluctuations de température ambiante, qui est souvent compensée par l'introduction d'une thermistance dans le circuit d'analyse.

Conclusion :

Pour conclure sur ces capteurs nous présentons ici leurs principales caractéristiques :

- limite de détection basse de l'ordre du ppm,
- temps de réponse de quelques dizaines de secondes,
- bonne linéarité de réponse,
- très bonne sélectivité,
- bonne stabilité dans le temps avec $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t} = \text{quelques } \%$,
- insensibles à l'humidité,
- forte sensibilité aux variations de température.

3.2.2.b.b Oxyde métallique

Généralités :

Les capteurs à base d'oxydes métalliques (MO_x) représentent 33% du marché de la détection de monoxyde de carbone. Leur fonctionnement, qui sera décrit de manière détaillée dans la suite, est basé sur le changement de conductivité électrique σ (exprimée en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) de couches d'oxydes métalliques semi-conducteurs en présence d'un gaz.

Principe de détection détaillé :

Les (MO_x), où M symbolise l'atome de métal, O l'atome d'oxygène et x le coefficient stoechiométrique de l'oxygène, sont des oxydes métalliques aux propriétés

semi-conductrices. Ils peuvent être divisés en deux catégories en fonction de celles-ci. Tout d'abord, les MO_x semi-conducteurs de type n dont les porteurs de charges majoritaires sont des électrons, comme par exemple [54] : l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO_2), le dioxyde de titane (TiO_2) ou encore, l'oxyde de fer(III) (Fe_2O_3) ; sont utilisés pour la détection de gaz réducteurs (tendance à gagner des électrons) [55] : CO , H_2 , CH_4 , C_2H_5 , H_2S . Au contraire, les MO_x de type p dont les porteurs de charges majoritaires sont des trous comme [54], l'oxyde de nickel (NiO) ou l'oxyde de cobalt (CoO), permettent quant à eux de détecter des gaz oxydants (tendance à céder des électrons) [55] : NO_2 , Cl_2 , O_2 .

Les capteurs utilisant cette technologie sont composés de couches de MO_x , fines (6 nm à $1\ \mu\text{m}$) ou épaisses ($10\ \mu\text{m}$ à $300\ \mu\text{m}$)[25] déposées selon divers procédés, dont les principaux sont : la sérigraphie [56], l'enduction centrifuge [57], la pulvérisation cathodique [58] ; sur des substrats de verre, de silicium, d'alumine, ou encore de céramique [54]. Ces couches sont des milieux non homogènes très denses, composés de grains en contact électrique [Figure I.15]. Cette topologie particulière leur confère une très grande surface spécifique (exprimée en $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$), maximisant leur interaction avec le gaz.

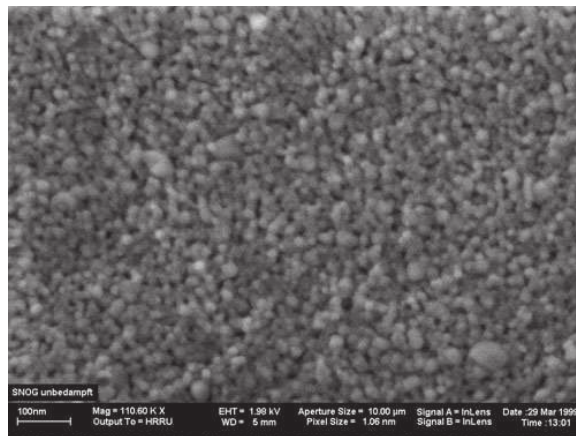


FIGURE I.15 – Image d'une couche sensible de dioxyde d'étain (SnO_2) obtenue par microscope à balayage électronique. Crédit image [59].

Cette interaction peut être décomposée en trois étapes¹¹ :

- Première étape [Figure I.16] : le dispositif est dans le vide et soumis à une différence de potentiel qui impose le sens de déplacement des électrons dans la couche de MO_x . Il existe une barrière de potentiel due aux irrégularités des jonctions inter-grains (ou joints de grains [60]) qui s'oppose au passage des électrons (schématiquement de grain à grain). Cette barrière détermine les valeurs initiales de la résistance et de la conductivité électrique de la couche de MO_x .

11. Seuls les MO_x de type n sont modélisés ici. Leur comportement est aisément transposable aux MO_x de type p.

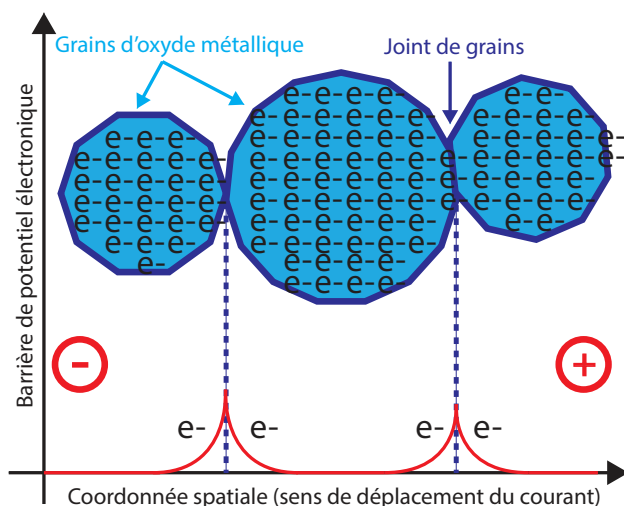


FIGURE I.16 – Capteur de monoxyde de carbone MO_x , à l'état initial (étape 1) .

- Deuxième étape [Figure I.17] : le dispositif est placé dans l'air dépourvu de gaz cible. Il se produit alors un phénomène d'adsorption du dioxygène de l'air à la surface des grains, puis une réaction de réduction de ce même élément (gain d'électrons) en $[\text{61}] \text{O}_2^-$ (radical superoxyde), O^- , O^{2-} . Ce gain d'électrons par O_2 peut être vu du point de vue du MO_x , comme une oxydation superficielle des grains (perte d'électrons) engendrant une zone de déplétion électronique à leur surface. La création de cette zone de déplétion entraîne une augmentation de la barrière de potentiel électronique initiale qui se traduit par une résistance accrue et un affaiblissement de la conductivité électronique.

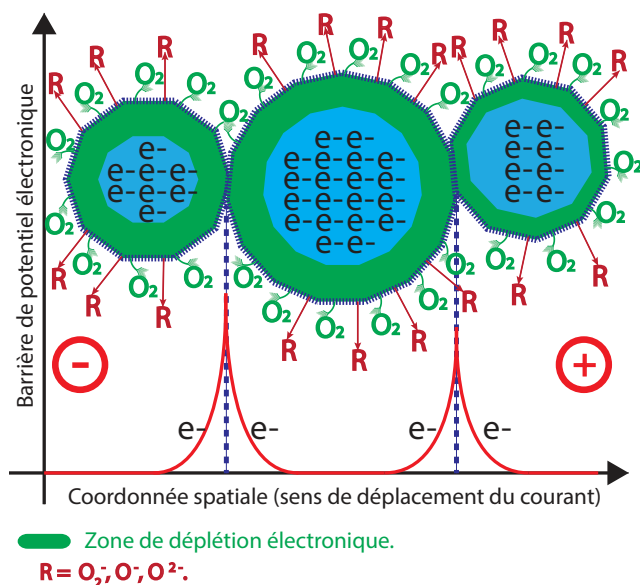


FIGURE I.17 – Illustration de l'augmentation de la résistance électrique d'une couche d'oxyde métallique, consécutive aux phénomènes d'adsorption et de réduction du dioxygène de l'air (étape 2).

- Troisième étape [Figure I.18] : l'environnement contient maintenant un gaz réducteur, CO dans notre cas, qui va être oxydé par le dioxygène au cours d'un mécanisme de désorption, pour former du dioxyde de carbone. Lors de cette oxydation, des électrons sont restitués aux grains et comblent ainsi la zone de déplétion électronique précédemment formée. La barrière de potentiel revient alors à son niveau initial, d'où une diminution de la résistance électrique et une augmentation de la conductivité.

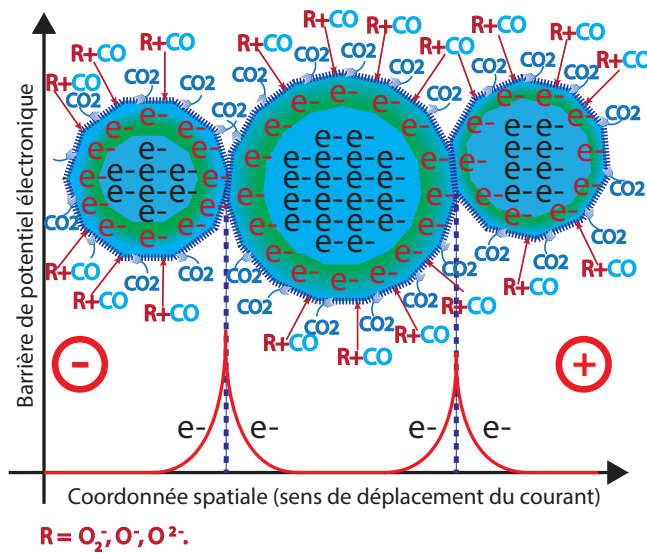


FIGURE I.18 – Illustration du principe de détection du monoxyde de carbone par un capteur de type MO_x (étape 3).

La conductivité est sondée grâce à des électrodes interdigitées d'or, d'argent ou d'aluminium, déposées sur le substrat grâce à des techniques identiques à celles énoncées précédemment [54]. Elle peut être reliée à la concentration du gaz réducteur (CO) dans le milieu en appliquant la loi suivante¹² [63] :

$$\sigma_{CO} = \sigma_0 + a \cdot P_{CO}^n, \quad (\text{I.4})$$

où σ_{CO} , σ_0 sont les conductivités électriques respectivement en présence et en absence de monoxyde de carbone, P_{CO} est la pression totale dans l'environnement du capteur et où a et n sont des constantes à déterminer lors de la calibration du dispositif en atmosphère contrôlée ($n = 0.5$ classiquement).

La sensibilité S de tels capteurs s'exprime alors comme suit [64] :

$$S = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma_{CO} - \sigma_0}{\sigma_0}. \quad (\text{I.5})$$

Cette sensibilité dépend de nombreux paramètres : l'épaisseur des couches d'oxyde métallique [25], la taille des grains [25], [65], l'humidité [66], [67], [68] et la température [69]. Elle peut être améliorée par l'ajout de matériaux catalytiques à la couche d'oxyde ; le cuivre [70] par exemple.

¹² D'autres modèles plus évolués existent [62]

Revenons quelques instants sur la température. La température est un paramètre très important pour ces capteurs. En effet, leur fonctionnement étant basé sur des réactions d'oxydoréduction ils sont alors intrinsèquement sensibles à celle-ci I.3. De plus, les énergies d'activation des réactions mises en jeu sont très élevées, ces capteurs ne peuvent alors fonctionner que dans des gammes de température importante, entre 200 ° C et 500 ° C [64], [71]; ce qui impose l'intégration de systèmes de chauffage à ces dispositifs les rendant légèrement moins compacts mais surtout plus énergivores. Elle constitue néanmoins un moyen efficace d'agir sur la sélectivité de ces systèmes en favorisant thermiquement la réaction avec le gaz cible souhaité au détriment des autres gaz présents dans le milieu; aspect non négligeable compte tenu du manque de sélectivité naturel de ces capteurs qui réagissent de manière analogue à tous les gaz réducteurs du milieu. A noter que cette sélectivité peut aussi être améliorée grâce à l'ajout aux MO_x de métaux catalytiques sélectifs .

Conclusion :

Pour finir nous présentons de manière synthétique les principales propriétés de ces capteurs :

- limite de détection usuelle quelques dizaines de ppm,
- temps de réponse rapide de 1 à 10 secondes [72],
- temps de relaxation rapide de 15 à 70 secondes [73],
- mauvaise sélectivité (gaz interférents),
- énergivores (chauffage),
- sensibles à l'humidité et aux variations de température,
- empoisonnement au soufre [74].

3.2.2.b.c Microbalance

Généralités :

Les microbalances à cristal de quartz (ou QCMs) utilisées pour la détection de monoxyde de carbone et plus généralement pour la détection de gaz, s'appuient sur la modification de la fréquence de résonance d'un cristal piézoélectrique de quartz f_0 (exprimée en Hz) induite par un changement de sa masse initiale m_0 (exprimée en g) en présence du gaz cible.

De manière analogue à ce qui a été fait jusqu'alors pour les autres types de capteurs, nous commencerons par décrire le fonctionnement détaillé de ces systèmes puis nous conclurons en listant leurs principales caractéristiques.

Principe de détection détaillé :

Lors de l'application d'un courant alternatif au travers d'un cristal de quartz, celui-ci oscille à sa fréquence de résonance f_0 [54]. Ces oscillations correspondent à une succession de compressions et de dilatations mécaniques du cristal à cette fréquence particulière : on parle alors d'effet piézoélectrique moteur, par opposition à l'effet générateur qui consiste en l'apparition d'une différence de potentiel aux bornes du cristal en réponse à une contrainte mécanique appliquée sur ce dernier

[75]. Cette fréquence de résonance, située typiquement entre 10 MHz et 30 MHz [25], est propre à chaque cristal car dépendante de sa géométrie et de sa masse.¹³ Elle peut être évaluée expérimentalement grâce au montage décrit par la [Figure I.19], mettant en jeu simultanément les effets moteur et générateur.

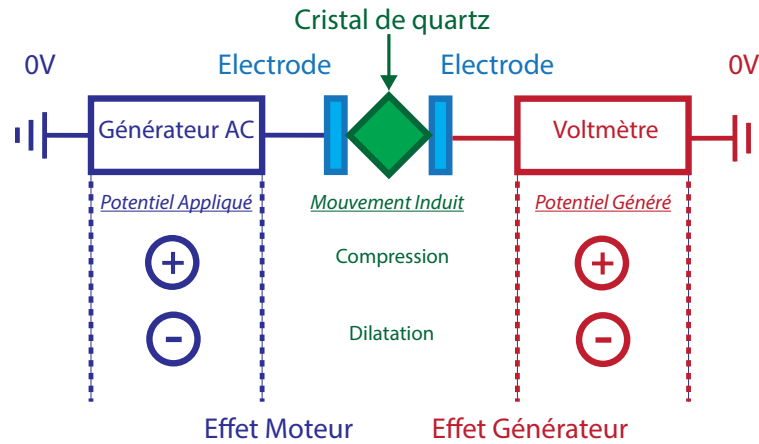


FIGURE I.19 – Principe de détermination de la fréquence de résonance d'un cristal de quartz piézoélectrique.

Ces systèmes de détection particuliers, sont composés d'un cristal de quartz, recouvert d'une couche de matériau d'épaisseur allant de 1 μm à 1 mm, déposée par enduction centrifuge, aérogaphie, impression par jet d'encre ou encore par enrobage par immersion [25] ; ainsi que d'un ensemble d'électrodes d'or obtenu par évaporation [Figure I.20].

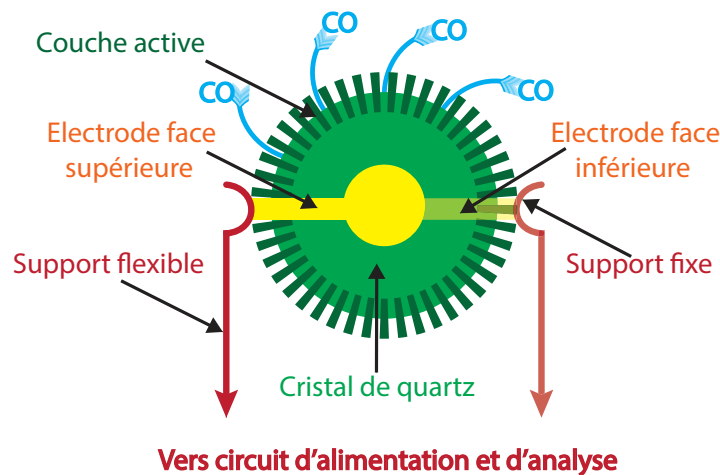


FIGURE I.20 – Schéma de principe d'une microbalance à cristal de quartz utilisée pour la détection de monoxyde de carbone.

Ces couches dites couches sensibles ou actives, sont choisies pour leur propriété d'adsorption vis-à-vis du gaz cible. Pour le monoxyde de carbone, elles sont en

13. A noter que f_0 dépend aussi dans une moindre mesure de la température ambiante.[75], [76].

général composées de métaux de transition tels que : le zirconium(IV) (Zn^{4+}), l'étain(IV) (Sn^{4+}), le tungstène(VI) (W^{6+}) [77]; de polymères [54] ou enfin d'alliages plus complexes comme Ag^+ /Cryptand¹⁴ [77].

Ainsi, en présence de monoxyde de carbone dans le milieu à sonder, on assiste à un phénomène d'adsorption du CO par la couche active déposée sur le cristal, engendrant une variation Δm de la masse du système oscillant cristal/couche active, provoquant à son tour, une fluctuation Δf de la fréquence de résonance initiale du système f_0 [73] selon la formule de Sauerbrey (I.6) [79], [80], mesurée grâce au réseau d'électrodes d'or sur le principe décrit par la [Figure I.19].

$$\Delta f = -2 \cdot \frac{f_0^2}{A \cdot \rho_q \cdot v_q} \cdot \Delta m, \quad (I.6)$$

où f_0 est la fréquence initiale (en l'absence de gaz cible) de résonance du système oscillant (exprimée en Hz), Δm est la variation de masse du système oscillant due à la présence du gaz cible (exprimée en g), A est l'aire de la couche active (exprimée en cm^2), ρ_q est la masse volumique du cristal de quartz (exprimée en $g \cdot cm^{-3}$) et v_q est la vitesse de l'onde de cisaillement (exprimée en $cm \cdot s^{-1}$).

En injectant dans l'équation (I.6) les valeurs classiques des paramètres ρ_q et v_q on obtient la formule simplifiée suivante [77] :

$$\Delta f = -\frac{2.3 \cdot 10^{-6} \cdot f_0^2}{A} \cdot \Delta m, \quad (I.7)$$

qui peut être réécrite en fonction de la variation de concentration du gaz cible ΔC (exprimée en ppm) telle que [81] :

$$\Delta f = -\frac{2.3 \cdot 10^{-6} \cdot f_0^2}{A} \cdot \Delta C. \quad (I.8)$$

La sensibilité S (exprimée en $Hz \cdot ppm^{-1}$) est alors définie comme suit :

$$S = \frac{\Delta f}{\Delta C} = -\frac{2.3 \cdot 10^{-6} \cdot f_0^2}{A}. \quad (I.9)$$

De (I.9), on déduit qu'une microbalance à cristal de quartz est d'autant plus sensible que la fréquence de résonance du système oscillant est grande et que l'aire du cristal est petite [82]. Une évaluation théorique de la variation minimum de masse Δm_{min} détectable par ces systèmes peut être réalisée en remplaçant les paramètres A , f_0 et Δf_{min} par des ordres de grandeur typiques [77], soient : $\Delta m_{min} = 10^{-12}g$ pour $A = 1cm^2$, $f_0 = 10$ MHz, $\Delta f_{min} = 1$ Hz. Dans la pratique, les sensibilités les plus couramment observées sont de l'ordre de quelques $Hz \cdot ppm^{-1}$. Citons pour illustrer ceci :

- 1.6 $Hz \cdot ppm^{-1}$ (CO)[83],
- 6 $Hz \cdot ppm^{-1}$ (éthanol)[84],
- 1.5 $Hz \cdot ppm^{-1}$ (n-heptane)[84].

14. Ligand multidentale [78].

Conclusion :

Pour finir, nous listons ici les principales caractéristiques de ces systèmes :

- limite de détection inférieure au ppm,
- bonne sélectivité,
- temps de réponse lent de l'ordre de la minute,
- fabrication relativement complexe,
- maintenance très délicate,
- étalonnage systématique car reproductibilité quasi-impossible.

3.2.2.b.d Calorimétrie

Généralités :

La fonction de détection de ces capteurs repose sur la mesure différentielle de la conductivité thermique des environnements gazeux proches de résistances électriques. La [Figure I.21], représentant l'architecture de ces dispositifs dits calorimétriques, nous servira de point de départ pour en expliquer le fonctionnement détaillé.

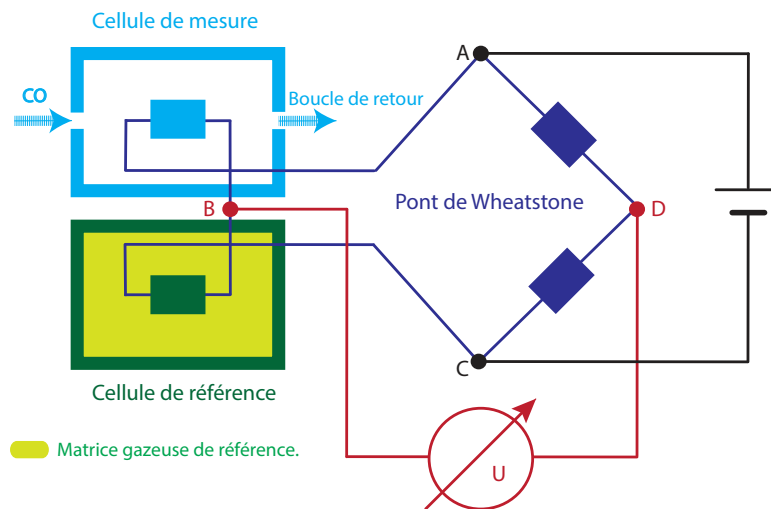


FIGURE I.21 – Schéma de principe d'un capteur calorimétrique de monoxyde de carbone.

Principe de détection détaillé :

L'élément central de ces dispositifs est un pont de Wheatstone composé de quatre résistances électriques R_1 , R_2 , R_{ref} , R_{mes} , d'une alimentation délivrant une tension continue constante U_{AC} et d'un voltmètre servant à mesurer la tension U_{BD} au centre du pont. Les résistances R_{ref} et R_{mes} sont encapsulées respectivement, hermétiquement dans un mélange de gaz précisément connu et au contraire avec un système autorisant les échanges gazeux avec le milieu extérieur. L'appli-

cation basique d'un pont diviseur de tension aux points B et D du circuit permet d'établir que la tension au centre du pont U_{BD} est fonction des paramètres R_1 , R_2 , $\Delta R = R_{ref} - R_{mes}$ et U_{AC} . Les résistances R_1 , R_2 , ainsi que la tension d'alimentation étant constantes on notera alors de manière formelle que :

$$U_{BD} = f(\Delta R), \quad (\text{I.10})$$

où f est une fonction.

Le passage du courant électrique dans une résistance provoque son échauffement par effet Joules et entraîne ainsi un déséquilibre thermique du système résistance/mélange gazeux encapsulé, par la présence d'un élément « chaud » et d'un élément « froid ». Le retour à l'équilibre de ce système, correspondant à l'établissement d'une température constante ou température d'équilibre T_{eq} de la résistance, est assuré par des échanges d'énergie sous forme de chaleur de l'élément « chaud » vers l'élément « froid » matérialisés par la mise en place d'un gradient thermique lui même piloté par une équation de diffusion de la chaleur. Si on néglige les phénomènes de diffusion thermique que sont la convection et le rayonnement, seule la conduction thermique est à prendre en compte. On caractérise alors ce milieu par rapport à ce phénomène par sa conductivité thermique λ (exprimé en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Formellement on notera :

$$\Delta T_{eq} = T_{eq,ref} - T_{eq,mes} = g(\lambda_{ref} - \lambda_{mes}) = g(\Delta\lambda), \quad (\text{I.11})$$

où g est une fonction.

Les résistances électriques subissent un phénomène de dérive thermique, soit une modification de leur valeur induite par une variation de leur température. Dans notre cas on pourra donc noter de manière formelle :

$$\Delta R = h(\Delta T_{eq}), \quad (\text{I.12})$$

où h est une fonction.

La combinaison des relations (I.10) à (I.12) :

$$U_{BD} = f(\Delta R) = f(h(\Delta T_{eq})) = f(h(g(\Delta\lambda))), \quad (\text{I.13})$$

démontre que la tension au centre du pont de Wheatstone dépend de la différence de conductivité thermique entre le milieu gazeux de référence précisément calibré et le milieu gazeux à sonder. La conductivité thermique d'un milieu étant entre autre dépendante de sa composition, la mesure de la tension U_{BD} permet alors de remonter aux variations de la composition de l'environnement gazeux en interaction avec la résistance de mesure. Dans notre cas il s'agit de la variation de la concentration en monoxyde de carbone.

Conclusion :

La description détaillée du fonctionnement de ces capteurs effectuée précédemment pointe clairement du doigt leur limitation majeure soit leur manque de sélectivité et donc leur sensibilité aux gaz interférents. L'humidité est aussi un problème pour ces systèmes à cause de la dépendance de la conductivité thermique à celle-ci. Enfin la calibration est délicate compte tenu de la multiplicité des phénomènes mis en jeu.

En conclusion nous proposons les différentes caractéristiques de ces capteurs calorimétriques :

- faible sensibilité de l'ordre de quelques % de CO dans l'air,
- temps de réponse de quelques dizaines de secondes,
- faible sélectivité,
- sensibles à l'humidité,
- calibration très délicate,
- l'approximation qui consiste à négliger le phénomène de convection n'est pas toujours rigoureuse.

3.2.2.c Capteurs optiques

3.2.2.c.a Spectroscopie optique d'absorption

Généralités :

Les capteurs spectroscopiques optiques d'absorption sont les capteurs optiques de monoxyde de carbone les plus répandus. Ils exploitent le phénomène d'absorption subi par un faisceau laser de spectre de longueurs d'ondes centré sur $\lambda_0 = 1570$ nm (raie d'absorption caractéristique de CO dans la bande télécom) lorsqu'il traverse un milieu gazeux contenant du monoxyde de carbone.

Dans la suite, nous décrirons précisément le fonctionnement de ce type de capteurs en nous appuyant sur le schéma de principe représenté par la [Figure I.22].

Principe de détection détaillé :

Basiquement un laser accordable de faible puissance, de spectre discret en intensité $I_0(\lambda)$ centré sur λ_0 et de largeur spectrale $\Delta\lambda$ tel que $\forall \lambda \in [-\Delta\lambda/2; \Delta\lambda/2]$:

$$I_0(\lambda) = \sum_{-\Delta\lambda/2}^{\Delta\lambda/2} I_0(\lambda_i) \cdot \delta(\lambda - \lambda_i), \quad (\text{I.14})$$

est injecté dans une chambre contenant l'environnement à analyser, ou chambre d'échantillonnage. La longueur L de cette chambre étant précisément connue. A noter que les phénomènes liés à la dynamique propre du laser sont négligés, ce qui justifie l'indépendance de $I_0(\lambda)$ par rapport au temps. Le spectre transmis est ensuite récupéré via un photodétecteur placé à la sortie de la chambre d'échantillonnage, lors d'une opération de balayage en longueur d'onde, tel que $\forall \lambda \in [-\Delta\lambda/2; \Delta\lambda/2]$:

$$I_t(\lambda) = \sum_{-\Delta\lambda/2}^{\Delta\lambda/2} I_t(\lambda_i) \cdot \delta(\lambda - \lambda_i). \quad (\text{I.15})$$

Les mécanismes d'élargissement ou de décalage en longueur d'onde consécutifs à l'interaction entre un faisceau laser de haute puissance et un milieu très concentré sont négligés ; ces conditions expérimentales n'étant pas remplies. L'application de la loi classique de Beer-Lambert telle que :

$$\alpha_i = -\frac{1}{L} \cdot \ln \left\{ \frac{I_t(\lambda_i)}{I_0(\lambda_i)} \right\}, \quad (\text{I.16})$$

avec α_i le coefficient d'absorption du milieu (exprimé en m^{-1}) à la longueur d'onde λ_i , permet de déduire la concentration en monoxyde de carbone du mélange gazeux présent dans la chambre d'échantillonnage en écrivant $\forall i \in \llbracket -\Delta i/2; \Delta i/2 \rrbracket$:

$$\alpha_i = \epsilon_{\lambda_i} \cdot [CO]. \quad (I.17)$$

avec ϵ_{λ_i} l'absorptivité molaire du milieu à la longueur d'onde λ_i exprimée en $L \cdot mol^{-1} \cdot m^{-1}$ et $[CO]$ la concentration en monoxyde de carbone exprimée en $mol \cdot L^{-1}$.

Dans la pratique, ces dispositifs comportent deux voies : une voie dite de référence,

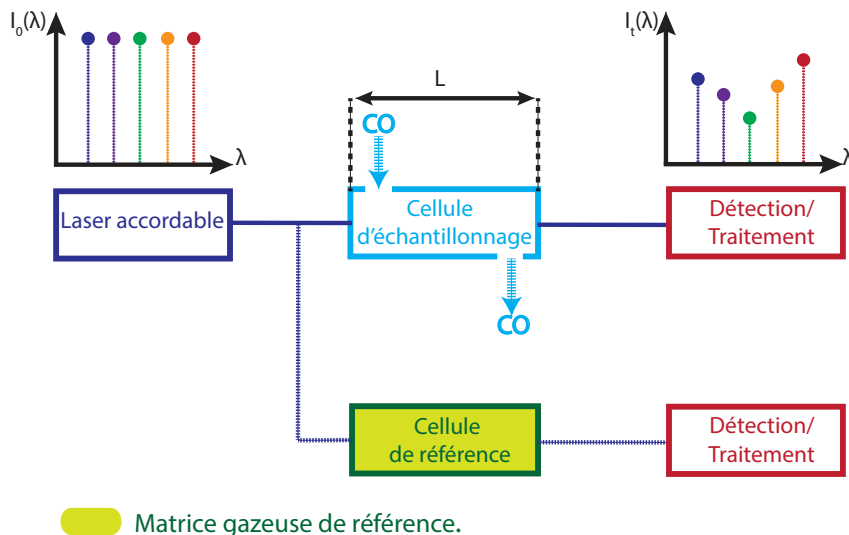


FIGURE I.22 – Schéma de principe d'un capteur de monoxyde de carbone par spectroscopie optique d'absorption.

avec une cellule d'échantillonnage contenant un gaz de référence parfaitement calibré et une voie de mesure, dont la cellule d'échantillonnage contient le mélange gazeux à analyser. La lumière injectée dans ces deux voies provenant de la même source grâce à un système de division de faisceau. Cette mesure différentielle permet en outre de s'affranchir des phénomènes dynamiques de la source laser (bruit) et autorise ainsi l'utilisation de sources bas coût non stabilisées temporellement. De plus, il est très commun de trouver des cellules d'échantillonnage munies de systèmes de miroirs afin d'augmenter la longueur d'interaction entre la lumière et le milieu à analyser tout en conservant la compacité du dispositif. Ces systèmes améliorent substantiellement la sensibilité de ces capteurs.

Conclusion :

En conclusion, nous présentons ici les principales caractéristiques des capteurs spectroscopiques optiques par absorption de monoxyde de carbone :

- forte sensibilité de 0.1 à 1 ppm,
- temps de réponse très faible,
- robustesse et répétabilité des mesures,
- traitement lourd quand d'autres gaz interfèrent (déconvolution).

3.2.2.c.b Spectroscopie d'émission optique

Généralités :

La technique de détection de monoxyde de carbone que nous présentons ici pour clôturer cet état de l'art, peut être qualifiée de marginale dans la mesure où elle n'apparaît, à notre connaissance, qu'à deux reprises dans la littérature [85, 86] ; celles-ci étant le fait des mêmes auteurs. Bien que n'étant mentionné à aucun moment dans ces publications, elle appartient incontestablement à la famille des spectroscopies d'émission optique et plus précisément, correspond à de la SIBS (« (Electrical) Spark Induced Breakdown Spectroscopy »). A l'instar de son homologue laser la LIBS (« Laser (Spark) Induced Breakdown Spectroscopy »), la SIBS est une technique très commune de spectroscopie d'émission optique permettant de réaliser l'analyse élémentaire de solides et de liquides [87–89], dans un très large secteur d'applications [90–96]. Elle est en revanche très peu utilisée dans le domaine de la détection de gaz à cause de limitations intrinsèques [97]. Les seuls gaz usuellement accessibles de manière fiable par cette technique, sont des gaz monoatomiques comme les gaz rares : hélium (He), argon (Ar) [97]. Toutefois, la faisabilité d'appliquer cette méthode à des mélanges gazeux diatomiques comme dihydrogène/deutérium (H_2/D) a été rapportée, mais sans pouvoir néanmoins estimer avec précision la proportion de chacun [97]. La détection de monoxyde de carbone par cette méthode revêt alors un caractère très innovant et justifie ainsi sa présence dans cet état de l'art.

Dans la suite, nous conserverons la logique de présentation adoptée jusqu'alors. Par conséquent, nous décrirons le fonctionnement détaillé de ces capteurs avant d'énoncer les principales caractéristiques.

Principe de détection détaillé :

Dans ces travaux [85], [86], Mello et al. ont utilisé la SIBS afin de mesurer in situ, dans des conditions de température supérieure à $600^\circ C$, la concentration en monoxyde de carbone (et en oxyde d'azote) des gaz d'échappement d'un moteur diesel. Le montage expérimental réalisé, consiste en une lampe à arc électrique placée dans la ligne d'échappement en face d'un photo-détecteur [Figure I.23].

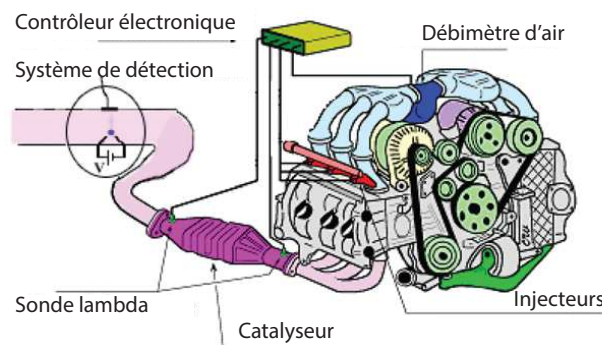


FIGURE I.23 – Schéma de principe de détection par SIBS de monoxyde de carbone dans la ligne d'échappement d'un moteur diesel. Crédit image [85].

L'alimentation de la lampe avec des rampes de tension en créneaux de l'ordre de la seconde, génère des arcs électriques successifs (« Spark ») entre les deux électrodes de métal composant celle-ci ; résultant de l'excitation des molécules présentes dans la matrice gazeuse localisée entre les électrodes. Le spectre lumineux émis par ce plasma étant représentatif à la fois, des espèces constitutives du milieu gazeux (fréquence propre d'émission) et de leur concentration respective (amplitude spectrale), il est alors possible de détecter la présence d'espèces cibles ainsi que leur concentration en utilisant un simple photo-détecteur, possédant une plage spectrale adaptée (ici l'UV). A noter qu'implicitement, les auteurs justifient ici le choix de la SIBS plutôt que celui de la LIBS, où les plasmas sont générés par un laser impulsionnel fonctionnant en régime déclenché focalisé sur la zone d'analyse, par la robustesse de la lampe à arc vis-à-vis des températures mises en jeu. Enfin, un des raffinements classiques de cette technique, est la circulation d'un flux laminaire de diazote (N_2) dans la zone de mesure, de vitesse suffisante pour balayer les résidus de plasma générés par un premier arc avant que ne survienne le second.

Conclusion :

Pour conclure nous donnons ici les principales caractéristiques de ces détecteurs de monoxyde de carbone :

- limite de détection de l'ordre de 2% dans N_2 ,
- possibilité de discriminer simultanément plusieurs espèces chimiques,
- temps de réponse rapide,
- mesures dans des conditions de température supérieure à 600 ° C,
- technique de laboratoire,
- faible représentation dans la littérature.

3.2.2.d Conclusion

Dans cet état de l'art consacré aux capteurs de monoxyde de carbone, nous avons présenté les principaux systèmes de détection existants, leur fonctionnement détaillé associé à leurs caractéristiques propres. Nous achevons cette partie par un tableau regroupant de manière condensée toutes ces informations. Il permettra d'avoir une vue d'ensemble de ce marché et de confronter entre-elles ces technologies dont la présentation a été volontairement découplée jusqu'alors.

Principe de fonctionnement	Changement physique (mesurande)	Qualités	Défauts
Electrochimique	Intensité/Tension électrique	Limite de détection faible, réponse linéaire, très bonne sélectivité, robuste, insensible à l'humidité	Temps de réponse lent, sensibilité à la température
Résistif: (MO_x)	Résistance/Conductivité électrique	Temps de réponse rapide, temps de relaxation rapide	Limite de détection élevée, mauvaise sélectivité, énergivore, sensible à l'humidité, empoisonnement au soufre
Acoustique (QCM)	Fréquence de résonance	Limite de détection faible, bonne sélectivité	Temps de réponse lent, fabrication complexe, maintenance délicate.
Calorimétrique	Température/Conductivité thermique	Limite de détection faible,	Temps de réponse lent, faible sélectivité, sensible à l'humidité, calibration délicate
Spectroscopie par absorption	Intensité optique	Limite de détection faible, temps de réponse très faible, robustesse	Traitement lourd pour isoler le gaz cible dans des matrices complexes
Spectroscopie par émission	Fréquence/Intensité optique	Temps de réponse rapide, limite de détection faible, adaptée aux températures élevées, bonne sélectivité	Traitement lourd pour isoler le gaz cible dans des matrices complexes

FIGURE I.24 – Tableau comparatif des différentes technologies de détection de monoxyde de carbone existantes.

3.3 Le dihydrogène

3.3.1 Introduction

A l'instar de l'introduction sur le monoxyde de carbone, nous précisons au lecteur avant de poursuivre que ceci n'est qu'une introduction synthétique visant à présenter le dihydrogène, sa production, les enjeux énergétiques qu'il représente et les verrous technologiques entravant actuellement son utilisation massive en tant que vecteur énergétique. Le journal « International Journal of Hydrogen energy » pourra être consulté dans le cadre d'une étude plus poussée.

3.3.1.a Généralités

Le dihydrogène est la forme moléculaire gazeuse (dans les conditions normales de pression et de température) de l'élément hydrogène. Composé de deux atomes d'hydrogène, sa formule brute est par conséquent H_2 ¹⁵ Le premier scientifique connu à avoir décrit la production de dihydrogène est le suisse Paracelse au xvi^e siècle. Il fit cette découverte en versant du vitriol (acide sulfurique) sur des copeaux de fer, mais ne comprit pas la nature du gaz dégagé lors de l'expérience. Deux siècles plus tard, en 1766, le chimiste anglais Henry Cavendish, découvre en s'appuyant principalement sur les travaux de Paracelse¹⁶ que le gaz produit est différent de l'air, est inflammable et possède une faible densité. Il appellera ce gaz air inflammable et s'apercevra que sa combustion produit de l'eau. Enfin c'est en 1783, que le chimiste français Antoine Lavoisier confirmant les expériences de Cavendish, proposera le nom hydrogène composé du préfixe « hydro » (l'eau) et du suffixe « gène » (engendré), soit : « qui engendre l'eau ».

Le dihydrogène est un élément très léger. Sa masse volumique à 1.013 bar et 15 ° C est de 0.0852 kg.m^{-3} , tandis que celle de l'hélium (He) dans des conditions identiques est de 0.1692 kg.m^{-3} . Cette légèreté a pour conséquence que ce gaz s'échappe naturellement de l'atmosphère terrestre et n'y est alors présent que sous forme de traces, soient 0.5 ppmV. Ainsi la totalité du dihydrogène consommé dans le monde, soit 50 millions de tonnes par an, doit être produit. Les deux principaux procédés de production industriels sont :

- le vaporéformage d'hydrocarbure, qui consiste à transformer des éléments légers d'hydrocarbure, principalement le méthane (CH_4), en dihydrogène de synthèse par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur de nickel. Cette transformation a lieu à haute température (900 ° C) et à des pressions de l'ordre de 30 bars. Ce processus a un rendement avoisinant les 40% et représente 99% de la production mondiale d'hydrogène, car beaucoup moins énergivore que l'électrolyse. Néanmoins, un des sous produits est le dioxyde de carbone (CO_2), gaz à effet de serre notoire aux effets dévastateurs sur les mécanismes climatiques [98].
- l'électrolyse de l'eau, procédé très connu de dissociation de l'eau (H_2O) en dihydrogène gazeux et en dioxygène (O_2) par apport d'énergie électrique. Cette technique est très peu utilisée au niveau industriel (<1% de la production mondiale) dans la mesure où elle requiert de grande quantité d'électricité (de 4 à 5 kWh.Nm⁻³). Elle permet toutefois de synthétiser un dihydrogène de plus grande pureté que le vaporéformage, et pourrait progresser face à ce dernier, grâce au développement des sources d'énergie renouvelables (éolien, photovoltaïque) [99].

La majeure partie de la production de H_2 est consommée sur place dans l'industrie chimique et pétrochimique, selon la répartition suivante : 50% sont dédiés à la

15. Dans le langage courant, les dénominations « hydrogène gazeux » ou « gaz hydrogène » sont très souvent utilisées. Dans ce manuscrit nous faisons le choix d'employer exclusivement les termes dihydrogène ou H_2 pour parler de cette espèce.

16. Robert Boyle, Théodore de Mayerne, John Mayow, Nicolas Lemery sont d'autres contributeurs.

fabrication de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch), 37% sont utilisés dans le raffinage et la désulfuration des hydrocarbures et enfin 12% sont consacrés à la synthèse du méthanol. On retrouve les 1% restant dans des domaines d'application variés allant du secteur agroalimentaire (additif E949), aux machines de haute puissance (fluide caloporteur), en passant par la détection de fuites (gaz traceur dans les secteurs automobile, pétrolier, réseaux de distribution des eaux), pour finir par le spatial et l'automobile ; où ce sont les propriétés de combustion¹⁷ de ce gaz qui sont exploitées. La combustion du dihydrogène dans le dioxygène est particulièrement intéressante, sous deux aspects. Le premier a trait à l'environnement et résulte dans le fait que le produit de cette réaction est de l'eau ; composé non polluant. Le second est lié aux propriétés énergétiques hors norme de celle-ci. En effet, cette réaction est excessivement violente et très exothermique avec un pouvoir calorifique de 141.9 MJ.kg^{-1} contre seulement 49.51 MJ.kg^{-1} pour le butane. Ces deux propriétés font à première vue, du dihydrogène un vecteur énergétique idéal : à la fois non polluant et énergétiquement très compétitif. Pourtant comme souligné précédemment, son utilisation en tant que tel reste très marginale ($< 1\%$ de la production mondiale annuelle), principalement dans le domaine spatial (ergol de fusée) et dans le secteur automobile (pile à combustible) ; cette dernière ayant toutes les peines du monde à se développer. Les raisons de ce décalage manifeste entre un carburant quasi-parfait et son utilisation presque inexistante sont multiples. En premier lieu, le dihydrogène n'est pas une source d'énergie primaire, sa production industrielle actuelle, seule réponse viable à une future utilisation massive étant aussi énergivore et polluante que sa combustion est propre. Dans un second temps sa dangerosité, très souvent exagérée dans l'inconscient collectif (syndrome Hindenburg), n'en reste pas moins réelle. Celle-ci pose des problèmes majeurs, notamment pour une utilisation dans des espaces confinés, comme cela sera vraisemblablement le cas pour les piles à combustibles dans le secteur automobile.

3.3.1.b Dangers du dihydrogène et nécessité de moyens de détection

Comme le monoxyde de carbone, le dihydrogène est incolore et inodore ; donc indétectable pour l'Homme. Il est en revanche non toxique, mais est considéré comme un gaz très dangereux compte tenu de ces propriétés d'inflammabilité et d'explosivité extrêmes. Un tableau récapitulatif et comparatif des principales caractéristiques entrant en jeu dans la quantification de ces deux risques est proposé ci-dessous [Figure I.25].

17. Réaction avec le dioxygène.

Grandeur caractéristique	Dihydrogène	Méthane	Essence (vapeur)
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	0.61	0.16	0.05
Chaleur de combustion (kJ/g)	120	50	44.5
Energie minimale d'inflammabilité (mJ)	0.02	0.29	0.24
Limite d'inflammabilité/d'explosivité (%)	de 4 à 75	de 5.3 à 15	de 1 à 7.6
Température de flamme (°C)	2045	1875	2200
Vitesse de détonation dans l'air (km/s)	2	1.8	>0.340

FIGURE I.25 – Caractéristiques détaillées de l'explosivité du dihydrogène [100].

Ces données peuvent être exploitées et reliées entre elles de la manière suivante : le très fort coefficient de diffusion de H₂ privilégie une utilisation ou un stockage en plein air. Dans ce cas, une diffusion rapide constitue une alliée de poids en cas de fuite, c'est d'ailleurs cette stratégie qui est employée dans les différents secteurs majoritaires d'application précédemment cités. Au contraire, dans un espace confiné¹⁸ cette caractéristique devient un redoutable ennemi, entraînant une saturation très rapide de l'espace et permettant d'atteindre quasi-instantanément des seuils d'inflammabilité/d'explosivité relativement faibles. Une fois ces seuils dépassés, le risque perdure compte tenu des vastes gammes d'inflammabilité/d'explosivité de ce gaz. Dans ces fourchettes de concentrations, le danger est énorme au regard de l'énergie minimale d'inflammabilité/d'explosivité, si bien qu'une simple étincelle causera alors soit un enflamment immédiat caractérisé par une chaleur de combustion très élevée, par une haute température de flamme et une intervention diurne difficile du fait de la couleur bleue très pale de celle-ci ; soit d'une explosion dont la vitesse de détonation est elle aussi supérieure à celles des autres principaux carburants. En résumé, l'utilisation du dihydrogène dans de telles conditions, qui sont celles du secteur automobile, apparaît comme très périlleuse. Toutefois, celles-ci ne semblent pas rédibitoires, dans la mesure où le choix du dihydrogène comme vecteur d'énergie futur fait aujourd'hui la quasi-unanimité des scientifiques, des industriels et des politiques, tant français qu'européens. Preuves en sont, d'une part les programmes : PANH (Plan d'Action National sur l'Hydrogène 2005-2008), HPAC (Hydrogène et Piles à Combustible 2009-2010), Progelec (production renouvelable et gestion de l'électricité) et TTD (Transport Terrestre Durable), soutenus par l'Agence Nationale de la Recherche. D'autre part, le programme européen FCH (Fuel Cell and Hydrogen Technologies) dans le cadre du 6^e PCRD. Dans une telle stratégie de développement énergétique, la nécessité de capteurs de dihydrogène s'impose donc comme une évidence.

18. Emprisonné avec de l'air dans un volume fermé.

3.3.1.c Premières conclusions sur les caractéristiques requises

Grâce aux différents éléments fournis dans cette introduction traitant de manière généraliste du dihydrogène, nous pouvons d'ores et déjà établir les principales caractéristiques que doit présenter un capteur d'H₂; en gardant à l'esprit que les contraintes technologiques auxquelles il doit répondre proviennent majoritairement de sa future utilisation dans le secteur automobile et donc dans des espaces confinés. Ces caractéristiques sont regroupées sous forme de tableau [FigureIV.12] et concluent

Contrainte/Motivation	Caractéristiques technologiques induites
LFL/LEL	Limite basse de détection <4%
UFL/UEL	Limite haute de détection de l'ordre de 75%
Coefficient de diffusion élevé	Temps de réponse court
Inflammabilité/Explosivité	Technologie optique
Equipement de masse des véhicules (professionnels et particuliers)	Faible consommation électrique pour limiter l'impact sur l'autonomie des véhicules, faible coût, compacité, dérive temporelle faible.

FIGURE I.26 – Caractéristiques qualitatives essentielles à un capteur de dihydrogène.

cette introduction.

3.3.2 Etat de l'art des capteurs de dihydrogène

3.3.2.a Introduction

De même que pour les capteurs de monoxyde de carbone, l'étude des brevets européens sur la base de données Espacenet [53] avec la requête « hydrogen detector », réalisée en 2010 par les membres du projet PEPS, a permis de dégager parmi les 14 premiers résultats, la répartition technologique suivante des capteurs de dihydrogène [Figure I.27] :

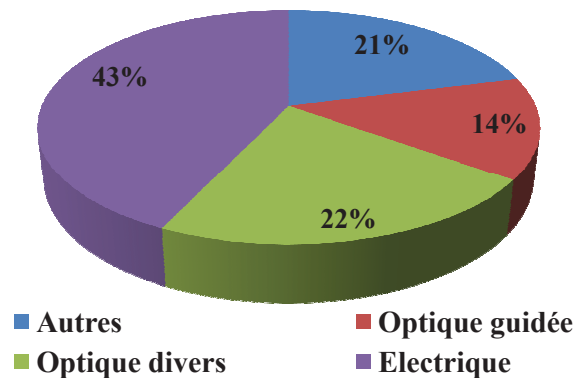


FIGURE I.27 – Répartition technologique du marché des capteurs de dihydrogène.

Son analyse, contrairement au monoxyde de carbone, révèle une répartition quasi-équilibrée des systèmes de détection, entre les technologies électriques (43%) et optiques (36%). Ce constat n'est évidemment pas une surprise, compte tenu de la nature explosive de ce gaz et des dangers, largement développés dans l'introduction précédente, qui en découlent.

Nous poursuivrons avec un état de l'art précis des capteurs de dihydrogène, basé sur l'analyse des brevets précédemment décrite, complétée par une étude bibliographique réalisée durant cette thèse.

3.3.2.b Capteurs non optiques

3.3.2.b.a Introduction

Les capteurs non optiques représentent à eux seuls 64% des systèmes de détection de dihydrogène existants, répartis en deux sous-ensembles : d'une part les capteurs électriques et d'autre part, les autres types de capteurs ;¹⁹ occupant respectivement 43% et 21% de ce marché [Figure I.27]. Parmi les dispositifs électriques, on trouve des capteurs : calorimétriques [101], électrochimiques [102], résistifs (MO_x) [103], **catalytiques (pellistors)**, **mécaniques**. Tandis que les autres types de capteurs, sont principalement des capteurs : acoustiques (QCM, SAW²⁰) [104] [105] ou à base de *nanostructures* (nanofils [106], nanotiges [107], nanotubes de carbone [108], nanoparticules [109]).

Pour éviter toute redondance, seuls les capteurs catalytiques et mécaniques feront dans la suite l'objet d'un développement ; le fonctionnement des autres types de capteurs non-optiques étant soit identique, soit voisin de celui de leurs homologues dédiés au monoxyde de carbone. De la même manière, les technologies en développement (*italique*) ne seront pas détaillées. Toutefois, afin d'être le plus complet possible, ces systèmes non détaillés font dès à présent l'objet d'un référencement bibliographique dense.

19. Regroupe les capteurs qui ne sont ni électriques, ni optiques.

20. Surface Acoustic wave.

3.3.2.b.b Capteurs catalytiques : pellistors

Généralités :

Le premier capteur catalytique a été imaginé par Jonson en 1923 et utilisé, pour la détection de méthane dans les mines [110, 111]. Aujourd'hui, ces systèmes communément appelés « pellistor », s'appuyant sur l'échauffement d'une couche de matériau sensible en présence du gaz ciblé, sont très répandus comme l'atteste l'étude de marché réalisée par Hysafe en 2006 [112].

Selon le cheminement maintenant habituel, nous expliquerons dans un premier temps le fonctionnement détaillé de ces capteurs, en prenant pour principal support le schéma de principe [Figure I.28]. Puis, nous listerons les caractéristiques majeures de ces dispositifs au regard de la détection de H_2 .

Principe de détection détaillé

Ces capteurs sont constitués de deux bobines de platine, chacune intégrée dans une pastille (« pellet ») ou bille de céramique. Ces bobines ont deux fonctions : elles agissent à la fois comme chauffages et comme résistances thermomètres. La surface de l'une des deux billes, dite active, est recouverte d'un matériau catalytique, en générale du platine ou du palladium. L'autre bille, dite inactive (ou de référence), n'a rien à sa surface et agit comme un élément compensateur. En effet, les changements de paramètres environnementaux tels que l'humidité, la température ou encore la conductivité thermique du milieu ambiant, ayant le même impact sur les deux billes, peuvent ainsi être suivi dans le temps et compensés. Le système d'analyse pour ces dispositifs est un pont de Wheatstone²¹ [Figure I.28]. Lorsque le courant

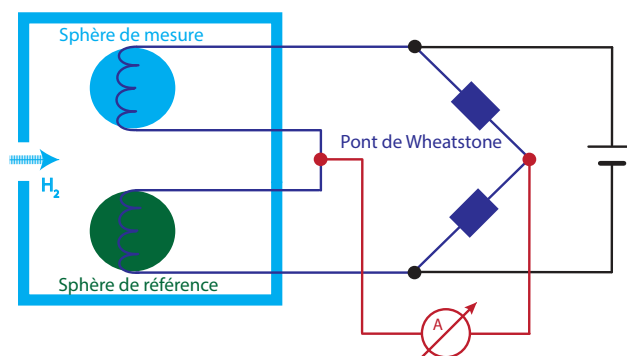


FIGURE I.28 – Schéma de principe d'un capteur catalytique (ou pellistor) de dihydrogène.

passé dans les deux bobines de platine, la température à la surface des billes avoisine les $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. A cette température, les molécules de dihydrogène (H_2) sont chimisorbées par la couche de matériau catalytique, qui catalyse l'oxydation exothermique (ou combustion) de H_2 par le dioxygène (O_2) de l'air ambiant précédemment adsorbé, en eau (H_2O)²². Il en résulte une augmentation de la température de la bille active,

21. Cf. [Figure I.21]

22. A rapprocher de la partie sur les capteurs de CO MO_x .

engendrant une variation de la résistance de la bobine correspondante qui finalement, provoque un déséquilibre du pont de Wheatstone.

Conclusion :

Pour conclure nous proposons une liste des principales caractéristiques technologiques de ces dispositifs :

- limite basse (usuelle) de détection de l'ordre de 4% dans l'air,
- temps de réponse inférieur à 10 secondes,
- sensibles à la température,
- sensibles à l'humidité,
- incertitude de l'ordre de 5%
- consommation électrique élevée de 0.5W à 3W,
- mauvaise sélectivité,
- inhibition (réversible) par les halogènes hydrocarbonés,
- empoisonnement (irréversible) au soufre,
- durée de vie de 3 à 5 ans.

3.3.2.b.c Capteurs mécaniques

Généralités :

Les capteurs mécaniques de dihydrogène, dont le fonctionnement et les principales propriétés seront détaillés dans la suite, sont basés sur la modification des propriétés physiques d'une couche métallique en présence de H₂.

Principe de détection détaillé

Le coeur de ces systèmes de détection est un micro-levier [113] (ou un ensemble de micro-leviers [114]) dont l'une des faces est recouverte d'une couche de palladium ; intégré classiquement dans des capteurs résistifs [114] ou capacitifs [113, 115]. Basiquement, en présence de dihydrogène dans le milieu à sonder, le palladium absorbe les molécules de ce gaz. Cette absorption, à l'échelle structurale du palladium, correspond à l'insertion de molécules de H₂ dans les espaces interstitiels du réseau métallique. S'en suit, une expansion volumique du film de palladium, transcrite en une courbure mécanique du micro-levier, dont l'une des extrémités est fixe. Ce phénomène engendre alors la variation d'une grandeur électrique²³ mesurable, qui dépend du type de détection utilisée [Figure I.29]. L'efficacité de cette transduction mécanique, déterminante pour la sensibilité et le temps de réponse du dispositif de détection, est étroitement liée aux propriétés mécaniques de l'interface palladium/micro-levier qui, au fil des cycles d'absorption/désorption (i.e. expansion/contraction), subi des dommages structuraux irréversibles (cf [Section 3.3.2.c.b]). Par conséquent, la majorité des développements réalisés sur ces capteurs, portent sur la mise au point d'alliages de palladium plus robustes, l'implantation de sous-couches de stabilisation mécanique entre le palladium et le micro-levier ainsi

²³. A noter, la présence dans la littérature d'un système de détection optique du mouvement du levier [116].

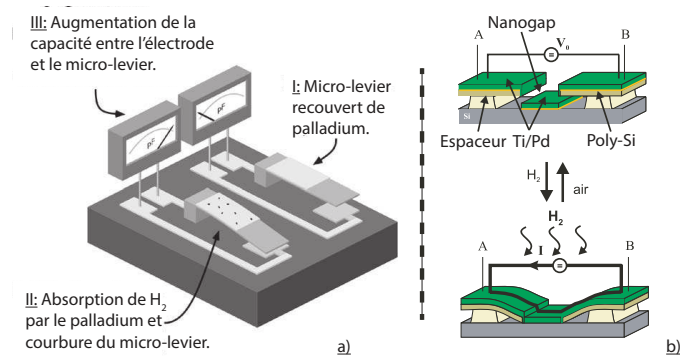


FIGURE I.29 – Schémas de principe d'un : a) capteur capacitif, b) capteur résistif de dihydrogène. Crédit image[113, 115].

que, l'isolation d'une technique optimale de dépôt ; qui semble être actuellement le bombardement ionique.

Conclusion :

Pour finir, nous fournissons ici une liste des principales caractéristiques de détection de ces capteurs :

- plage de détection usuelle de 0.1% à 100%,
- temps de réponse de quelques dizaines de secondes,
- bonne sélectivité,
- forte compacité,
- sensibles à l'humidité,
- peu robustes,
- empoisonnement.

3.3.2.c Capteurs optiques

3.3.2.c.a Introduction

Les capteurs optiques constituent 36% du marché total des capteurs de H_2 . Cette forte représentation est à relier à la nature explosive de ce gaz décrite précédemment. En effet, l'utilisation d'un mode de détection optique dans un environnement potentiellement explosif permet, d'une part d'éviter que le système lui-même soit une source d'allumage (signal optique et non électrique) et d'autre part, de déporter les instruments électroniques de mesure composant le système d'analyse, hors de la zone de détection via l'utilisation de fibres optiques. De plus, ce type de capteurs offre la possibilité de réaliser une détection distribuée (contrôle de plusieurs zones avec un unique système d'analyse) et présente l'avantage, d'être beaucoup moins sensible au bruit électromagnétique que les autres technologies.

L'étude de ces dispositifs particuliers, révèle une architecture commune à tous ces capteurs ; généralement composés d'une couche/d'un film de matériau sensible au dihydrogène, déposée sur/en interaction avec un système optique. Ainsi, une variation de la concentration en dihydrogène du milieu à analyser $\Delta[H_2]$ induit un

changement ΔX des propriétés X du matériau sensible qui provoque à son tour, une modification ΔY du comportement Y du système optique, mesurable par un circuit d'analyse déporté. Cette architecture commune est schématisée par la [Figure I.30]. C'est alors fort logiquement, que dans la suite nous présenterons, en premier lieu

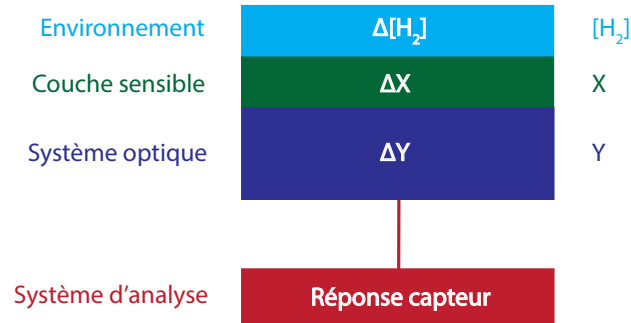


FIGURE I.30 – Architecture commune des capteurs optiques de dihydrogène.

une courte étude des principaux matériaux sensibles utilisés que nous relierons dans un second temps, aux différentes solutions optiques existantes.

3.3.2.c.b Matériaux sensibles pour la détection optique

Le palladium (Pd)

Le matériau sensible le plus communément utilisé pour la détection de dihydrogène est le palladium (Pd) ; l'adsorption du dihydrogène par ce dernier provoquant des changements structuraux de ce métal noble, se manifestant par la modification des propriétés à la fois électrique (résistance électrique), optique (transmittance optique) et thermique des couches sensibles contenant cet élément. Fedtke et al. ont d'ailleurs développé un capteur basé sur la mesure des deux premières [117]. En ce qui concerne la variation de la transmittance optique des couches de palladium en présence de H_2 , il a été observé que l'adsorption du dihydrogène par ces couches engendrait une augmentation réversible de leur transmittance dans le domaine visible. Toutefois, ce comportement est loin d'être généralisable, dans la mesure où l'effet inverse a aussi été mis en évidence pour des films extrêmement minces [118]. Quoiqu'il en soit, cette propriété permet d'utiliser directement le palladium comme élément central de systèmes de détection optique basés sur la mesure de la transmittance ; comme les micro-miroirs que nous présenterons plus en aval de cette partie. La mesure optique des changements de propriétés thermiques du palladium induite par le dihydrogène est une autre option de détection optique présente dans la littérature [119].

Bien que très majoritairement employé comme élément sensible dans ces dispositifs, le palladium présente néanmoins quelques limitations. La principale, est les dommages mécaniques irréversibles tels que le craquèlement, le cloquage et le délaminage causés aux couches par l'exposition répétée de celles-ci à H_2 . Ces dégradations mécaniques ont deux conséquences majeures. La première, est naturellement une

dégradation prématurée des performances du capteur ; qui sont en générale très dépendantes à la fois de l'état de surface des couches sensibles mais aussi de la qualité de la jonction couche sensible/fonction optique de détection. La seconde, est une limitation des concentrations accessibles par ces capteurs, l'instabilité mécanique de ces films augmentant avec la concentration du dihydrogène. Les solutions envisagées pour remédier à ceci, sont de deux types. Premièrement, l'emploi d'alliages de type palladium/nickel (Pd/Ni) [120, 121], palladium/or (Pd/Au) [122–124], palladium/argent (Pd/Ag) [125], qui permet de repousser la concentration seuil en dihydrogène à partir de laquelle ces phénomènes deviennent prépondérants, de garantir une meilleure stabilité mécanique en dessous de cette valeur seuil, et enfin de diminuer le temps caractéristique du phénomène d'adsorption (diminution du temps de réponse du capteur). Deuxièmement, d'insérer une couche de matériau entre le palladium et le dispositif optique, ou sous-couche de stabilisation mécanique. Ces couches de nature différente : nickel (Ni) [126], composés volatiles organiques (VO_x) [127, 128], fluorure de calcium (CaF_2) [117] ou encore polymère [129], ont démontré leur efficacité vis-à-vis de ces phénomènes. Un dernier problème inhérent à l'utilisation du palladium comme couche sensible, est son possible empoisonnement aux composés soufrés que sont par exemple : SO_2 et H_2S [117] [130]. Les voies de recherche suivies pour résoudre celui-ci, sont le développement d'alliages insensibles au soufre et la mise en place de barrières chimiques de protection.

Matériaux chéromochromiques

La couleur de certains oxydes métalliques change avec leur degré d'oxydation ; ce qui engendre une variation de l'absorption optique des couches constituées de ces oxydes dans une gamme spectrale donnée. Cette propriété est largement exploitée pour la détection optique de dihydrogène, notamment avec l'utilisation de couches d'oxyde de tungstène (VI) (WO_3). Ces couches sont typiquement des alliages : WO_3/Pt [131, 132], WO_3/Pd [133–135] ; où le platine (Pt) et le palladium jouent le rôle de catalyseurs de la réaction entre le dihydrogène et l'oxyde métallique. Il a été démontré, que l'utilisation d'alliages $\text{WO}_3/\text{Pt}/\text{Pd}$, offrait de meilleures sensibilités et une stabilité mécanique accrue par rapport aux alliages simples précédemment cités [136]. Enfin, le dopage de l'oxyde de tungstène(VI) avec de l'eau, permettrait d'augmenter la sensibilité ainsi que de diminuer le temps caractéristique de la réaction avec le dihydrogène, en rendant ces couches plus poreuses [135]. Il est aussi important de souligner que l'oxyde de tungstène (VI) n'est pas le seul oxyde métallique à être utilisé de la sorte. Sont aussi présents dans la littérature, des couches sensibles constituées d'alliages oxyde de molybdène(VI)/palladium (MoO_3/Pd) [137] et or/oxyde de cobalt(II, III) ($\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$) [138]. Enfin, la sensibilité au dihydrogène (selon le même mécanisme) de matériaux autres que des oxydes métalliques a été rapportée. C'est le cas de métaux de transition comme l'yttrium (Y) [139] et le lanthane (La) [140], ou encore d'alliages contenant du magnésium (Mg) [141, 142].

3.3.2.c.c Capteurs photoniques

Généralités :

La totalité des systèmes photoniques de détection de dihydrogène recensés dans

le cadre de cette étude bibliographique sont des capteurs réfractométriques. Ainsi, la grandeur X caractéristique du matériau sensible impactée par une variation de la concentration du milieu en H_2 est l'indice de réfraction. Néanmoins, il est possible de les diviser en deux grandes familles selon le mécanisme de transcription de cette variation d'indice de réfraction, soit selon les différents paramètres Y . On distingue ainsi, les capteurs s'appuyant sur une variation de la réflectivité dont les principaux représentants sont les systèmes de micromiroirs et ceux s'appuyant sur une variation du trajet optique parcouru par la lumière, ou systèmes interférentiels.

Systèmes de micromiroirs :

Les systèmes typiques de micromiroirs utilisés pour la détection de dihydrogène, sont constitués d'une fine couche de matériau sensible, classiquement du palladium, déposé sur la face clivée de sortie d'une fibre optique [Figure I.31 a), b)]. Le changement d'indice de réfraction du palladium sous l'action du dihydrogène, entraîne alors une variation de la réflectivité (ou de la transmission) de cette couche qui peut être reliée à la variation de la concentration de H_2 dans l'environnement sondé [126, 143].

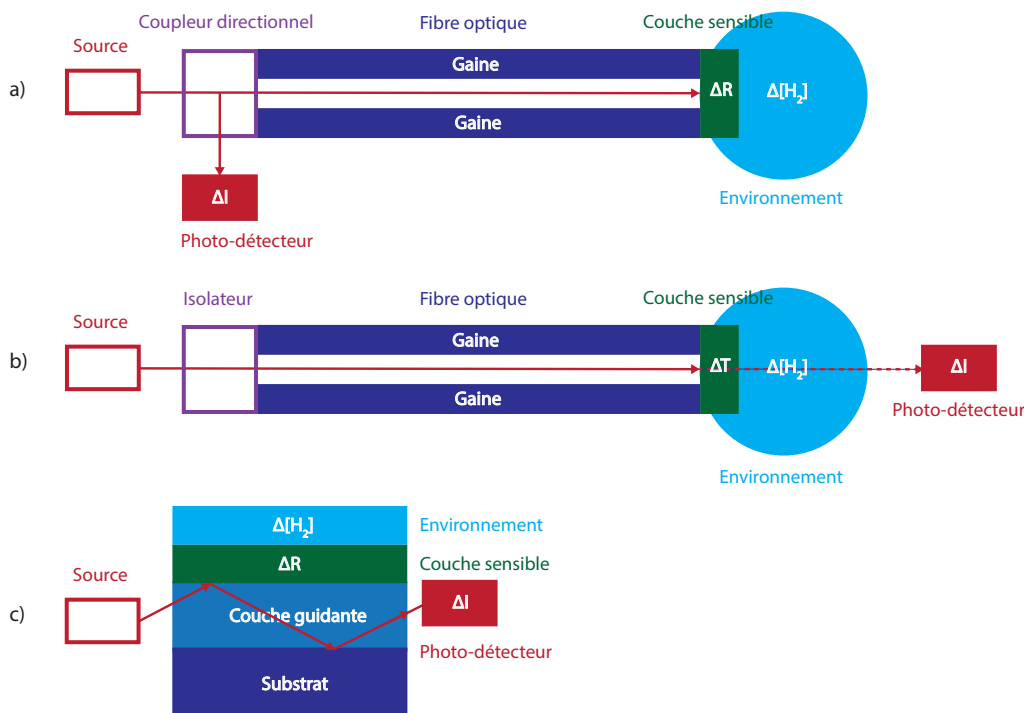


FIGURE I.31 – Schéma de principe d'un capteur photonique classique de type micromiroir de dihydrogène : a) fibré fonctionnant en réflexion, b) fibré fonctionnant en transmission, c) planaire fonctionnant en transmission.

A noter qu'il existe d'une part des raffinements de ces systèmes pour des domaines d'applications particuliers, comme l'aérospatial [144] et que d'autre part, même si la technologie fibrée²⁴ est encore très largement majoritaire pour ce type

24. Technologie dite « optrode » ou « optode ».

de détecteurs, on trouve dans la littérature des capteurs de dihydrogène planaires fonctionnant sur le même principe [Figure I.31 c)] [63].

Systèmes interférentiels :

Les systèmes interférentiels de détection de H_2 quant à eux, transcrivent le plus souvent, la variation de chemin optique (i.e. de phase) engendrée par une variation de l'indice de réfraction du matériau sensible, sous l'effet d'une variation de la concentration en dihydrogène de l'environnement sondé, en une variation de l'intensité optique de sortie mesurable avec un simple photodétecteur. A l'instar, des systèmes de micromiroirs présentés ci-dessus, on constate une domination très marquée des optodes ; les principaux types d'interféromètres employés étant :

- l'interféromètre de Michelson [Figure I.32 a)] [145],
- l'interféromètre de Mach-Zehnder [Figure I.32 b)] [146–148],
- l'interféromètre de Sagnac [Figure I.32 c)] [149],
- l'interféromètre de Fabry-Pérot²⁵ [Figure I.32 d)] [150],
- le réseau de Bragg²⁶ [Figure I.32 e)] [151–154],

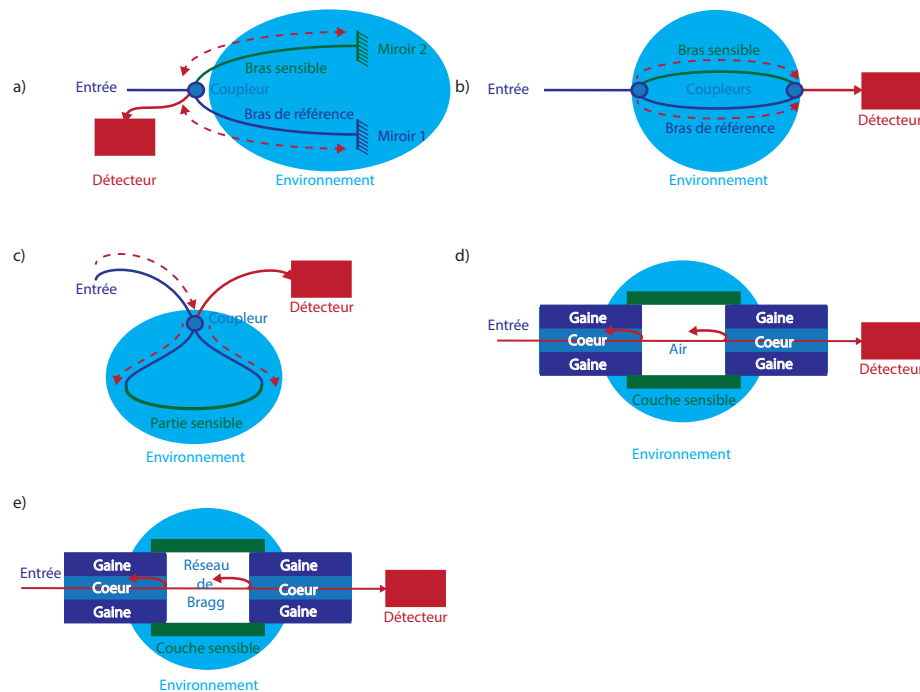


FIGURE I.32 – Schémas de principe des principaux interféromètres : a) de Michelson, b) de Mach-Zehnder, c) de Sagnac, d) de Fabry Pérot, e) réseau de Bragg, fibrés utilisés pour la détection de dihydrogène.

25. Précisons que ces interféromètres ne sont pas « purement réfractométriques » dans la mesure où le changement intervenant dans les dimensions physiques de la couche sensible occasionné par les phénomènes d'adsorption/désorption successifs participent incontestablement à la modification de la longueur de la cavité Fabry-Pérot (i.e. de l'intervalle spectral libre).

26. Idem, mais sous forme d'une modification du pas du réseau de Bragg (i.e. de la longueur de Bragg).

La mise en oeuvre pratique de chacun d'entre eux est précisément décrite dans la publication de Lee et al. [149].

Conclusion :

Pour achever la présentation des capteurs photoniques de dihydrogène, nous listons ici leurs principales caractéristiques de détection :

- gamme de détection usuelle 1% à 100%,
- temps de réponse de l'ordre de la minute,
- gamme de température de fonctionnement de -200 ° C à l'ambiante,
- tous les problèmes liés à l'utilisation de matériaux sensibles,
- forte consommation électrique,
- durée de vie de l'ordre de 2 ans.

3.3.2.c.d Capteurs plasmoniques

Généralités :

Les plasmons de surface sont des ondes électromagnétiques de surface qui se propagent parallèlement à l'interface entre un matériau diélectrique et un métal [155]. Cette nature particulière, les rend très sensibles à tous les changements structuraux que peut subir la surface métallique. Il existe un très grand nombre de techniques différentes pour exciter des plasmons de surface, comme par exemple : le couplage par prisme, le couplage par réseau [156], ou encore au moyen de guides optiques planaires ou fibrés [157]. En revanche, seul un nombre limité de métaux permettent de générer ce type d'ondes électromagnétiques ; l'or et l'argent étant les plus connus et les plus communément utilisés [158]. Le palladium est un autre métal possédant cette propriété qui, conjuguée à son interaction sélective avec le dihydrogène, en fait un candidat privilégié en tant que matériau sensible pour ce type de systèmes de détection de H₂.

Principe de détection détaillé

Ces systèmes de détection sont des capteurs réfractométriques s'appuyant sur le phénomène de résonance plasmon²⁷. Basiquement, un changement d'indice de réfraction de la couche métallique sensible provoqué par une variation de la concentration en dihydrogène du milieu environnant, entraîne une modification de la longueur d'onde de résonance du plasmon de surface accessible, soit par une mesure directe de celle-ci, soit par une mesure de l'angle de résonance de la lumière incidente excitatrice du plasmon de surface ou enfin, par une mesure de l'intensité de cette même onde lumineuse réfléchie.

27. SPR : Surface Plasmon Resonance.

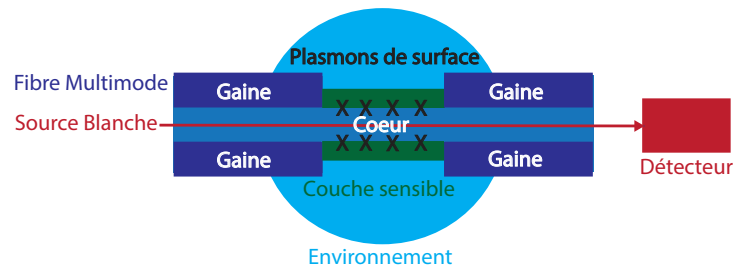


FIGURE I.33 – Schémas de principe d'un capteur fibré de dihydrogène s'appuyant sur le phénomène de SPR [130].

Chadwick et al. [130] ont été les premiers à développer un système de détection de dihydrogène utilisant le phénomène de SPR supporté par le palladium, par mesure de l'intensité de l'onde réfléchie [Figure I.33]. En outre, ils ont rapporté une meilleure sensibilité que pour les systèmes de micromiroirs fonctionnant avec la même couche sensible. De plus, dans des travaux postérieurs, ils font état de performances accrues de leur système, grâce à l'emploi d'un alliage sensible de palladium/nickel au lieu du palladium seul. Enfin, des recherches menées par Benson et al. [159] avec des matériaux chémochromiques tels que YH_2 et WO_3 déposés sur de l'or ou de l'argent, viennent enrichir le champ des possibles en matière de couches sensibles pour ce type de capteurs.

Conclusion :

Pour conclure, nous rassemblons ci-dessous les principales propriétés de ces capteurs, vis-à-vis de la détection de dihydrogène²⁸ :

- limite de détection basse usuelle inférieure à 1% dans l'air, record 0.04% dans l'azote [160], théorique de l'ordre du ppm dans l'air.
- temps de réponse supérieur à la minute (limité par les temps d'adsorption et de désorption),
- tous les problèmes liés à l'utilisation de matériaux sensibles,
- forte consommation électrique.

3.3.2.d Conclusion

Dans cet état de l'art consacré aux capteurs de dihydrogène, nous avons présenté les principaux systèmes de détection existants, leur fonctionnement détaillé associé à leurs caractéristiques propres. De manière analogue à ce qui a été réalisé pour le monoxyde de carbone, nous achevons cette partie par un tableau regroupant de manière condensée toutes ces informations. Il permettra d'avoir une vue d'ensemble de ce marché et de confronter entre-elles ces technologies dont la présentation a été volontairement découplée jusqu'alors.

28. En attirant l'attention du lecteur sur leur grande sensibilité (atteinte et potentielle) qui surclasse à notre connaissance celle de tous les systèmes photoniques actuels.

Principe de fonctionnement	Changement physique (mesurande)	Qualités	Défauts
Calorimétrique	Résistance/Conductivité électrique	Large gamme de concentrations accessibles, robuste, ne nécessite pas la présence de O ₂ pour fonctionner, grande stabilité dans le temps, résistant à l'empoisonnement, conception facile, bas coût.	Faible sensibilité, sensible à l'humidité.
Electrochimique	Intensité/Tension électrique	Très bonne sensibilité, peu énergivore, résistant à l'empoisonnement, fonctionnement à de hautes températures ambiantes possibles.	Sensible à la température, mauvais vieillissement, nécessite une calibration régulière, coût élevé, sensible au monoxyde de carbone.
Résistif (MO _x)	Résistance/Conductivité électrique	Très bonne sensibilité, faible temps de réponse, durée de vie acceptable, large gamme de températures de fonctionnement, bas coût, consommation électrique acceptable.	Mauvaise sélectivité, sensible à l'humidité, sensible à la température, haute température de fonctionnement, empoisonnement, mauvaise stabilité dans le temps affectant notamment la réversibilité, nécessite de l'O ₂ pour fonctionner.
Catalytique (Pellistor)	Température/Résistance	Robuste, durée de vie élevée, large gamme de température de fonctionnement.	Mauvaise sélectivité, très énergivore, nécessite de 5 à 10% de O ₂ pour fonctionner, sensible à la température, à l'humidité, empoisonnement au phosphore, au soufre.
Acoustique (QCM, SAW)	Fréquence de résonance	Très bonne sensibilité, fonctionne de l'ambiante jusqu'à environ 100°C, <i>fonctionne à l'ambiante</i> , ne nécessite pas de O ₂ pour fonctionner.	Sensible à l'humidité, sensible à la température, dérive temporelle forte, <i>instable à plus haute température</i> .
Mécanique (microlevier)	Courbure/Elongation	Micro usinage, petite taille, aucune source d'allumage en environnement explosif, ne nécessite pas la présence de O ₂ pour fonctionner.	Temps de réponse lent, empoisonnement, peu robuste.
Photonique	Fréquence/Intensité optique	Bonne sensibilité, aucune source d'allumage en environnement explosif, insensible aux interférences électromagnétiques, ne nécessite pas la présence de O ₂ pour fonctionner, détection distribuée possible.	Interférences avec la lumière ambiante, dérive temporelle élevée, relativement énergivore, empoisonnement.
Plasmonique	Fréquence/Intensité optique	Très bonne sensibilité, aucune source d'allumage en environnement explosif, insensible aux interférences électromagnétiques, ne nécessite pas la présence de O ₂ pour fonctionner, détection distribuée possible.	Interférences avec la lumière ambiante, dérive temporelle élevée, relativement énergivore, empoisonnement.

FIGURE I.34 – Tableau comparatif des différentes technologies de détection de dihydrogène existantes.

3.4 Le capteur PEPS

3.4.1 Architecture du capteur

Le capteur PEPS reprend l'architecture classique des capteurs optiques de dihydrogène, précédemment présentée (cf. [Figure I.30]). Ainsi, comme ces derniers, il est constitué d'une couche de matériau sensible, en interaction/en contact avec un composant optique, réagissant sélectivement et de manière réversible avec le gaz ciblé (H_2 ou CO). De nouveau, comme la grande majorité de ceux-ci, il appartient à la famille des capteurs réfractométriques, à la différence près que, le phénomène physique exploité pour réaliser la fonction de détection n'est pas directement un changement de l'indice de réfraction de la couche sensible, mais une variation de celui des matériaux constituant le composant optique. Ce mode de fonctionnement original est due à l'utilisation de nanopoudres catalytiques comme élément sensible²⁹. En effet, lorsqu'une quantité suffisante de gaz cible se trouve dans l'environnement à sonder, celui-ci va réagir de manière exothermique avec la nanopoudre catalytique, et provoquer ainsi un échauffement local de la couche sensible, qui par échange d'énergie sous forme de chaleur, va contribuer à l'établissement d'un gradient thermique transversalement à la structure, qui aura pour effet de modifier l'indice de réfraction des matériaux constitutifs du composant photonique, via l'effet thermo-optique. Ce mécanisme de détection est décrit sur la [Figure I.35] :

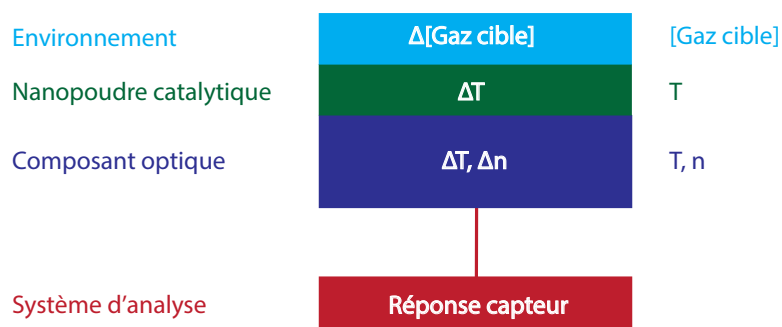


FIGURE I.35 – Schéma du principe de détection sur lequel s'appuie le capteur PEPS.

Au regard du mécanisme de détection mis en jeu, ces capteurs peuvent être qualifiés de capteurs catalytiques réfractométriques ou encore de pellistors réfractométriques. Nous privilégierons cette dernière dénomination dans la suite de ce document.

3.4.2 Le consortium

Le consortium du projet est composé de cinq partenaires. La complémentarité de ses membres permet de couvrir le champ pluridisciplinaire du projet : synthèse et caractérisation de matériaux, catalyse, simulation fabrication et caractérisation de composants photoniques, métrologie. Le rôle de chaque entité contribuant au projet est décrit brièvement afin de donner un aperçu global du fonctionnement du consortium :

²⁹. Ceci le place ainsi dans la famille des capteurs catalytiques.

- **Laboratoire SYMME (SYstèmes et Matériaux pour la MEcatronique)** situé à Annecy : Ce laboratoire est spécialisé dans la synthèse des poudres catalytiques et l'instrumentation. C'est au sein de cette équipe que le projet a été conçu.
- **Laboratoire IRCELYON (Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon)** : l'équipe Matériaux Fonctionnels de ce laboratoire est impliquée dans la modélisation et la caractérisation des phénomènes surfaciques intervenant dans la catalyse hétérogène. A ce titre, elle étudie les taux de conversion de catalyseurs, et peut ainsi déterminer le rendement calorifique des poudres utilisées. Elle travaille étroitement avec le laboratoire SYMME afin de déterminer les meilleures compositions et microstructures des poudres. Une des méthodes de dépôt des poudres sur les transducteurs optiques est également étudiée dans leurs locaux.
- **Laboratoire IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence)** situé à Marseille : le rôle de ce laboratoire est de déterminer, au sein de l'équipe OPTO-PV, les propriétés optiques et thermo-optiques des matériaux utilisés pour le transducteur. L'IM2NP caractérisera également les prototypes finaux fabriqués par KLOE grâce à l'expertise de l'équipe micro-capteurs dans ce domaine.
- **KLOE SA** située à Montpellier : l'entreprise KLOE est un acteur majeur dans la conception et la vente de réseaux de capteurs optiques de gaz, et possède la technologie nécessaire pour réaliser des architectures optiques complexes et adaptées au projet. KLOE effectue également les dépôts des poudres catalytiques sur les composants optiques réalisés.
- **Laboratoire IES (Institut d'Electronique du Sud)** situé à Montpellier : au sein du groupe TÉHO, notre équipe est spécialisée dans la conception, fabrication et caractérisation de composants photoniques planaires (principalement organo-minéraux). Notre rôle dans ce projet est de proposer des architectures photoniques pouvant potentiellement répondre au cahier des charges du capteur PEPS et de simuler numériquement le comportement optique de ces composants. Nos interlocuteurs préférentiels sont naturellement l'IM2NP, qui nous fournit les paramètres des matériaux à utiliser et l'entreprise KLOE, en charge de la fabrication et de la caractérisation optique des composants, qui nous renseigne dans un premier temps sur la faisabilité puis, une fois fabriqués, sur l'adéquation entre leur caractérisation et nos simulations.

3.4.3 Éléments constitutifs du capteur et étapes de développement

3.4.3.a Poudres catalytiques

3.4.3.a.a Introduction

Les propriétés catalytiques de certains matériaux ne se manifestent que lorsque les dimensions des structures sont réduites à l'échelle nanométrique, sous forme de poudres de nanoparticules. Deux explications à ce phénomène sont possibles ; la première étant un rapport amélioré entre l'aire surfacique active et le poids du matériau (aire spécifique) ; la seconde trouve son origine dans les propriétés chimiques du matériau, souvent très différentes par rapport à celles associées à l'état

massif. Une telle divergence des propriétés des matériaux n'est pas étonnante puisqu'en créant des agglomérats de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, typiquement composés de quelques milliers d'atomes, nous travaillons avec des objets de l'ordre de grandeur de molécules. Des efforts conséquents ont été dépensés afin de comprendre comment les atomes s'organisent dans des structures possédant de telles dimensions [161]. Les résultats montrent qu'il y a une grande augmentation du nombre d'atomes possédant un facteur de coordination faible; c'est-à-dire des atomes qui se trouvent aux coins ou longeant les arêtes des structures. De tels atomes possèdent des électrons non liés qui sont susceptibles d'intervenir dans des réactions chimiques. Le graphique de la [Figure I.36] montre l'évolution des proportions relatives des atomes occupant chaque type de site (intégré dans une surface, dans une arête, ou sur un coin) sur une nanoparticule de forme cuboctaédrique.

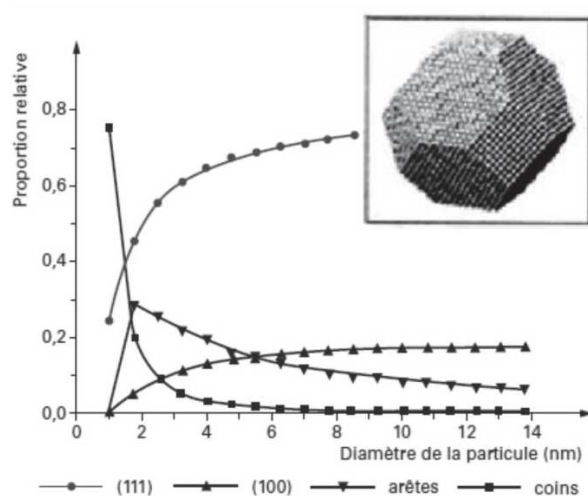


FIGURE I.36 – Proportions relatives des sites occupés par les atomes dans une structure cuboctaédrique, dont un exemple est montré dans l'image en haut à droite. Les courbes (111) et (100) correspondent aux faces. On note l'augmentation de la proportion d'atomes occupant des sites isolés avec la diminution du diamètre de la particule³¹. Crédit d'image [161]

Le catalyseur développé pour le projet PEPS est composé de nanoparticules d'or sur un support d'oxyde métallique, noté chimiquement Au/MO_x . Il est à noter que le support ne peut être choisi arbitrairement. En effet, afin d'améliorer les propriétés catalytiques du système, l'utilisation d'un oxyde facilement réductible (pouvant accepter des électrons), tels le dioxyde de zirconium (ZrO_2), le dioxyde de titane (TiO_2), ou encore le dioxyde de cérium (CeO_2) est préférable. Les études approfondies menées à Taiwan par le National Center for High Performance Computing [162], ont abouti à la détermination des dimensions optimales des nanoparticules d'or par une description complète du mécanisme chimique intervenant dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. Ces travaux sont basés sur des nanoparticules d' Au_{29} , plus petite structure à présenter des atomes d'or avec une coordination de 5 (liés avec seulement 5 atomes voisins) au lieu de 6 typiquement. Il est démontré que

31. Le premier point de la courbe correspondant aux arêtes est vraisemblablement erroné et ne doit donc pas être pris en compte.

la réaction commence par la chimisorption d'une molécule de monoxyde de carbone sur un atome d'or de coordination 6 et d'un oxygène diatomique sur deux atomes d'or avec une coordination de 5, formant ainsi un « pont ». Il s'en suit la formation d'un état intermédiaire où les molécules adsorbées se rapprochent et forment une liaison covalente, qui se poursuit par la libération d'une molécule de dioxyde de carbone, laissant ainsi un seul atome d'oxygène lié aux atomes d'or de conjugaison 5. Après l'adsorption d'une deuxième molécule de monoxyde de carbone, les liaisons entre l'oxygène et l'or sont rompues, laissant place à la formation d'une seconde molécule de dioxyde de carbone. Le catalyseur est alors de nouveau dans son état d'origine, comme cela doit être le cas par définition.

Le suivi énergétique du processus montre que les premières étapes (adsorption de O_2 et de CO) sont suffisamment exothermiques pour fournir l'énergie d'activation nécessaire aux dissociations des liaisons qui suivent. Le bilan global du mécanisme est de $-6,62\text{eV}$ pour la conversion de deux molécules de monoxyde de carbone en une de dioxyde de carbone. Soit -319 kJ/mol de monoxyde de carbone converti.

Le signe négatif indiquant qu'il s'agit d'un processus exothermique. Ceci est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale donnée par l'IRCELYON et SYMME de -250kJ/mol .

On note que, plus généralement, le système Au/ZrO_2 possède des pouvoirs catalytiques pour tout gaz pouvant être oxydé, tel que le dihydrogène qui forme de l'eau [163]. La sélectivité pour la conversion de monoxyde de carbone peut être assurée en contrôlant la température du système, comme on peut le constater sur la [Figure I.37]. On constate que le taux de conversion du dihydrogène est plus élevé que ce-

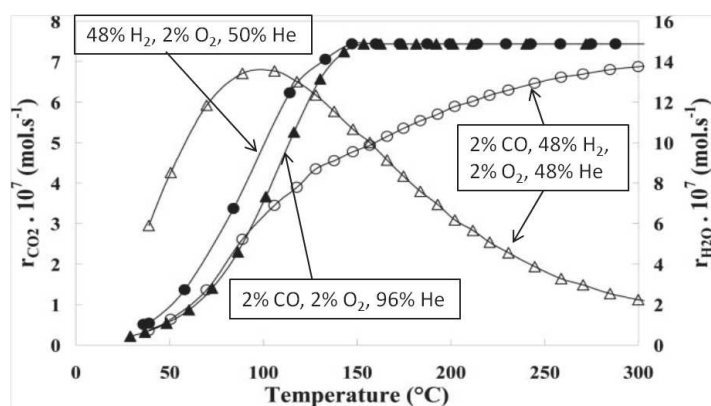


FIGURE I.37 – Taux de génération de dioxyde de carbone (r_{CO_2}) et de vapeur d'eau (r_{H_2O}) sur 10mg de catalyseur Au/ZrO_2 en fonction de la température. Débit total des gaz = $50\text{cm}^3/\text{min}$. Dans le cas où CO_2 et H_2 coexistent, les cercles et les rectangles représentent respectivement les taux de conversions du dihydrogène et du monoxyde de carbone. Crédit image [163].

lui du monoxyde de carbone pour des températures supérieures à 150°C quand les deux gaz sont présents. En dessous de cette température, le monoxyde de carbone est oxydé préférentiellement. Aux températures inférieures à 50°C , on remarque un taux d'oxydation très faible pour le dihydrogène quand le monoxyde de carbone est aussi présent, ce qui assure la sélectivité du système vers le monoxyde de carbone à température ambiante (25°C). Il est cependant important de souligner que, en

dessous de 100 ° C, le taux de conversion de monoxyde de carbone est beaucoup plus élevé en présence de dihydrogène à une température donnée. Plusieurs explications à ceci sont proposées dans la littérature [164], avec l'évocation notamment de la formation d'espèces intermédiaires avec des molécules d'eau créées par l'oxydation préalable du dihydrogène sur le catalyseur. La [Figure I.38] montre l'évolution du taux de conversion de CO en présence d'une concentration variable de vapeur d'eau [165]. Il est à noter que, de manière générale, à une température donnée, le taux de conversion croît avec la concentration de vapeur d'eau. Cependant, au-delà de 250 ° C et en dessous de 100 ° C, la propriété catalytique de la vapeur d'eau n'est plus mise en évidence. Aux températures basses, ceci peut s'expliquer par la condensation d'eau sur le catalyseur, bloquant certains sites actifs.

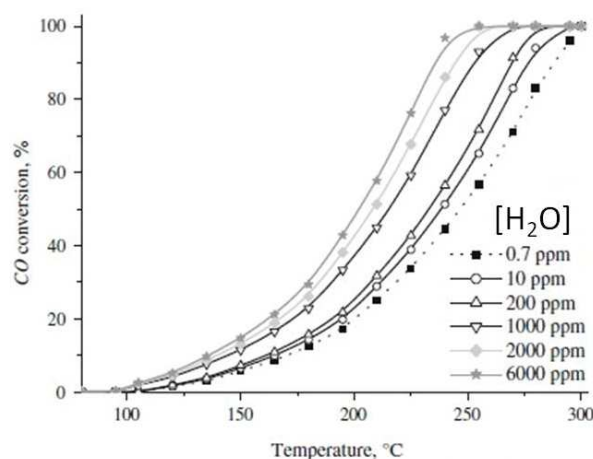


FIGURE I.38 – Conversion de monoxyde de carbone en fonction de la température en présence d'une concentration variable de vapeur d'eau. Concentrations : $[CO]=1,7\text{ppm}$, $[O_2]=3,4\text{ppm}$ $[He]=\text{balance}$. Crédit image [165].

3.4.3.a.b Préparation des poudres de Au/MO_x

La synthèse des poudres Au/MO_x est faite en partie au laboratoire SYMME par four à arc, et par voie de vaporisation laser à l'IRCELYON. Dans le premier cas, des fils d'or et de cérium sont fondus dans un four à arc afin de créer un alliage dont les proportions massiques sont égales pour les deux métaux ($Au_{0,5} Ce_{0,5}$). Cet alliage est écrasé mécaniquement à basse température pour le fragmenter, oxydé dans l'air à température ambiante pendant un mois, et finalement compacté de nouveau pour casser les grains. Des images issues de la microscopie électronique du matériau après chacune de ces étapes sont montrées sur la [Figure I.39]. Le résultat est un mélange de nanocomposites d'or et de CeO_2 , dont la taille des domaines de cohérence est estimée autour de 7nm par l'élargissement des pics de diffraction des rayons X grâce à la formule de Scherrer. La surface spécifique mesurée de la poudre est de l'ordre de $82\text{m}^2/\text{g}$, ceci grâce à la porosité des structures.

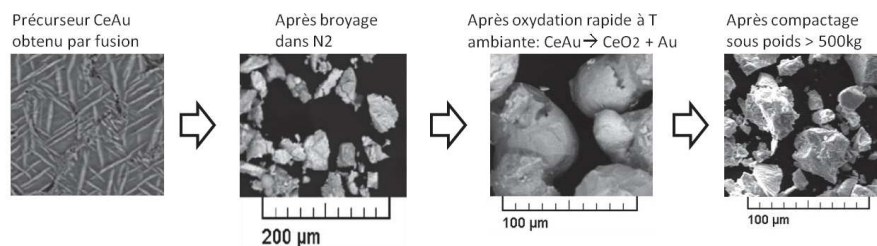


FIGURE I.39 – Images MEB montrant les étapes intermédiaires de l'obtention de la poudre catalytique.

La méthode de vaporisation laser employée par l'IRCELYON, utilise un laser YAG : Nd qui vise une cible constituée d'un barreau tournant contenant l'or et le titane. Un plasma est formé autour du barreau dû à la forte intensité lumineuse de la source, et les particules sont emportées par un flux de gaz inertes (Argon et Hélium) vers un substrat, comme on peut le voir sur la [Figure I.40]. Cette méthode

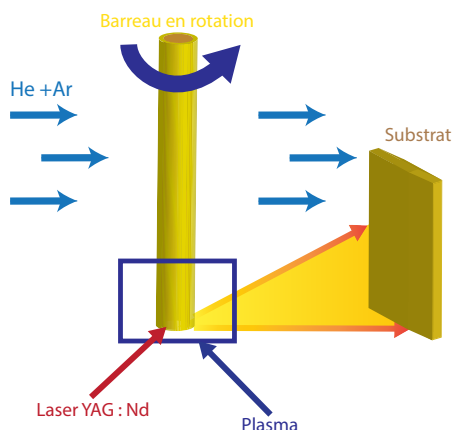


FIGURE I.40 – Schéma de principe de la technique de dépôt par vaporisation laser employée par l'IRCELYON.

de préparation aboutit directement à la formation des couches poreuses de Au/TiO₂, tandis que la méthode employée par SYMME fournit une poudre de Au/CeO₂ qui doit être déposée ultérieurement. Comme on le verra par la suite, l'intégration du catalyseur sur le dispositif de transduction optique présente une certaine difficulté afin d'assurer à la fois l'activité chimique et le fonctionnement optique du système résultant.

3.4.3.a.c Caractérisation

Le pouvoir catalytique des poudres synthétisées a été mesuré par l'IRCELYON. Leurs essais ont consisté à mesurer le taux de conversion de monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en fonction de la température. En comparant la capacité de conversion de chaque système Au/MO_x, il a été possible de déterminer que le meilleur support à basse température est le CeO₂, comme on peut le voir sur la [Figure I.41].

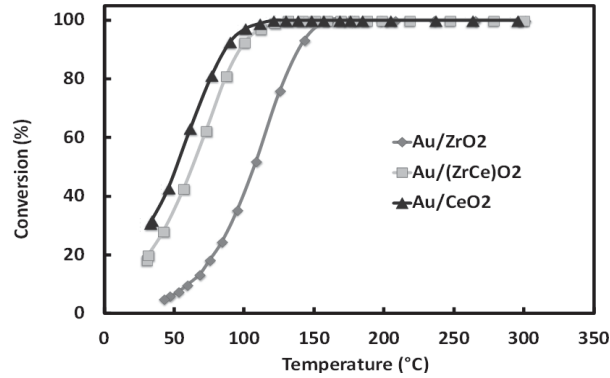


FIGURE I.41 – Taux de conversion de CO en CO₂ en fonction de la température pour trois systèmes Au/MO_x. Paramètres : masse d'or dans chaque cas 6 mg, proportions des gaz : 2% CO, 2% O₂, 96% He. Nota Bene 3 cycles de chauffage/refroidissement (pas montrés) sont nécessaires afin d'activer les poudres. Crédit image : IRCELYON.

Le comportement thermique des poudres lors de la réaction d'oxydation a été étudié au laboratoire SYMME à Annecy avec un banc d'essais sous gaz financé dans le cadre du projet PEPS [Figure I.42 a)]. Le montage est composé d'une chambre permettant de contrôler la matrice gazeuse, à laquelle un échantillon de poudre catalytique est soumis. Cette enceinte est dotée d'une plateforme faisant office de platine chauffante pour des matériaux qui nécessitent une énergie d'activation afin d'améliorer leurs performances catalytiques. De nombreuses entrées et sorties sont également prévues permettant de sonder les conditions d'essai et l'état de l'échantillon (température, hygrométrie, etc...). On note que la sonde de température intégrée dans l'enceinte ne permet pas dans notre cas de suivre le dégagement de chaleur associé à l'oxydation du monoxyde de carbone, les élévations de température associées étant de l'ordre du dixième de degré Celsius (cf mesures effectuées avec une caméra infrarouge). La sonde intégrée sert donc à contrôler la température du mélange gazeux injecté, cette grandeur pouvant influencer le taux de conversion du catalyseur.

Un hublot transparent aux radiations dans le domaine du moyen infrarouge est positionné au dessus de la plateforme afin de visionner la poudre avec une caméra de type FLIR (Forwards Looking Infra Red). Un exemple d'image obtenue avec celle-ci est donné par la [Figure I.42 (b)], où l'on met en relief les positions des zones d'échantillonnage permettant d'effectuer des mesures d'élévation de température en différentiel. En se référant aux températures de la zone de mesure et celle de référence, respectivement T_{mes} et T_{ref} , on définit alors l'élévation de température effective ΔT :

$$\Delta T = T_{mes} - T_{ref}. \quad (I.18)$$

Le résultat porté sur la [Figure I.42 (b)] a été obtenu avec 1mg de poudre Au/ZrO₂. Les concentrations de monoxyde de carbone envoyées dans le gaz vecteur (air sec), en conservant un débit constant, sont indiquées sur le graphique de la [Figure I.43]. Des temps de réponse et de recouvrement (balayage de l'enceinte avec de l'air pur) de l'ordre de 5 secondes ont été mesurés pour les différents mélanges gazeux. A l'issue de ces essais, nous avons déduit que le composant photonique qui sera chargé de traduire le dégagement de chaleur induit par les réactions d'oxydation, en signal

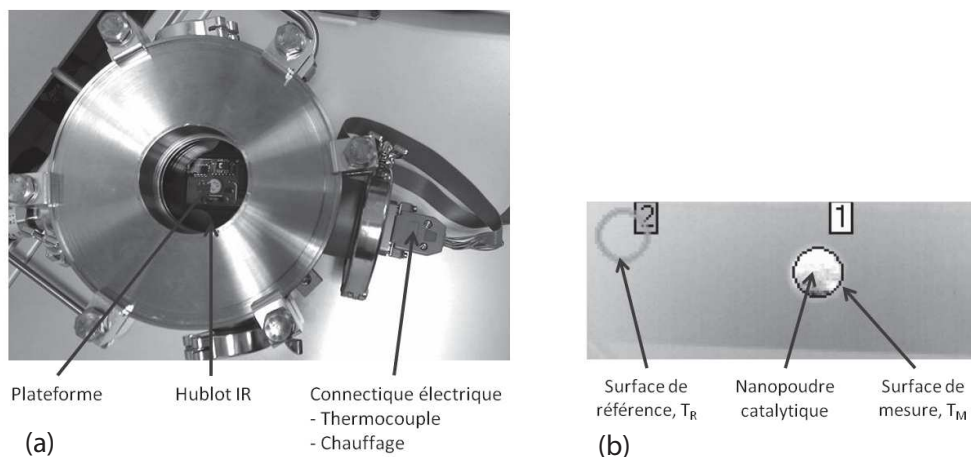


FIGURE I.42 – (a) : Enceinte pour essais sous atmosphère contrôlée et sa connectique, (b) : Exemple d'une image acquise par caméra thermique avec zones d'échantillonnage. Source : livrable tâche 5.1, projet PEPS, SYMME.

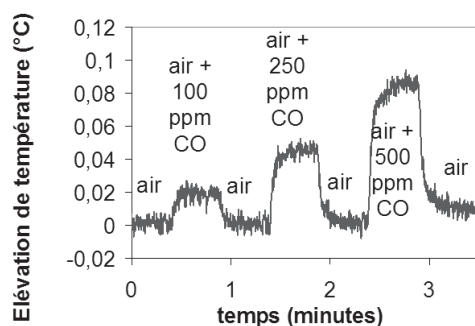


FIGURE I.43 – Elévation de la température en fonction du temps pour diverses concentrations de monoxyde de carbone diluées dans l'air sec. Crédit image : livrable tâche 5.1, projet PEPS, SYMME.

optique devrait être sensible à des changements de température de moins de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. En effet, la température atteinte par la poudre est la limite maximale de celle qui sera atteinte par le système entier à causes des pertes d'énergie sous forme de chaleur. On note que la quantité de poudre catalytique utilisée (1mg) est comparable à celle qu'il est prévu d'intégrer sur le composant photonique. Un ordre de grandeur de la réponse thermique de la poudre en présence de monoxyde de carbone peut être tiré du changement de température de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ observé pour 500 ppm de ce dernier dans l'air sec ; soit $2.10^{-4}\text{K.ppm}^{-1}$. Afin de remplir le cahier des charges qui prévoyait une sensibilité de l'ordre du ppm pour le monoxyde de carbone, le transducteur optique devra alors être sensible à des changements de température inférieurs à $2.10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4.3.a.d Intégration de la poudre active

Comme on le voit sur la [Figure I.35], la poudre catalytique doit être déposée sur l'architecture optique choisie afin de transmettre la chaleur cédée lors de l'oxy-

dation du monoxyde de carbone vers la partie sensible du dispositif. Le protocole associé à ce dépôt a fait l'objet de nombreuses modifications afin de conserver les propriétés catalytiques de la poudre après son intégration sur le composant optique. Trois acteurs ont été principalement impliqués dans cette démarche : SYMME, l'IRCELYON et KLOE, qui ont tous abordé le problème de façon très différente.

L'IRCELYON a procédé comme décrit précédemment dans la [Section 3.4.3.a.b], puisque la préparation des nanoparticules par ablation laser permet de les déposer directement sur un substrat cible. Dans le cadre du projet PEPS, KLOE a fourni un empilement guidant test, composé d'une couche guidante planaire recouverte d'une couche protectrice qui a servi de substrat. Des mesures optiques effectuées préalablement chez KLOE, ont permis de vérifier le bon fonctionnement du guide avant le dépôt des nanoparticules par ablation laser. Par contre, en réessayant le guide après le dépôt, il a été constaté que l'atténuation de ce dernier était fortement augmentée, indiquant que l'arrivée des particules sur la structure se faisait avec une énergie d'implantation trop élevée et que la couche guidante était endommagée. Etant donné que la cinétique des particules générées n'est pas un paramètre ajustable du montage de l'IRCELYON, la seule solution trouvée pour protéger l'architecture optique a été de déposer une couche protectrice plus épaisse. L'inconvénient de cette approche est de devoir placer une quantité plus importante de matière entre le matériau catalytique et la partie sensible du système, agissant comme une barrière thermique entre ces derniers. Il s'agit alors de trouver une épaisseur de couche protectrice qui offrira un compromis entre la protection et l'interaction thermique entre le transducteur optique et la poudre catalytique.

De son côté, KLOE a tenté d'intégrer la poudre catalytique dans une matrice de matériau organo-minéral déposée par spin-coating sur la surface du composant optique. Cette approche offre l'avantage de ne pas exercer de contraintes mécaniques sur l'architecture optique. Une fois de tels dépôts effectués, les structures ont été

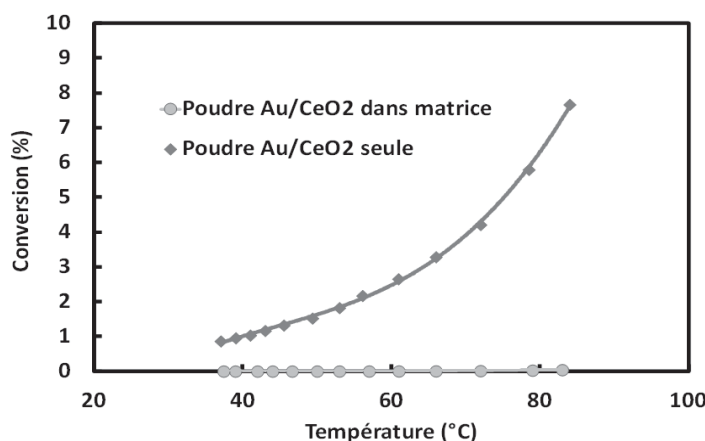


FIGURE I.44 – Taux de conversion de CO en CO₂ en fonction de la température ; pour 0,8mg de poudre de Au/CeO₂ avant et après dispersion dans une matrice organo-minéral. Le pouvoir catalytique de la poudre une fois intégrée dans ce matériau est quasiment nul. Crédit image : IRCELYON.

envoyées à l'IRCELYON où des caractérisations du pouvoir catalytique (identiques à celles décrites dans la [Section 3.4.3.a.b]) ont révélé que la poudre ne présentait

plus aucune activité après cette intégration, comme nous pouvons le constater sur la [Figure I.44]. Même en augmentant les proportions de poudre catalytique ajoutée au matériau organo-minéral, les propriétés catalytiques de la couche formée ne sont pas améliorées. Ceci nous amène à conclure que les particules de poudre sont encapsulées dans cette matrice, empêchant ainsi toute interaction avec l'atmosphère à sonder.

Plusieurs autres solutions ont été proposées par divers partenaires, notamment :

- l'IRCELYON : de monter la structure optique sur un support mobile lors du dépôt par ablation laser. Un support tournant permettrait de réduire la vitesse d'impact des particules sur la structure,
- l'IM2NP : de remplacer la couche protectrice par une couche de quelques microns d'épaisseur de polymère possédant les propriétés d'un isolant optique et une température de transition vitreuse basse. La structure serait alors chauffée afin de rendre le polymère collant avant d'être tamponnée dans la poudre catalytique ; en maîtrisant les différents paramètres (polymère utilisé, épaisseur déposée, pression appliquée lors du tamponnage).

Malheureusement, chacune de ces propositions s'est soldée par un échec, faisant de l'intégration des nanopoudres catalytiques Au/MO_x , sur le transducteur optique, un verrou technologique actuellement insurmontable. La principale cause de cet échec étant les caractéristiques morphologiques défavorables des grains composants celles-ci, constitués d'agglomérats d'environ $50 \mu\text{m}$ de diamètre et cela, malgré leur bonne sensibilité au CO (en termes d'élévation de température). Face à cette situation et afin de mener à bien ce projet, les membres du consortium ont décidé d'utiliser une poudre catalytique plus classique dont l'intégration sur le composant optique serait plus aisée, mais qui en revanche n'est sensible qu'au dihydrogène : un alliage palladium/platine déposé sur de l'alumine gamma ($\text{Pd}/\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Dans un premier temps, la [Figure I.45] permet de dégager le diamètre caractéristique des particules métalliques composants ce type de nanopoudre, soit de l'ordre de la dizaine de nanomètre, et laisse ainsi envisager qu'effectivement, de ce point de vue, son dépôt sera moins délicat.

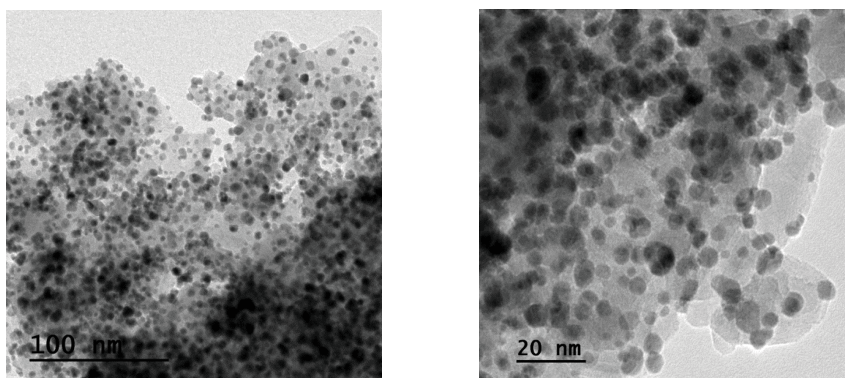


FIGURE I.45 – Photos des particules métalliques de la nanopoudre catalytique $\text{Pd}/\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtenues par microscopie électronique en transmission [cf. Livrable PEPS tâche 2].

Dans un second temps, la sensibilité vis-à-vis de H_2 de cette nanopoudre a été mesurée. Les résultats de cette caractérisation, reportés sur la [Figure I.46], révèlent une sensibilité moyenne de l'ordre de $8.10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C.ppm}^{-1}$, comparable à celle mesurée pour les nanopoudres Au/MO_x . L'étape suivante d'intégration de cette nanopoudre sur

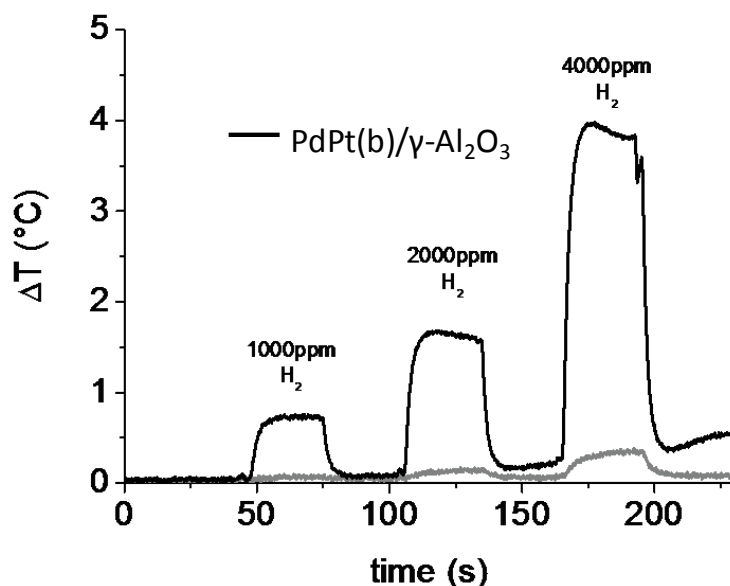


FIGURE I.46 – Sensibilité de la nanopoudre catalytique $Pd/Pt/\gamma-Al_2O_3$, pour différentes concentrations de dihydrogène dans l'air sec. Crédit image : SYMME.

le composant optique a été réalisée sous film de parylène, polymère sélectionné pour son très fort pouvoir de pénétration, son inertie physicochimique importante³² et la continuité des films obtenus dès les très faibles épaisseurs (100 nm sur « wafer » de silicium). Les résultats de caractérisation de la sensibilité de la nanopoudre $Pd/Pt/\gamma-Al_2O_3$, après dépôt sous film de parylène sur wafer de silicium, sont reportés sur la [Figure I.47] pour différentes épaisseurs du film de polymère. Ces résultats prometteurs montrent que les propriétés catalytiques du matériau actif sont peu altérées par le recouvrement de parylène. La propriété la plus remarquable, qui n'est pas mise en évidence par ces courbes, est la possibilité d'obtenir une réponse du catalyseur directement sans préparation particulière des conditions de tests. En effet, que ce soit pour la [Figure I.43] ou pour la [Figure I.46], les mesures correspondantes nécessitent un balayage à l'air sec pour se débarrasser de l'humidité non contrôlée qui peut entraver le fonctionnement du catalyseur, ainsi que quelques cycles d'exposition préliminaires au gaz cible. Les résultats présentés sur la [Figure I.47] ont été réalisés de cette façon de manière à pouvoir comparer la réponse de la poudre seule (courbe noire) avec celle recouverte de parylène (courbes grises), mais dès la première exposition au gaz, on observe une réponse des dépôts avec le parylène tandis que la nanopoudre seule ne réagit pas. Il est probable que les conditions de dépôt du parylène conduisent à l'activation du catalyseur, lui conférant ainsi une insensibilité remarquable à l'humidité ambiante puisque recouvert d'une couche hydrophobe. Cette propriété est très recherchée pour de nombreux types de capteurs. Par ailleurs, le maintien mécanique est bien assuré par le parylène. Cette solution de dépôt sera

³². Résistant à l'humidité à tous les solvants, aux acides et aux bases à température ambiante.

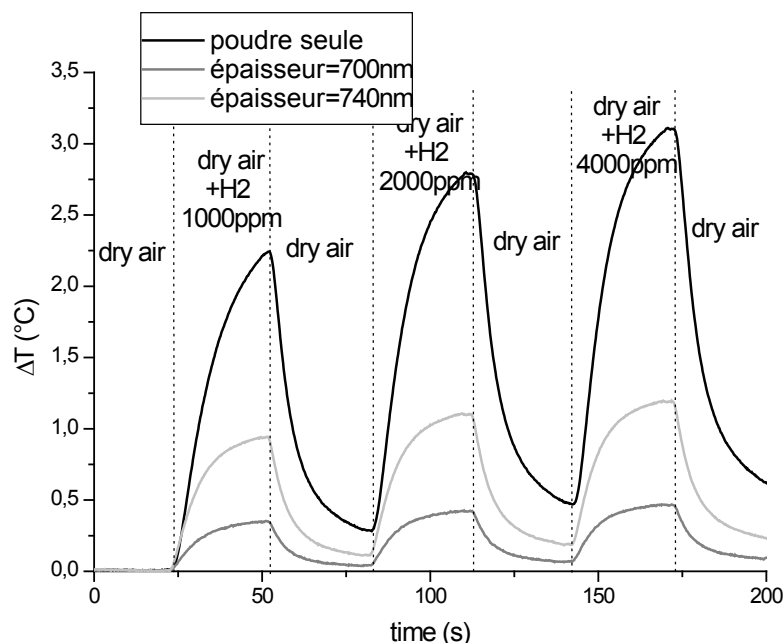


FIGURE I.47 – Mesure de la sensibilité de la nanopoudre catalytique Pd/Pt/ γ -Al₂O₃ selon le protocole suivant : des quantités de nanopoudre de l'ordre du mg ont été déposées sur des « wafers » de silicium. Ces « wafers » ont ensuite été placés dans le bâti de dépôt pour le recouvrement du parylène. Plusieurs épaisseurs de polymère ont été testées de manière à évaluer son influence sur la tenue mécanique et la perte des propriétés catalytiques du matériau. Crédit image : SYMME [cf. Livrable PEPS tâche 4.1].

donc celle choisie pour intégrer la nanopoudre catalytique Pd/Pt/ γ -Al₂O₃ sur le composant photonique.

3.4.3.b Le composant photonique

3.4.3.b.a Introduction

La conception d'un pellistor réfractométrique répondant aux caractéristiques³³ [Figure I.48] déduites des états de l'art respectifs des capteurs de monoxyde de carbone et de dihydrogène présentés au début de cette partie, passe nécessairement par l'optimisation des deux « étages » de transduction de ce dispositif, à savoir : les nanopoudres catalytiques sélectives (composition, mise en forme, intégration sur le composant, etc...) qui transcrivent une variation de la concentration de gaz cible en une variation de température, longuement développées précédemment et, le composant optique (choix, optimisation), transcrivant quant à lui, la variation de température évoquée, en une variation d'une grandeur optique mesurable. Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à la justification du choix de l'architecture, la démarche de son optimisation sera pour sa part, minutieusement décrite au cours du [Chapitre IV].

³³. qui le positionneront comme une solution viable de détection de monoxyde de carbone et d'hydrogène sur un marché déjà riche.

Propriété	Valeur visée CO	Valeur visée H ₂
Limite basse de détection	Inférieure à 1 ppm	1%
Résolution	Inférieure à 1 ppm	0,10%
Temps de réponse	Dizaine de secondes	1 seconde
Répétabilité des mesures	Inférieure à 1%	Inférieure à 1%
Dérive temporelle	Inférieure à 1 ppm/an	Inférieure à 0,1 %/an
Durée de vie	Supérieure à 5 ans	Supérieure à 5 ans
Sélectivité	CO	H ₂

FIGURE I.48 – Propriétés essentielles du capteur PEPS, au regard de la détection de CO et de H₂.

3.4.3.b.b Choix de l'architecture

Le premier choix à justifier, relatif à l'architecture du transducteur optique, est celui qui consiste à se tourner vers une technologie planaire plutôt que vers une technologie fibrée. Ce choix peut paraître surprenant, car il prend littéralement à contre pied la tendance majoritaire, sur laquelle nous avons insisté notamment au cours de l'état de l'art des capteurs de dihydrogène, résolument orientée vers l'utilisation des technologies fibrées. Son emploi se justifie pleinement ici, par la volonté de réaliser une plateforme de détection multigaz d'une grande compacité.

Le second porte sur la nature du composant. Ce système de détection étant réfractométrique, nous avons naturellement privilégié des composants interférentiels intégrés (cf. [Figure I.49]) dont nous avons évalué la pertinence vis-à-vis du mécanisme de détection particulier sur lequel s'appuie le pellistor réfractométrique, selon différents critères :

- la surface du composant (i.e. surface d'interaction avec l'environnement),
- la sensibilité thermique « présente » : basée sur des études bibliographiques préliminaires et sur la confrontation des mécanismes physiques mis en jeu,
- la faisabilité théorique : jugée principalement en considérant les caractéristiques intrinsèques des matériaux KLOE,
- la faisabilité technologique : qui ne concerne que le savoir-faire de l'entreprise KLOE et de fait, exclue les infrastructures dédiées dont dispose l'IES,
- le type de détection et le coût total qualitatif estimé du dispositif³⁴.

Les résultats de cette étude sont présentés sur la [Figure I.49].

³⁴. Composant optique plus système d'analyse déporté.

















	MZI	MMI	Résonateur intégré (disque, polygone)	Guide plasmonique (SPR)
Surface				
Sensibilité				
Faisabilité théorique				
Faisabilité technologique				
Type de détection	Ponctuelle	Ponctuelle	Ponctuelle/distribuée	Recul insuffisant
Mesurande/Coût du dispositif	Intensité/bas coût	Intensité/bas coût	Intensité/bas coût, Fréquence/ haut coût	Recul insuffisant

FIGURE I.49 – Evaluation et confrontation qualitatives des performances de détection (selon les critères retenus) des différentes architectures envisagées. L'échelle de valeur allant des couleurs chaudes vers les couleurs froides.

Leur exploitation positionne clairement les interféromètres multimodes (MMIs) comme les potentiels meilleurs candidats pour cette application, même si leur incapacité à réaliser de la détection distribuée reste un handicap de taille sur ce marché.

3.4.4 Conclusion

Dans cette partie consacrée au capteur PEPS, nous avons tout d'abord présenté le schéma global de détection de ce pellistor réfractométrique dédié à la détection conjointe de monoxyde de carbone et de dihydrogène, ainsi que l'intégralité des acteurs intervenant aux différents stades de son développement, en insistant sur le rôle de l'IES, quant à la sélection et à l'optimisation du composant photonique. Dans un second temps, le développement traitant des nanopoudres catalytiques a mis en lumière l'impossibilité technologique actuelle d'intégrer sur un dispositif photonique planaire les nanopoudres d'Au/MO_x initialement prévues, qui présentées des propriétés catalytiques avantageuses pour la détection sélective de CO et de H₂. Celles-ci ont dû être abandonnées, au profit d'un alliage de Pd/Pt/γ-Al₂O₃ recouvert d'un film de parylène, garantissant une très bonne stabilité mécanique et chimique de ce type de nanopoudre. L'activité de ce film (Pd/Pt/γ-Al₂O₃ + parylène), mesurée sur wafer de silicium en présence de dihydrogène, est comparable à celle des nanopoudres initiales, soit 8.10⁻⁴ °C.ppm⁻¹ ; mais est nulle pour le monoxyde de carbone. A cause de ce verrou technologique, ce capteur ne sera finalement sensible qu'à H₂. Pour finir, après étude, l'architecture photonique retenue pour ce capteur sera un interféromètre multimode (MMI).

4 Projet collaboratif avec l'ICGM

4.1 Introduction

L'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) [166] est organisé autour de trois grandes thématiques de recherche auxquelles contribue chacune de ses dix équipes :

- de la molécule au matériau : chimie moléculaire, macromoléculaire et supra-moléculaire, auto-organisation, nanostructuration, hybrides, nano matériaux,
- les matériaux avancés : applications à l'énergie, l'environnement, le développement durable, la santé,
- la modélisation : structures, propriétés et réactivité des molécules et des matériaux.

Ainsi, il est structuré en trois départements :

- le DCMM : Département Chimie Moléculaire et Macromoléculaire,
- le DCP : Département de Chimie Physique,
- le DCSMD : Département de Chimie du Solide et de la Matière Divisée.

Ce dernier (DCSMD) est composé de trois équipes, dont l'équipe Chalcogénures et Verre (ChV) qui mène des recherches sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux chalcogénures. Ces matériaux, qu'ils soient cristallisés ou vitreux, massifs ou sous forme de films minces, trouvent leurs applications dans les domaines de l'énergie (ionique du solide en particulier), de l'optique intégrée IR (les chalcogénures étant transparents de $1\ \mu\text{m}$ à $17\ \mu\text{m}$, modulable en fonction de leur composition) et du stockage de l'information [Figure I.50].



FIGURE I.50 – Principales activités de recherche de l'équipe ChV de l'ICGM autour de la thématique matériaux chalcogénures. Crédit image [166]

Nous avons ainsi eu l'opportunité de collaborer, au travers de la thèse de Melle Vu Thi Mai [167], avec Mme Caroline Vigreux spécialisée dans la réalisation technologique de composants infrarouges pour l'optique intégrée et dont les recherches sont actuellement fortement orientées vers les dispositifs de transmission de l'information aux longueurs d'onde télécom et les capteurs de gaz, orientation logique compte tenu de la gamme spectrale de transparence des matériaux chalcogénures.

4.2 Présentation du projet

Ce projet consiste en la réalisation des phases préliminaires de conception d'un capteur de dioxyde de carbone s'appuyant sur un mécanisme d'absorption³⁵, soient :

- le choix de la nature des chalcogénures utilisés (éléments, proportions stoechiométriques) en fonction de différentes propriétés physico-chimiques, telles que : l'homogénéité, la stabilité thermique et mécanique, le domaine spectrale de transparence, l'indice de réfraction, etc...
- la réalisation de couches minces, d'empilements, de motifs, avec optimisation systématique des procédés technologiques nécessaires à celles-ci,
- la sélection et conception d'architectures photoniques classiques permettant d'achever ce mode de détection,
- la réalisation technologique des composants sélectionnés,
- la caractérisation du comportement optique de ces circuits.

Les tâches 1, 2, 4 ont été exclusivement réalisées par l'ICGM, la tâche 3 par l'IES. Enfin, la tâche 5 a été quant à elle réalisée conjointement sur notre banc de caractérisation. L'intégralité de ces travaux peut être consultée dans [167].

4.3 Rôle de l'IES

Le rôle de l'IES dans ce projet collaboratif, est très semblable à celui qui lui a été confié dans le cadre du projet PEPS [Section 3]. En effet, nous avons été de nouveau chargés de sélectionner et de concevoir des architectures photoniques simples, adaptées à un mode de détection par absorption. Ce projet, se situant très en amont de la réalisation finale d'un capteur de CO₂ s'appuyant sur ce mécanisme particulier, cette mission relève de la preuve de faisabilité. C'est pour cette raison qu'aucun cahier des charges n'a été dressé et que la sélection des composants n'a pas fait l'objet d'une étude bibliographique poussée, comme cela fut le cas pour le projet PEPS, mais s'est limitée à considérer des composants photoniques simples et classiques, ayant une grande longueur d'interaction avec le milieu extérieur ; tels que : des guides droits, des spirales ; auxquels nous ajoutons une possibilité de détection différentielle simple, comme une jonction Y.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, les projets à l'origine de ces travaux de thèse ont été introduits, présentés et développés, afin d'en saisir le cadre, les enjeux et les contraintes. Ces

35. La bande d'absorption de CO₂ visée à terme étant 4.3 μm

bases contextuelles essentielles étant établies, le chapitre suivant fournira un support théorique complet, indispensable à la bonne compréhension des travaux présentés dans les chapitres 3 et 4.

Chapitre II

Introduction au guidage optique

CE chapitre a pour vocation de fournir un support théorique complet au lecteur, afin qu'il puisse appréhender plus aisément les démarches de modélisation développées dans les deux chapitres suivants. A ce titre, il pourra être vu comme une boîte à outils regroupant les principaux concepts et formalismes de l'optique guidée et s'insèrera parfaitement dans un usage ponctuel. Grâce à son spectre large, son degré de complétude que nous espérons élevé ainsi qu'à sa démarche progressive, il pourra tout aussi bien servir de base à une première approche de l'optique guidée.

Sommaire

1	Analyse du marché mondial des capteurs	5
2	Analyse du marché mondial des capteurs de gaz	7
2.1	Le marché des capteurs de gaz en quelques chiffres	7
2.2	Principaux domaines d'application et motivations	9
2.2.1	Détection d'incendie	10
2.2.2	Secteur automobile :	10
2.2.3	Hygiène et Sécurité Industrielle	12
2.2.4	Contrôle de procédés industriels	14
2.2.5	Qualité de l'air	15
2.2.6	Sécurité intérieure	17
2.2.7	Diagnostic médical	18
2.2.8	Conclusion	19
2.3	Technologies disponibles et propriétés recherchées	20
3	Le Projet PEPS	21
3.1	Introduction	21
3.2	Le monoxyde de carbone	21
3.2.1	Introduction	21
3.2.2	Etat de l'art des capteurs de monoxyde de carbone	26
3.3	Le dihydrogène	42
3.3.1	Introduction	42
3.3.2	Etat de l'art des capteurs de dihydrogène	46
3.4	Le capteur PEPS	58
3.4.1	Architecture du capteur	58
3.4.2	Le consortium	58
3.4.3	Eléments constitutifs du capteur et étapes de développement	59
3.4.4	Conclusion	71
4	Projet collaboratif avec l'ICGM	72
4.1	Introduction	72
4.2	Présentation du projet	73
4.3	Rôle de l'IES	73
5	Conclusion	73

1 Introduction

Les guides optiques plans, sous leur forme la plus simple, sont des structures composées d'un empilement de trois couches de matériaux différents (substrat, couche guidante, superstrat) contrôlant à la fois le confinement et la propagation de la lumière à l'intérieur de la couche centrale, dans les directions Ox et Oz [Figure II.1]. Si le confinement de la lumière est assuré par des réflexions totales successives aux deux interfaces guide-substrat et guide-superstrat, la propagation de celle-ci est quant à elle gouvernée par un phénomène d'interférences se produisant à l'intérieur du guide entre deux ondes ; l'une d'entre elles ayant subi deux réflexions totales successives.

En préambule à l'étude de la propagation des ondes guidées, nous rappellerons dans

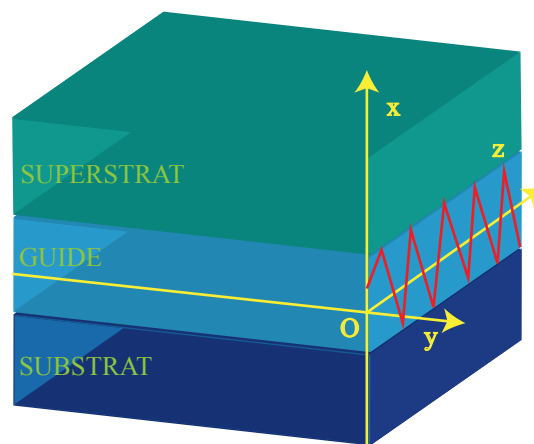


FIGURE II.1 – Représentation 3D d'un guide planaire à confinement 1D.

la partie suivante [Partie 2] les principes de ces deux phénomènes, réflexion totale et interférence, dans des cas simples.

2 Principes optiques

2.1 Réflexion totale

2.1.1 Présentation du modèle

Considérons une interface séparant deux milieux 1 et 2 tous deux diélectriques, linéaires, homogènes et isotropes¹ ayant pour indices de refraction respectifs n_1 et n_2 . Nous supposons qu'une onde électromagnétique se propage de 1 vers 2 avec un angle d'incidence θ_i (exprimé en *radians*) par rapport à la normale à l'interface [Figure II.2]. Dans cette hypothèse, les champs électriques en un point $M(x,z)$ quelconque de l'espace (exprimés en $V.m^{-1}$) des ondes incidente, transmise et réfléchie,

¹. Les matériaux ayant ces propriétés seront qualifiés dans la suite de DLHIs : Diélectriques, Linéaires, Homogènes, Isotropes.

respectivement \vec{E}_i , \vec{E}_r , \vec{E}_t sont donnés par :

$$\begin{cases} \vec{E}_i(M) = \vec{E}_{i0} \cdot \exp[i(n_1 \vec{k}_i \cdot \vec{OM} - \omega t)] \\ \vec{E}_r(M) = \vec{E}_{r0} \cdot \exp[i(n_1 \vec{k}_r \cdot \vec{OM} - \omega t)] \\ \vec{E}_t(M) = \vec{E}_{t0} \cdot \exp[i(n_2 \vec{k}_t \cdot \vec{OM} - \omega t)], \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

où \vec{E}_{i0} , \vec{E}_{r0} , \vec{E}_{t0} sont leurs amplitudes respectives (exprimées en $V.m^{-1}$) et \vec{k}_i , \vec{k}_r , \vec{k}_t (exprimés en m^{-1}) leurs vecteurs d'onde, tels que par simple projection :

$$\begin{cases} \vec{k}_i \cdot \vec{OM} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot (x \cdot \cos \theta_i + z \cdot \sin \theta_i) \\ \vec{k}_r \cdot \vec{OM} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot (-x \cdot \cos \theta_r + z \cdot \sin \theta_r) \\ \vec{k}_t \cdot \vec{OM} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot (x \cdot \cos \theta_t + z \cdot \sin \theta_t), \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

avec λ_0 (exprimée en m) la longueur d'onde dans le vide et (θ_r, θ_t) les angles des faisceaux réfléchi et transmis (exprimés en *radians*).

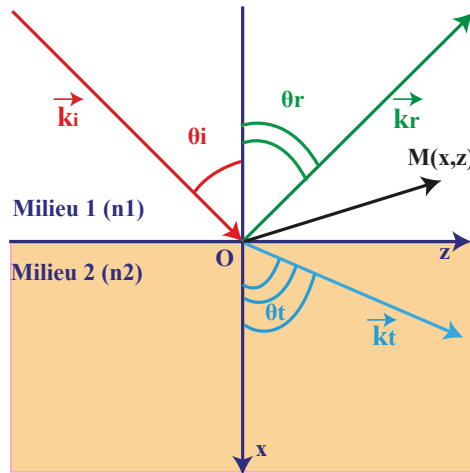


FIGURE II.2 – Réflexion, réfraction et transmission à l'interface entre deux milieux DLHIs d'indice de réfraction n_1 et n_2 .

La combinaison des systèmes (II.1) et (II.2) permet de déduire les expressions suivantes :

$$\begin{cases} \vec{E}_i(M) = \vec{E}_{i0} \cdot \exp[i(n_1 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (x \cdot \cos \theta_i + z \cdot \sin \theta_i) - \omega t)] \\ \vec{E}_r(M) = \vec{E}_{r0} \cdot \exp[i(n_1 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (-x \cdot \cos \theta_r + z \cdot \sin \theta_r) - \omega t)] \\ \vec{E}_t(M) = \vec{E}_{t0} \cdot \exp[i(n_2 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (x \cdot \cos \theta_t + z \cdot \sin \theta_t) - \omega t)]. \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

Ces champs ainsi écrits (II.3) permettront d'introduire (cf. [Paragraphe 2.1.3]) la notion de champ évanescent inhérente au phénomène de réflexion totale à une interface de ce type.

2.1.2 Modélisation du phénomène

Commençons par introduire la loi de Snell-Descartes². Cette loi regroupe deux équations : la première relie les angles des ondes incidente et réfléchi (θ_i, θ_r) tels que :

$$\theta_i = \theta_r, \quad (\text{II.4})$$

la seconde, relie les angles des ondes incidente et transmise (θ_i, θ_t) tels que :

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t. \quad (\text{II.5})$$

Cette seconde équation (II.5), dite loi de réfraction, permet d'appréhender le phénomène de réflexion totale. En effet, en observant celle-ci on peut voir qu'il existe une valeur critique de l'angle incident à partir de laquelle l'onde incidente est totalement réfléchi dans le milieu 1 (réflexion **totale**). Cette valeur critique, notée $\theta_{i,c}$ (exprimée en *radians*), sera dans un premier temps décrite comme étant la valeur de l'angle d'incidence pour laquelle le champ transmis est nul soit, $\theta_t = \Pi/2$. Son expression dans cette hypothèse est alors déduite (II.6) :

$$\boxed{\theta_{i,c} = \arcsin \frac{n_2}{n_1}}. \quad (\text{II.6})$$

Ainsi, on énonce la condition de réflexion totale à cette interface comme suit : si $n_1 > n_2$, alors tout rayon incident vérifiant $\pi/2 > \theta_i > \theta_{i,c}$ donne lieu à un phénomène de réflexion totale.

2.1.3 Notion de champ évanescent

Dans le paragraphe précédent [Paragraphe 2.1.2], nous avons approximé que lorsqu'un angle d'incidence remplissait la condition de réflexion totale (sus-citée) l'onde transmise était alors nulle. D'où le terme de réflexion totale. Toutefois, pour décrire ce qui se passe réellement, il est nécessaire de nuancer cette notion en précisant que ceci est exacte loin de l'interface où a lieu cette réflexion, mais devient inexacte si l'on se place proche de celle-ci. En effet, compte tenu de la nature de l'onde transmise il est aisé de le montrer en écrivant [169, 170] :

$$\cos \theta_t = \sqrt{1 - \sin^2 \theta_t} = \sqrt{1 - \left[\frac{n_1}{n_2}\right]^2 \sin^2 \theta_i}, \quad (\text{II.7})$$

si $\pi/2 > \theta_i > \theta_{i,c}$ (condition de réflexion totale), alors le terme $1 - \left[\frac{n_1}{n_2}\right]^2 \sin^2 \theta_i$ est négatif. Dans ce cas, l'angle de l'onde transmise θ_t est complexe tel que :

$$\cos \theta_t = i \cdot \frac{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_i - n_2^2}}{n_2} = i \cdot \chi. \quad (\text{II.8})$$

En l'injectant dans l'expression de l'onde transmise (II.3) on obtient une onde transmise qui se propage dans la direction Oz avec une amplitude exponentiellement

². Souvent considérée (à tort) comme le grand principe de base de l'optique géométrique elle découle en réalité d'un théorème bien plus général et bien plus puissant : le théorème de Fermat.[168]

décroissante, de coefficient adimensionnel χ , dans la direction Ox (II.9). Ce type d'onde est appelée onde évanescente.

$$\vec{E}_t(M) = \vec{E}_{t0} \cdot \exp\left[i \cdot n_2 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (z \cdot \sin \theta_t - \omega t)\right] \cdot \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot n_2 \cdot \chi \cdot x\right). \quad (\text{II.9})$$

Les Figures II.3 et II.4 montrent d'une part que plus χ est grand plus l'onde transmise est atténuée rapidement (au sens spatial). La distance caractéristique de ce phénomène étant de l'ordre de quelques micromètres, ce qui justifie l'approximation faite pour définir la condition de réflexion totale [Paragraphe 2.1.3]. D'autre part, que la valeur de χ augmente avec le contraste d'indice et avec l'écart à l'angle d'incidence critique; ceteris paribus sic standibus.

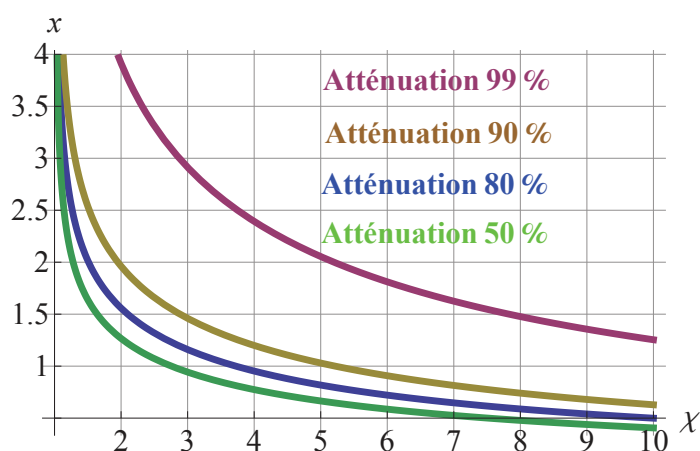


FIGURE II.3 – Evolution de la distance à l'interface pour avoir une atténuation donnée du signal transmis en fonction du coefficient χ .

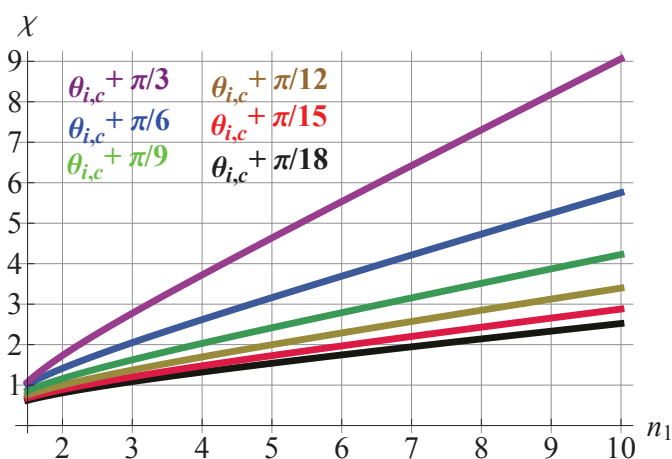


FIGURE II.4 – Evolution du coefficient χ en fonction de la différence d'indice entre les deux milieux constituant l'interface ($\Delta n = n_1 - n_2 = n_1 - 1$) pour différentes valeurs de l'angle d'incidence (supérieures à l'angle d'incidence critique).

L'existence de ce type d'onde a été démontrée expérimentalement. Nombreuses sont leurs applications, notamment dans le domaine de l'optique intégrée. Nous précisons qu'un phénomène similaire apparaît à l'interface entre un matériaux diélectrique et une couche métallique générant dans des conditions très spécifiques un plasmon de surface [171].

2.1.4 Déphasage de l'onde réfléchie

Le phénomène de réflexion totale induit un déphasage Φ (exprimé en *radians*) de l'onde réfléchie par rapport à l'onde incidente. Les expressions de celui-ci sont données pour des ondes transverses électriques (TEs)³ et transverses magnétiques (TMs)⁴ par les formules de Fresnel telles que [169] :

$$\Phi_{TE,TM} = 2 \arctan \left[\frac{n_1^{2\rho}}{n_2} \sqrt{\frac{n_1^2 \sin^2 \theta_i - n_2^2}{n_1^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_i}} \right], \quad (\text{II.10})$$

où ρ est un paramètre adimensionnel tel que : $\rho = 0$ pour des ondes TEs et $\rho = 1$ pour des ondes TMs.

Ces expressions seront réutilisées dans ce chapitre lors de l'établissement de la relation de dispersion des modes guidés [partie3.2.2.a.a].

2.2 Phénomène d'interférence

2.2.1 Présentation du modèle

Pour décrire simplement le phénomène d'interférence à l'origine de la propagation d'une onde guidée, considérons une lame transparente à faces parallèles ayant un indice de réfraction n et une épaisseur d , placée dans l'air d'indice de réfraction égal à 1. Soit un rayon issu de S, α et θ (exprimés en *radians*) les angles d'incidence et de propagation de ce rayon [Figure II.5].

Soit le chemin optique [1] = $SOAHR_1$ décrit par le rayon issu de S ayant subi une transmission à l'interface air/lame (point O) puis une autre transmission à l'interface lame/air (point A), et le chemin optique [2] = $SOABCR_2$ engendré par le rayon issu de S ayant subi une transmission à l'interface air/lame (point O) puis une réflexion totale à l'interface lame/air (point A), puis une autre réflexion totale à l'interface air/lame (point B), avant enfin de subir une transmission à l'interface lame/air (point C) [Figure II.5]. On appelle δ (exprimée en m), la différence de marche entre ces deux chemins optiques telle que :

$$\delta = [2] - [1]. \quad (\text{II.11})$$

2.2.2 Modélisation du phénomène

La modélisation du phénomène d'interférence s'appuie sur le calcul de la différence de marche δ . On montre facilement que celle-ci peut s'exprimer comme suit :

$$\delta = 2nd \cos \theta. \quad (\text{II.12})$$

3. Le champ électrique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, le champ magnétique est contenu dans le plan d'incidence.

4. Le champ magnétique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, le champ électrique est contenu dans le plan d'incidence.

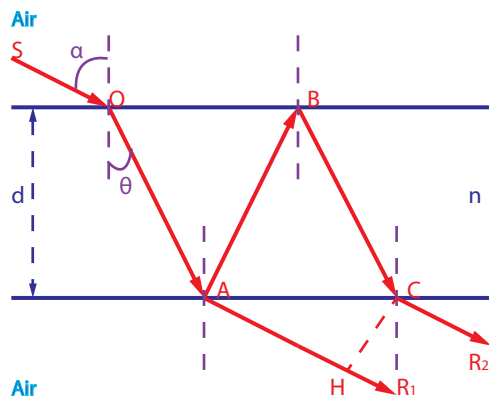


FIGURE II.5 – Interférence entre deux rayons transmis par une lame à faces parallèles ayant une épaisseur d et un indice de réfraction n .

Dans ces conditions la lame à faces parallèles introduit un déphasage Φ (exprimé en *radians*) entre les rayons R_1 et R_2 donné par la relation suivante :

$$\Phi = k \cdot \delta = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot n d \cos \theta. \quad (\text{II.13})$$

Ce dernier est à l'origine des interférences entre les rayons R_1 et R_2 .

2.3 Conclusion

Grâce à deux modèles simples, nous avons détaillé les phénomènes de réflexion totale et d'interférence, tous deux moteurs du guidage optique. De plus, nous avons défini de manière rigoureuse la notion de champ évanescent ainsi que sa dépendance au contraste d'indice et à la valeur de l'angle d'incidence. Cette notion sera réutilisée lors de l'établissement du profil des modes guidés dans un guide planaire à confinement 1D 3.2. Enfin, nous avons mis en relief le fait que lorsqu'une onde plane se propage dans une structure identique à celle décrite par la Figure II.1 deux types de déphasage doivent être considérés : l'un dû aux réflexions totales qu'elle subit et l'autre à une différence de chemin optique. Ce dernier point sera largement exploité pour établir l'équation de dispersion des modes guidés (II.22), pilier de la théorie du guidage optique.

3 Etude des modes guidés

3.1 Description générale et nature des modes

Considérons une structure composée de trois milieux DLHIs : une couche centrale d'indice de réfraction n_g , entourée par deux couches d'indice n_{sb} et n_{sp} respectivement appelées substrat et superstrat.

Le confinement de la lumière dans une telle structure (i.e. dans la couche centrale selon Ox), comme énoncé dans l'introduction, est basé sur le phénomène de réflexion totale [Sous-partie 2.1] aux interfaces guide-substrat et guide-superstrat.

Ainsi, d'après la loi de réfraction de Descartes (II.5) deux angles critiques $\theta_{i,c1}$ et $\theta_{i,c2}$ (exprimés en *radians*) peuvent être définis, tels que :

$$\theta_{i,c1} = \arcsin \frac{n_{sp}}{n_g}, \quad (\text{II.14})$$

$$\theta_{i,c2} = \arcsin \frac{n_{sb}}{n_g}, \quad (\text{II.15})$$

l'existence de ces deux angles impliquant les relations d'ordre $n_g > n_{sb}$ et $n_g > n_{sp}$. De ces formules (II.14) et (II.15), auxquelles nous ajoutons l'hypothèse de travail $n_{sb} > n_{sp}$, nous déduisons la relation d'ordre $\theta_{i,c2} > \theta_{i,c1}$ qui permet de distinguer trois situations en fonction de la valeur de l'angle de propagation θ_i (exprimé en *radians*) par rapport à la normale aux interfaces :

- si $0 < \theta_i < \theta_{i,c1}$, les conditions de réflexions totales ne sont satisfaites pour aucune des deux interfaces ; la lumière n'est donc pas confinée à l'intérieur de la couche guidante. La lumière fuit donc dans le substrat et le superstrat [Figure II.6]. Les modes de propagation dont les angles d'incidence vérifient cette condition sont appelés modes de substrat/superstrat et qualifiés de modes radiatifs.

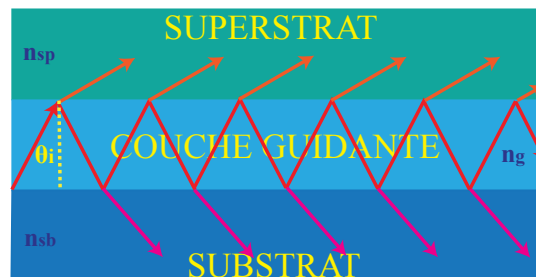


FIGURE II.6 – Illustration du phénomène de modes radiatifs dans une structure à confinement 1D.

- si $\theta_{i,c2} > \theta_i > \theta_{i,c1}$, de la même manière la condition de réflexion totale n'est pas satisfaite à l'interface guide-substrat. Une partie de la lumière est alors réfractée au travers de cette interface donnant lieu à des modes de substrat, eux aussi radiatifs [Figure II.7].

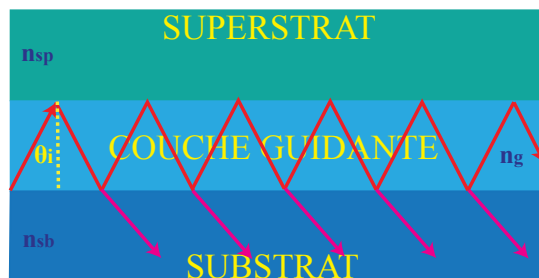


FIGURE II.7 – Illustration du phénomène de modes de substrat dans une structure à confinement 1D.

- si $\pi/2 > \theta_i > \theta_{i,c2}$, la lumière subit des réflexions totales aux deux interfaces guide-substrat et guide-superstrat restant ainsi confinée dans la couche guidante. Ces modes de propagation sont qualifiés de modes guidés [Figure II.8].

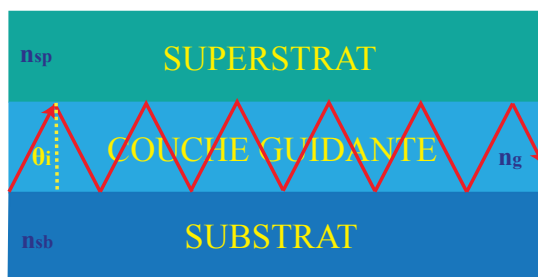


FIGURE II.8 – Illustration du phénomène de modes guidés dans une structure à confinement 1D.

Dans le reste de cette partie, nous décrivons les modes guidés, modes se propageant à l'intérieur du guide sans subir théoriquement de pertes. L'étude présentée ne portera que sur les guides dont l'indice de réfraction de la couche guidante n_g est constant [Figure II.9a)], appelés guides à saut d'indice. En revanche, les guides dont cet indice de réfraction évolue avec la dimension transverse, ou guides à gradient d'indice [Figure II.9 b)] ne seront pas traités ici.

L'étude de ceux-ci peut être trouvée dans [172].

3.2 Guide planaire à saut d'indice

3.2.1 Introduction

Il existe une très grande variété d'architectures de guides planaires à saut d'indice [Figure II.10], chacune d'entre elles présentant des avantages et des inconvénients. La sélection d'une architecture particulière dépend alors principalement de l'application visée, des matériaux utilisés au travers notamment de leurs indices de réfraction et de la longueur d'onde de travail. Néanmoins, et c'est une évidence, ces architectures ont toutes le point commun d'être des objets comportant trois dimensions : deux dimensions transverses qui assurent un confinement 2D et une direction de

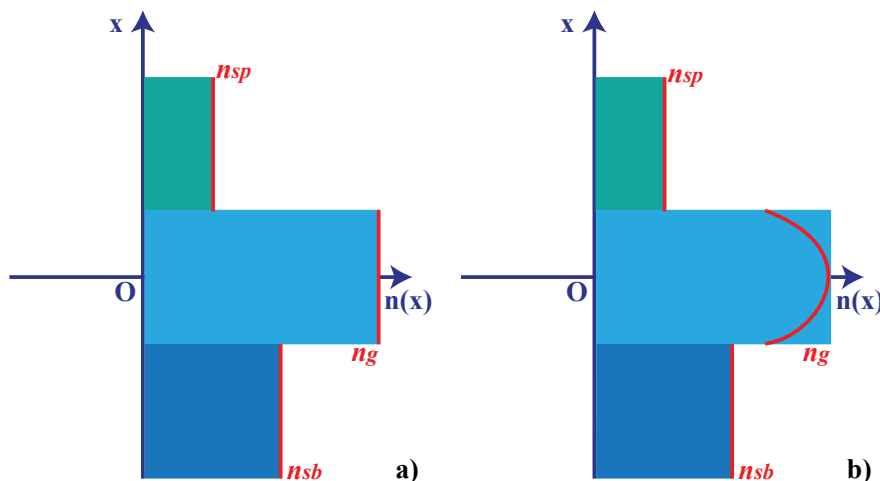


FIGURE II.9 – Profils d'indice de réfraction d'un guide à : a) saut d'indice, b) gradient d'indice, pour une structure à confinement 1D de type [Figure II.8].

propagation. Ainsi leur modélisation rigoureuse ne peut être faite qu'en trois dimensions. Toutefois pour découvrir, comprendre la notion de modes guidés et enfin s'en imprégner cette modélisation n'est pas réellement utile, semblant même être à contre emploi tant elle alourdi de manière significative les équations, rendant alors inaccessibles les concepts sous-jacents, relativement simples au demeurant. Enfin, les modèles en trois dimensions ne peuvent être résolus qu'au moyen de techniques numériques lourdes, ce qui encore une fois, contribue à dissimuler les phénomènes physiques mis en jeu.

Pour ces raisons, dans cette partie nous commencerons par aborder la notion de

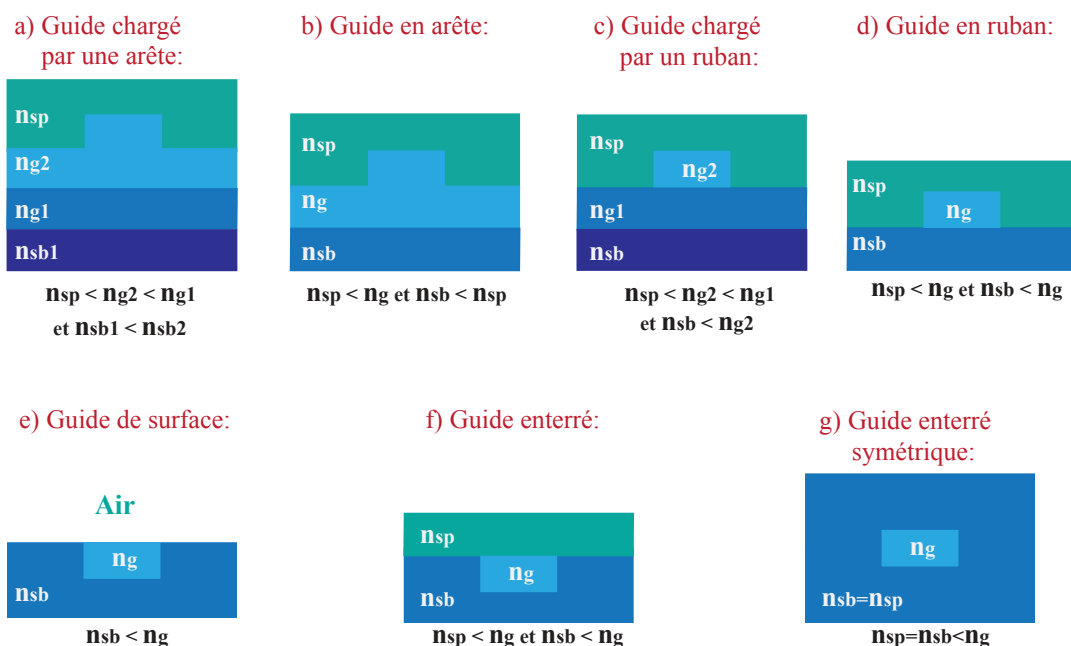


FIGURE II.10 – Zoologie des différents guides planaires, vus en section transverse.

mode guidé dans un guide planaire à confinement 1D, puis nous ajouterons une dimension transverse pour explorer diverses résolutions analytiques et numériques (structures à confinement 2D) et enfin nous ajouterons une direction de propagation en présentant les principales méthodes numériques utilisées pour résoudre ceux-ci (structures réelles 3D).

3.2.2 Structure à confinement 1D

La modélisation une dimension d'un guide planaire peut paraître simpliste mais il n'en est rien, bien au contraire. En effet, traitée par une approche qui s'appuie sur l'optique géométrique, dite des rayons optiques, elle permet en outre d'établir l'équation de dispersion des modes guidés et ainsi d'appréhender qualitativement l'évolution des constantes de propagation de ces modes en fonction de différents paramètres qualifiés d'opto-géométriques (contraste d'indice, largeur du guide, longueur d'onde). De plus, elle met en relief des concepts fondamentaux tels que la coupure des modes, la biréfringence, etc...

Puis, dans un second temps, en utilisant une approche ondulatoire basée sur les équations de Maxwell, elle permet d'établir les profils transverse des modes guidés, résultant du phénomène d'interférence, et de les relier aux valeurs des constantes de propagation et donc aux paramètres opto-géométriques. C'est ce cheminement intellectuel que nous observerons dans la suite de ce paragraphe.

3.2.2.a Etablissement de l'équation de dispersion des modes guidés

3.2.2.a.a Approche des rayons optiques

Dans cette description, la structure étudiée est un guide plan à saut d'indice ayant des frontières parallèles selon la direction x et étant infiniment étendue selon les autres directions (i.e. structure à confinement 1D). Les indices de réfraction du substrat, de la couche guidante et du superstrat sont notés respectivement n_{sb} , n_g et n_{sp} [Figure II.11].

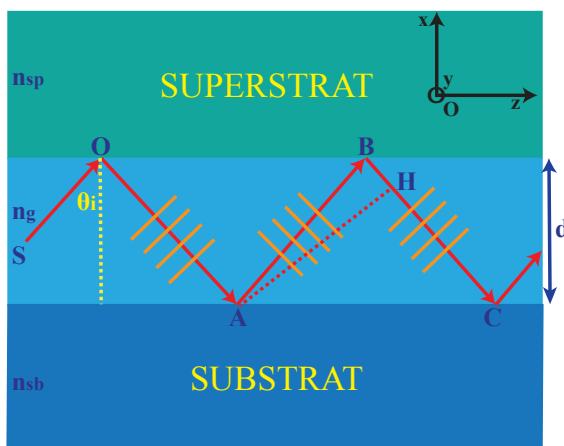


FIGURE II.11 – Modélisation par l'approche des rayons optiques du phénomène d'interférence dans une structure à confinement 1D.

Nous considérons une onde plane se propageant selon la direction Oz. Dans l'approche des rayons optiques, la propagation de la lumière est modélisée par la superposition de plusieurs ondes planes qui se propagent en zigzag entre les deux interfaces guide-substrat et guide-superstrat selon la direction Oz [Figure II.11]. Le rayon optique est alors défini comme la direction du flux d'énergie optique soit la direction du vecteur de Poynting (\vec{I}).

L'analogie évidente avec le cas d'une lame à face parallèle présentée précédemment [Paragraphe 2.2] permet d'affirmer que le déphasage entre les points A et H pour une telle onde, est alors composé de trois termes :

- le déphasage Φ (exprimé en *radians*) engendré par la différence de chemin optique (cf. (II.13)) tel que :

$$\Phi = k_0 \cdot \delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} \cdot n_g \cdot d \cos \theta_i, \quad (\text{II.16})$$

- les deux déphasages provoqués par les réflexions totales aux deux interfaces guide-substrat et guide-superstrat notés respectivement $\Phi_{n_g/n_{sb}}$ et $\Phi_{n_g/n_{sp}}$ (exprimé en *radians*). L' expression de ces déphasages pour des modes TEs et TMs est basée sur l'équation (II.10) ; soit :

$$\Phi_{n_g/n_{sb}} = 2 \arctan \left[\left\{ \frac{n_g}{n_{sb}} \right\}^{2\rho} \sqrt{\frac{n_g^2 \sin^2 \theta_i - n_{sb}^2}{n_g^2 - n_g^2 \sin^2 \theta_i}} \right], \quad (\text{II.17})$$

$$\Phi_{n_g/n_{sp}} = 2 \arctan \left[\left\{ \frac{n_g}{n_{sp}} \right\}^{2\rho} \sqrt{\frac{n_g^2 \sin^2 \theta_i - n_{sp}^2}{n_g^2 - n_g^2 \sin^2 \theta_i}} \right], \quad (\text{II.18})$$

où ρ est un paramètre adimensionnel tel que : $\rho = 0$ pour les modes TEs et $\rho = 1$ pour les modes TMs.

Le déphasage total $\Delta\Phi$ (exprimé en *radians*) s'exprime alors comme suit :

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_{n_g/n_{sb}} - \Phi_{n_g/n_{sp}}. \quad (\text{II.19})$$

Pour assurer la propagation de la lumière dans la couche guidante , il est impératif que la lumière subissent des interférences constructives. Pour cela, le déphasage totale $\Delta\Phi$ doit être un multiple de 2π . A partir de cette condition on peut écrire l'équation de dispersion des modes guidés (II.20) :

$$\Phi - \Phi_{n_g/n_{sb}} - \Phi_{n_g/n_{sp}} = 2m\pi, \quad (\text{II.20})$$

avec $m \in \mathbb{N}$.

Cette équation peut être réécrite sous la forme (II.21), en combinant les équations (II.16), (II.17), (II.18) et (II.20) :

$$\frac{4\pi}{\lambda_0} \cdot n_g \cdot d \cos \theta_{i,m} - 2 \arctan \left[\left\{ \frac{n_g}{n_{sb}} \right\}^{2\rho} \sqrt{\frac{n_g^2 \sin^2 \theta_{i,m} - n_{sb}^2}{n_g^2 - n_g^2 \sin^2 \theta_{i,m}}} \right] - 2 \arctan \left[\left\{ \frac{n_g}{n_{sp}} \right\}^{2\rho} \sqrt{\frac{n_g^2 \sin^2 \theta_{i,m} - n_{sp}^2}{n_g^2 - n_g^2 \sin^2 \theta_{i,m}}} \right] = 2m\pi. \quad (\text{II.21})$$

En introduisant les constantes de propagation dans le substrat, la couche guidante, le superstrat, notées respectivement $\beta_{sb} = n_{sb} \cdot k_0$, $\beta_g = n_g \cdot k_0$, $\beta_{sp} = n_{sp} \cdot k_0$ (exprimées en m^{-1}), l'équation (II.21) s'écrit telle que :

$$\beta_g \cdot d \cos \theta_{i,m} - \arctan \left[\left\{ \frac{\beta_g}{\beta_{sb}} \right\}^{2\rho} \sqrt{\frac{\beta_g^2 \sin^2 \theta_{i,m} - \beta_{sb}^2}{\beta_g^2 - \beta_g^2 \sin^2 \theta_{i,m}}} \right] - \arctan \left[\left\{ \frac{\beta_g}{\beta_{sp}} \right\}^{2\rho} \sqrt{\frac{\beta_g^2 \sin^2 \theta_{i,m} - \beta_{sp}^2}{\beta_g^2 - \beta_g^2 \sin^2 \theta_{i,m}}} \right] = m\pi. \quad (\text{II.22})$$

Cette équation n'est rien d'autre qu'une condition de résonance transverse : elle dit que l'énergie sera confinée à l'intérieur de la couche guidante si les réflexions aux interfaces guide-substrat et guide-superstrat sont totales et si la somme des déphasages subis par un rayon lors d'un aller-retour (i.e. d'une interface à une autre) donne lieu à un phénomène d'interférence constructive (i.e. la phase de l'onde aux points A et H est la même modulo 2π) [Figure II.11].

Cette condition de résonance transverse, connue sous le nom **d'équation de dispersion des modes guidés**, assure l'existence à l'intérieur du guide d'un nombre discret de modes guidés d'ordre m se propageant selon l'axe z caractérisée par une constante de propagation $\beta_m = \beta_g \cdot \sin \theta_{i,m}$ ainsi que par un profil transverse : onde stationnaire suivant l'axe des x de vecteur d'onde $\alpha_m = \beta_g \cdot \cos \theta_{i,m}$. $\theta_{i,m}$ est appelé angle de propagation du mode d'ordre m (exprimé en *radians*).

$$\alpha_m \cdot d - \arctan \left[\left\{ \frac{\beta_g}{\beta_{sb}} \right\}^{2\rho} \sqrt{\frac{\beta_m^2 - \beta_{sb}^2}{\beta_g^2 - \beta_m^2}} \right] - \arctan \left[\left\{ \frac{\beta_g}{\beta_{sp}} \right\}^{2\rho} \sqrt{\frac{\beta_m^2 - \beta_{sp}^2}{\beta_g^2 - \beta_m^2}} \right] = m\pi. \quad (\text{II.23})$$

Remarquons que cette équation a été construite de manière à ce que les solutions **réelles finies** β_m , correspondent à des constantes de propagation de modes guidés (ce qui justifie que les modes guidés se propagent théoriquement sans perte 3.1). Ainsi ces solutions portent une information sur la nature du mode. On peut le montrer grâce à la suite d'équivalences suivante :

$$\forall m \in \mathbb{N}, \beta_m \in \mathbb{R} \Leftrightarrow \begin{cases} \beta_m^2 - \beta_{sb}^2 > 0 \\ \beta_m^2 - \beta_{sp}^2 > 0 \\ \beta_g^2 - \beta_m^2 < 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \theta_{i,m} > \theta_{i,c1} \\ \theta_{i,m} > \theta_{i,c2} \\ \theta_{i,m} < \pi/2, \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

qui donne une condition de guidage analogue à celle énoncée dans le paragraphe 3.1 mais transcrite en terme d'angle de propagation du mode guidé d'ordre m . Par analogie avec cette même description précédemment développée, on peut donc déduire le diagramme suivant [Figure II.12] qui relie la nature du mode d'ordre m à la valeur de sa constante de propagation.

On définit alors la coupure du mode guidé d'ordre m comme la frontière entre les domaines radiatif et guidé, soit $\beta_m = \beta_{coupure} = \beta_{sb}$. Cette coupure correspond à un changement de nature des constantes de propagation qui passent de réelles à complexes ; la présence d'une partie imaginaire matérialisant le fait que les modes

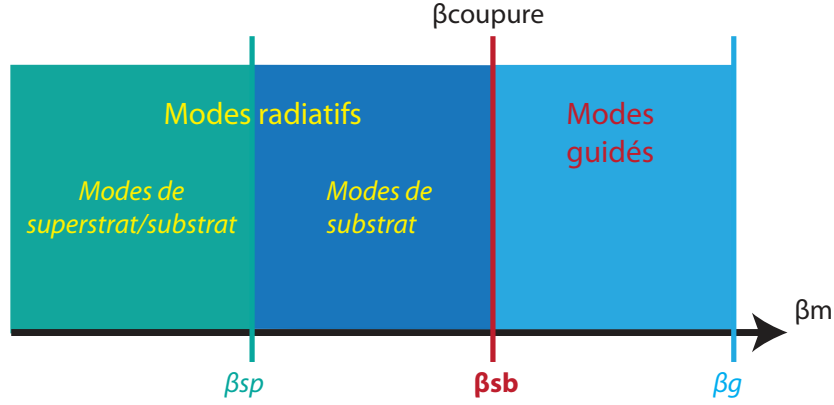


FIGURE II.12 – Nature du mode de propagation d'ordre m en fonction de la valeur de sa constante de propagation β_m .

radiatifs ont théoriquement des pertes de propagation, contrairement aux modes guidés.

Ajoutons, que l'existence du paramètre adimensionnel ρ , dont la valeur dépend de la polarisation du mode considéré, met en relief le fait que des modes (guidés ou radiatifs) TEs et TMs de même ordre m auront des constantes de propagation différentes. Ce phénomène connu sous le nom de biréfringence sera quantifiée dans la suite de ce manuscrit par la grandeur BI_m ⁵(exprimée en m^{-1}) telle que :

$$BI_m = \beta_{TE,m} - \beta_{TM,m}. \quad (\text{II.25})$$

Une analyse simple de l'équation (II.23) montre que celle-ci sera d'autant plus faible que les rapports entre les constantes de propagation d'une part, de la couche guidante et du superstrat et d'autre part, de la couche guidante et du substrat seront proches de l'unité ; soient des structures ayant un faible contraste d'indice de réfraction.

Pour conclure sur cette formulation fondamentale qu'est l'équation de dispersion et pour être tout à fait complets, nous présentons l'équation (II.23) sous deux nouvelles formes équivalentes ((II.26), (II.27)) mais beaucoup plus classiques (au sens de la littérature), telles que :

$$\alpha_m \cdot d - \arctan \left[\left\{ \frac{\beta_g}{\beta_{sb}} \right\}^{2\rho} \frac{\gamma_{m, sb}}{\alpha_m} \right] - \arctan \left[\left\{ \frac{\beta_g}{\beta_{sp}} \right\}^{2\rho} \frac{\gamma_{m, sp}}{\alpha_m} \right] = m\pi. \quad (\text{II.26})$$

où $\gamma_{m, sb} = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_{sb}^2}$ et $\gamma_{m, sp} = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_{sp}^2}$ (exprimées en m^{-1}) et où le passage de l'équation (II.26) à l'équation (II.27) se fait en utilisant la relation $\arctan(x) + \arctan(1/x) = \pi/2$.

$$\alpha_m \cdot d - \arctan \left[\left\{ \frac{\beta_{sb}}{\beta_g} \right\}^{2\rho} \frac{\alpha_m}{\gamma_{m, sb}} \right] - \arctan \left[\left\{ \frac{\beta_{sp}}{\beta_g} \right\}^{2\rho} \frac{\alpha_m}{\gamma_{m, sp}} \right] = (m + 1)\pi. \quad (\text{II.27})$$

5. Choix personnel dans la mesure où les études bibliographiques ne révèlent aucune grandeur consacrée.

6. L'emploi de gamma marque que ces constantes sont des coefficients d'atténuation.

Ces deux formulations (plus compactes) sont communément interprétées de la manière suivante : dans une structure donnée, seul un nombre discret de vecteurs d'onde $\vec{k}_m = \alpha_m \cdot \vec{i} + \beta_m \cdot \vec{j}$ sont guidés. Les ondes correspondantes sont alors qualifiées de modes guidés d'ordre m [Figure II.13] ; interprétation équivalente à celles précédemment fournies.

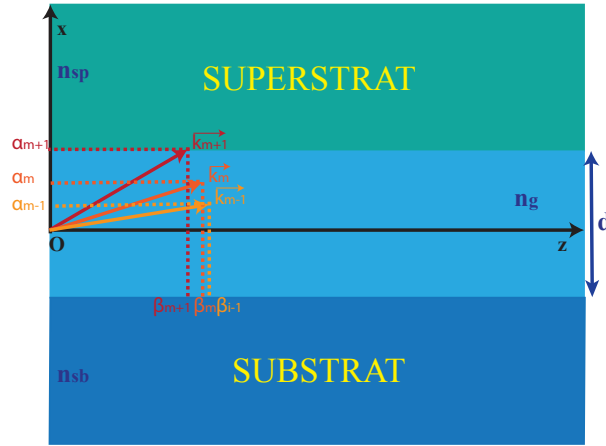


FIGURE II.13 – Interprétation de l'équation de dispersion des modes guidés dans un guide planaire à saut d'indice (à confinement 1D) en terme de vecteurs d'onde.

3.2.2.a.b Approche électromagnétique

Dans ce paragraphe, nous développeront l'étude théorique de la propagation de la lumière dans un guide d'onde planaire à partir des équations de Maxwell. Cette étude nous mènera à l'équation de dispersion des modes guidés précédemment établie et à la distribution du champ électromagnétique dans cette structure.

Le guide d'onde est composé de trois milieux diélectriques linéaires, homogènes, isotropes et sans perte (DLHIs), d'indice de réfraction respectifs : n_{sb} , n_g , n_{sp} . La perméabilité magnétique μ_0 est supposée constante. La lumière se propage dans la direction Oz et la structure est infinie avec des propriétés invariantes selon la direction Oy [Figure II.11]. Résoudre ce problème consiste alors à trouver les solutions des équations de Maxwell satisfaisant les conditions aux limites imposées par la structure.

Les équations de Maxwell dans chacun de ces milieux d'indice n_j (avec $j=sb, g$ ou sp) s'écrivent telles que :

$$\text{div} \vec{E} = 0, \text{div} \vec{H} = 0, \text{rot} \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \text{rot} \vec{H} = \varepsilon_0 n_j^2 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (\text{II.28})$$

avec : \vec{E} le vecteur champ électrique, \vec{B} le vecteur champ magnétique, \vec{H} le vecteur induction magnétique tel que $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ et \vec{D} le vecteur déplacement tel que $\vec{D} = \varepsilon_0 n_j \vec{E}$, où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide.

Nous supposons que les solutions de ces équations ont la forme suivante :

$$\begin{cases} \vec{E}(M) = \vec{E}_0(x, y) \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{OM}) \\ \vec{H}(M) = \vec{H}_0(x, y) \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{OM}) \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

où M est un point quelconque du milieu considéré, \vec{k} le vecteur d'onde associé et ω la fréquence angulaire (ou pulsation). L'invariance selon la direction y et la propagation selon la direction z permettent de réécrire les champs (II.29) sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \vec{E}(M) = \vec{E}_0(x) \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t - \beta \cdot z) \\ \vec{H}(M) = \vec{H}_0(x) \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t - \beta \cdot z), \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

où β est la projection du vecteur d'onde sur l'axe de propagation appelée constante de propagation. L'injection de (II.30) dans les équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère dans le milieu d'indice n_j donne alors :

$$\begin{cases} \begin{pmatrix} j\beta \cdot E_y \\ -j\beta \cdot E_x - \frac{\partial E_z}{\partial x} \\ \frac{\partial E_y}{\partial x} \end{pmatrix} = -\mu_0 j\omega \cdot \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} j\beta \cdot H_y \\ -j\beta \cdot H_x - \frac{\partial H_z}{\partial x} \\ \frac{\partial H_y}{\partial x} \end{pmatrix} = \varepsilon_0 n_j^2 j\omega \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}, \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

avec $\vec{E}(M) = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$ et $\vec{H}(M) = \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix}$ dans la base (O, x, y, z) .

On suppose maintenant que le champ électromagnétique est la superposition d'un champ polarisé (TE) et d'un champ polarisé (TM).

Champ polarisé TE :

Dans le cas d'un champ polarisé (TE), le champ électrique n'est pas dans la direction longitudinale ($E_z = 0$) mais dans la direction transverse ($E_y \neq 0$). En injectant cette condition dans l'équation de Maxwell-Ampère, on en déduit que H_y est une constante que nous considèrerons comme nulle ($H_y = 0$). On a donc à ce niveau $E_z = H_y = 0$, qui implique $E_x = 0$ (cf équation de Maxwell-Faraday.) On en déduit la forme des champs électrique et induction magnétique pour un champ polarisé (TE), soit :

$$\vec{E}(M) = \begin{pmatrix} 0 \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{H}(M) = \begin{pmatrix} H_x \\ 0 \\ H_z \end{pmatrix}. \quad (\text{II.32})$$

Ainsi, la forme (II.31) de l'équation de Maxwell-Faraday permet de déduire l'expression de l'induction magnétique \vec{H} , telle que :

$$\vec{H}(M) = \begin{pmatrix} -\frac{\beta_{TE}}{\mu_0 \cdot \omega} \cdot E_y \\ 0 \\ \frac{j}{\mu_0 \cdot \omega} \cdot \frac{\partial E_y}{\partial x} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.33})$$

Au vue de ces expressions ((II.32), (II.33)), pour déterminer totalement le champ électromagnétique il est nécessaire de calculer la composante tangentielle du champ

électrique E_y . La manière usuelle de réaliser ceci, est d'appliquer l'opérateur vectoriel rotationnel à l'équation de Maxwell-Faraday (II.28), qui permet d'aboutir dans un premier temps à l'équation de propagation du champs électrique dans le milieu d'indice n_j ; où équation de Helmholtz telle que :

$$\Delta \vec{E} + k_0^2 n_j^2 \vec{E} = \vec{0}, \quad (\text{II.34})$$

qui dans le cas d'un champ transverse électrique peut être mise sous la forme classique :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k_0^2 n_j^2 - \beta_{TE}^2).E_y = 0. \quad (\text{II.35})$$

En conclusion, les composantes du champ électromagnétique dans le cas d'une onde polarisée (TE) peuvent être déduite de la résolution du système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k_0^2 n_j^2 - \beta_{TE}^2).E_y = 0, \\ H_x = -\frac{\beta_{TE}}{\mu_0 \cdot \omega}.E_y, \\ H_z = \frac{j}{\mu_0 \cdot \omega} \cdot \frac{\partial E_y}{\partial x}. \end{array} \right. \quad (\text{II.36})$$

Pour déterminer les profils analytiques transverses des modes pouvant potentiellement exister dans la structure étudiée, il s'agit donc de résoudre dans un premier temps l'équation de Helmholtz dans les trois milieux composant cette structure. Les solutions possibles de ce système d'équations sont regroupées dans le tableau suivant ; qui illustre le fait déjà mis en relief dans la [Section 3.2.2.a.a] que la nature des modes présents dans une structure de ce type est dépendante de la valeur de leurs constantes de propagation β_{TE} ; relativement aux valeurs des constantes de propagation dans le substrat, la couche guidante, le superstrat, respectivement β_{sb} , β_g , β_{sp} .

Nature des modes	Valeurs de β	Substrat	Couche guidante	Superstrat
Modes de substrat/superstrat (radiatifs continuum)	$\beta < \beta_{sp} < \beta_{sb}$	Solution oscillante	Solution oscillante	Solution oscillante
Modes de substrats (radiatifs continuum)	$\beta_{sp} < \beta < \beta_{sb}$	Solution oscillante	Solution oscillante	Solution exponentielle
Modes guidés (discrets)	$\beta_{sb} < \beta < \beta_g$	Solution exponentielle	Solution oscillante	Solution exponentielle
Non physique	$\beta_{sb} < \beta_g < \beta$	Solution exponentielle	Solution exponentielle	Solution exponentielle

FIGURE II.14 – Nature des solutions de l'équation de Helmholtz dans une structure à confinement 1D de type [Figure II.11], en fonction de la valeur de la constante de propagation $\beta (= \beta_{TE})$.

Les modes dont nous voulons exprimer les profils transverses étant les modes guidés, le système d'équation (II.36) se doit d'être réécrit de manière à prendre en compte

le caractère discret de ceux-ci (établi précédemment), soit :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 E_{y,m}}{\partial x^2} + (k_0^2 n_j^2 - \beta_{m,TE}^2) \cdot E_{y,m} = 0, \\ H_{x,m} = -\frac{\beta_{m,TE}}{\mu_0 \omega} \cdot E_{y,m}, \\ H_{z,m} = \frac{j}{\mu_0 \omega} \cdot \frac{\partial E_{y,m}}{\partial x}. \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

avec $m \in \mathbb{N}$ l'ordre du mode guidé considéré, $\beta_{m,TE}$ sa constante de propagation et $E_{y,m}$ son profil transverse qui prend la forme analytique (II.38); selon la région de la structure guidante considérée (cf [Figure II.14]) :

$$\boxed{\begin{cases} A_{m,TE} \cdot \exp[-\gamma_{m,sp,TE} \cdot (x - d/2)] & x \geq d/2, \\ D_{m,TE} \cdot \cos[\alpha_{m,TE} \cdot (x + d/2) + \Gamma_{m,TE}] & -d/2 \leq x \leq d/2, \\ B_{m,TE} \cdot \exp[\gamma_{m,sb,TE} \cdot (x + d/2)] & -d/2 \geq x, \end{cases}} \quad (\text{II.38})$$

où $\gamma_{m,sp,TE} = \sqrt{\beta_{m,TE}^2 - \beta_{sp}^2}$, $\gamma_{m,sb,TE} = \sqrt{\beta_{m,TE}^2 - \beta_{sb}^2}$ et $\alpha_{m,TE} = \sqrt{\beta_g^2 - \beta_{m,TE}^2}$. Les coefficients $A_{m,TE}$, $D_{m,TE}$, $B_{m,TE}$ sont des amplitudes constantes déterminées grâce aux conditions aux limites de notre structure et $\Gamma_{m,TE}$ un terme de phase.

La détermination de ces constantes se fait en appliquant d'abord la continuité de la composante tangentielle du champ électrique $E_{y,m}$ à ces deux interfaces, qui permet d'écrire :

$$B_{m,TE} = D_{m,TE} \cdot \cos \Gamma_{m,TE}, \quad (\text{II.39})$$

$$D_{m,TE} \cdot \cos(\alpha_{m,TE} \cdot d + \Gamma_{m,TE}) = A_{m,TE}. \quad (\text{II.40})$$

Puis la continuité de la composante tangentielle de l'induction magnétique $H_{z,m}$ telle que :

$$-B_{m,TE} \cdot \gamma_{m,sb,TE} = \alpha_{m,TE} \cdot D_{m,TE} \cdot \sin \Gamma_{m,TE}, \quad (\text{II.41})$$

$$-\alpha_{m,TE} \cdot D_{m,TE} \cdot \sin(\alpha_{m,TE} \cdot d + \Gamma_{m,TE}) = -A_{m,TE} \cdot \gamma_{m,sp,TE}. \quad (\text{II.42})$$

La constante $A_{m,TE}$ est à priori quelconque [173]. Elle est néanmoins souvent fixée en appliquant une normalisation sur le champ qui peut être de deux types :

- la puissance transportée par le mode guidé d'ordre m est fixée à l'unité [173], soit :

$$-\frac{1}{2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} E_{y,m} \cdot H_{x,m}^* \cdot dx = \frac{\beta_{m,TE}}{2 \cdot \mu_0 \omega} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} E_{y,m}^2 \cdot dx = 1, \quad (\text{II.43})$$

et :

$$A_{m,TE} = 2 \sqrt{\frac{\mu_0 \omega}{\beta_{m,TE} \cdot [1/\gamma_{m,sp,TE} + 1/\gamma_{m,sb,TE} + d] \cdot [1 + \gamma_{m,sp,TE}^2/\alpha_{m,TE}^2]}} \quad (\text{II.44})$$

- la norme algébrique du vecteur champ électrique correspondant au mode guidé d'ordre m est fixée à l'unité [174], soit :

$$\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} E_{y,m}^2 \cdot dx} = 1. \quad (\text{II.45})$$

et :

$$A_{m,TE} = \sqrt{\frac{2}{[1/\gamma_{m,sp,TE} + 1/\gamma_{m,sb,TE} + d] \cdot [1 + \gamma_{m,sp,TE}^2/\alpha_{m,TE}^2]}} \quad (\text{II.46})$$

Toutes deux établies ((II.44), (II.46)) grâce à la forme analytique (II.47) du profil transverse :

$$\begin{cases} A_{m,TE} \cdot \exp[-\gamma_{m,sp,TE} \cdot (x - d/2)] & x \geq d/2, \\ A_{m,TE} \cdot \left\{ \cos[\alpha_{m,TE} \cdot (x - d/2)] - \frac{\gamma_{m,sp,TE}}{\alpha_{m,TE}} \cdot \sin[\alpha_{m,TE} \cdot (x - d/2)] \right\} & -d/2 \leq x \leq d/2, \\ A_{m,TE} \cdot \left\{ \cos[\alpha_{m,TE} \cdot d] + \frac{\gamma_{m,sp,TE}}{\alpha_{m,TE}} \cdot \sin[\alpha_{m,TE} \cdot d] \right\} \cdot \exp[\gamma_{m,sb,TE} \cdot (x + d/2)] & -d/2 \geq x. \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

Grâce aux équations (II.39) à (II.47), les termes constants d'amplitude ont pu être déduits, reste à calculer le terme de phase $\Gamma_{m,TE}$ et les constantes de propagation $\beta_{m,TE}$ pour obtenir l'expression du champ électromagnétique transverse pour le mode guidé (TE) d'ordre m . Commençons par $\Gamma_{m,TE}$ qui est obtenu en divisant l'équation (II.41) par l'équation (II.39) tel que :

$$\Gamma_{m,TE} = -\arctan \left\{ \frac{\gamma_{m,sb,TE}}{\alpha_{m,TE}} \right\} + p \cdot \pi, \quad (\text{II.48})$$

où $p \in \mathbb{N}$.

De plus, en divisant l'équation (II.42) par l'équation (II.40), on arrive à :

$$\alpha_{m,TE} \cdot d = \arctan \left\{ \frac{\gamma_{m,sp,TE}}{\alpha_{m,TE}} \right\} - \Gamma_{m,TE} + q \cdot \pi, \quad (\text{II.49})$$

où $q \in \mathbb{N}$, qui peut être réécrite en remplaçant $\Gamma_{m,TE}$ par son expression (II.48), soit :

$$\boxed{\alpha_{m,TE} \cdot d = \arctan \left\{ \frac{\gamma_{m,sp,TE}}{\alpha_{m,TE}} \right\} + \arctan \left\{ \frac{\gamma_{m,sb,TE}}{\alpha_{m,TE}} \right\} + m \cdot \pi,} \quad (\text{II.50})$$

qui n'est autre que la forme transverse électrique (i.e. $\rho = 0$) de l'équation de dispersion (II.26) des modes guidés obtenue précédemment en utilisant l'approche des rayons optiques.

En conclusion, en utilisant un modèle électromagnétique basé sur les équations de Maxwell nous avons établi le profil analytique des modes guidés (TEs) pouvant se propager dans une structure à confinement 1D en fonction de leur constante de propagation $\beta_{m,TE}$, solutions de l'équation de dispersion (II.50).

Champ polarisé TM :

De manière analogue à ce qui a été réalisé pour les modes (TEs), nous allons établir dans la suite, l'expression des profils transverse des modes guidés (TMs) en fonction de leur constante de propagation $\beta_{m,TM}$, ainsi que l'équation de dispersion permettant d'obtenir ces dernières. Les raisonnements développés ici étant très proches de ceux présentés pour les modes guidés (TEs), nous nous contenterons de

donner les principaux résultats en passant sur les étapes de calcul.

Pour un champ polarisé TM l'induction magnétique \vec{H} n'a pas de composante longitudinale ($H_z = 0$) mais seulement une composante transverse ($H_y \neq 0$), soit en utilisant le système d'équations (II.31) :

$$\vec{E}(M) = \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix}, \vec{H}(M) = \begin{pmatrix} 0 \\ H_y \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{II.51})$$

avec :

$$\vec{E}(M) = \begin{pmatrix} \frac{\beta}{\varepsilon_0 n_j^2 \omega} \cdot H_y \\ 0 \\ \frac{-j}{\varepsilon_0 n_j^2 \omega} \cdot \frac{\partial H_y}{\partial x} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.52})$$

Enfin, l'équation de propagation de l'induction magnétique dans le milieu d'indice n_j :

$$\Delta \vec{H} + k_0^2 n_j^2 \vec{H} = \vec{0}, \quad (\text{II.53})$$

permet finalement de déduire le système d'équations vérifié par les composantes du champ électromagnétique pour une onde TM, tel que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + (k_0^2 n_j^2 - \beta^2) \cdot H_y = 0, \\ E_x = \frac{\beta}{\varepsilon_0 n_j^2 \omega} \cdot H_y, \\ E_z = \frac{-j}{\varepsilon_0 n_j^2 \omega} \cdot \frac{\partial H_y}{\partial x}. \end{array} \right. \quad (\text{II.54})$$

L'étude portant uniquement sur les modes guidés, ce système est discrétisé tel que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 H_{y,m}}{\partial x^2} + (k_0^2 n_j^2 - \beta_{m,TM}^2) \cdot H_{y,m} = 0, \\ E_{x,m} = \frac{\beta_{m,TM}}{\varepsilon_0 n_j^2 \omega} \cdot H_{y,m}, \\ E_{z,m} = \frac{-j}{\varepsilon_0 n_j^2 \omega} \cdot \frac{\partial H_{y,m}}{\partial x}, \end{array} \right. \quad (\text{II.55})$$

avec $m \in \mathbb{N}$ l'ordre du mode guidé considéré, $\beta_{m,TM}$ sa constante de propagation et $H_{y,m}$ son profil transverse qui prend la forme analytique (II.56) ; selon la région de la structure guidante considérée (cf [Figure II.14]) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} A_{m,TM} \cdot \exp[-\gamma_{m,sp,TM} \cdot (x - d/2)] & x \geq d/2, \\ D_{m,TM} \cdot \cos[\alpha_{m,TM} \cdot (x + d/2) + \Gamma_{m,TM}] & -d/2 \leq x \leq d/2, \\ B_{m,TM} \cdot \exp[\gamma_{m,sb,TM} \cdot (x + d/2)] & -d/2 \geq x, \end{array} \right. \quad (\text{II.56})$$

où $\gamma_{m,sp,TM} = \sqrt{\beta_{m,TM}^2 - \beta_{sp}^2}$, $\gamma_{m,sb,TM} = \sqrt{\beta_{m,TM}^2 - \beta_{sb}^2}$ et $\alpha_{m,TM} = \sqrt{\beta_g^2 - \beta_{m,TM}^2}$. Les coefficients $A_{m,TM}$, $D_{m,TM}$, $B_{m,TM}$ sont des amplitudes constantes déterminées grâce aux conditions aux limites de notre structure et $\Gamma_{m,TM}$ un terme de phase.

La détermination de ces constantes se fait en appliquant d'abord la continuité de la composante tangentielle de l'induction magnétique $H_{y,m}$ à ces deux interfaces, qui permet d'écrire :

$$B_{m,TM} = D_{m,TM} \cdot \cos \Gamma_{m,TM}, \quad (\text{II.57})$$

$$D_{m,TM} \cdot \cos(\alpha_{m,TM} \cdot d + \Gamma_{m,TM}) = A_{m,TM}. \quad (\text{II.58})$$

Puis la continuité de la composante tangentielle du champ électrique $E_{z,m}$ telle que :

$$\frac{\gamma_{m,sb,TM}}{n_{sb}^2} \cdot B_{m,TM} = -\frac{\alpha_{m,TM}}{n_g^2} \cdot D_{m,TM} \cdot \sin \Gamma_{m,TM}, \quad (\text{II.59})$$

$$\frac{\alpha_{m,TM}}{n_g^2} \cdot D_{m,TM} \cdot \sin(\alpha_{m,TM} \cdot d + \Gamma_{m,TM}) = \frac{\gamma_{m,sp,TM}}{n_{sp}^2} A_{m,TM}. \quad (\text{II.60})$$

De même que pour les modes TEs, la constante $A_{m,TM}$ peut être fixée arbitrairement. Toutefois, elle est usuellement déterminée par une opération de normalisation appliquée au champs, soit :

— pour une normalisation en puissance (II.43) :

$$A_{m,TM} = 2\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot \omega}{\beta_{m,TM}}}. \left\{ (1 + L^2) \cdot d + \frac{L^2 - 1}{2 \cdot \alpha_{m,TM}} \cdot \sin[2 \cdot \alpha_{m,TM} \cdot d] + \frac{L^2 + n_{sp}^2/n_g^2}{\gamma_{m,sp,TM}} - \frac{\cos[2 \cdot \alpha_{m,TM} \cdot d]}{\bar{\gamma}_{m,sp,TM}} + \frac{K^2}{\gamma_{m,sb,TM}} \right\}^{-1/2}, \quad (\text{II.61})$$

— pour une normalisation en norme algébrique (II.45) :

$$A_{m,TM} = \sqrt{2}. \left\{ (1 + L^2) \cdot d + \frac{L^2 - 1}{2 \cdot \alpha_{m,TM}} \cdot \sin[2 \cdot \alpha_{m,TM} \cdot d] + \frac{L^2 + n_{sp}^2/n_g^2}{\gamma_{m,sp,TM}} - \frac{\cos[2 \cdot \alpha_{m,TM} \cdot d]}{\bar{\gamma}_{m,sp,TM}} + \frac{K^2}{\gamma_{m,sb,TM}} \right\}^{-1/2}, \quad (\text{II.62})$$

avec $K = L \cdot \cos[\alpha_{m,TM} \cdot d] + \sin[\alpha_{m,TM} \cdot d]$, $L = \frac{\alpha_{m,TM}}{\gamma_{m,sp,TM}} \cdot \frac{n_{sp}^2}{n_g^2}$ et $\bar{\gamma}_{m,sp,TM} = \gamma_{m,sb,TM} \cdot \frac{n_g^2}{n_{sp}^2}$.

Toutes deux établies⁷ ((II.61), (II.62)) grâce à la forme analytique suivante du profil transverse :

$$\begin{cases} -A_{m,TM} \cdot L \cdot \exp[-\gamma_{m,sp,TM} \cdot (x - d/2)] & x \geq d/2, \\ A_{m,TM} \{-L \cdot \cos[\alpha_{m,TM} \cdot (x - d/2)] + \sin[\alpha_{m,TM} \cdot (x - d/2)]\} & -d/2 \leq x \leq d/2, \\ -A_{m,TM} \{L \cdot \cos[\alpha_{m,TM} \cdot d] + \sin[\alpha_{m,TM} \cdot d]\} \exp[\gamma_{m,sb,TM} \cdot (x + d/2)] - d/2 \geq x. \end{cases} \quad (\text{II.63})$$

Enfin grâce aux relations (II.57) à (II.63) on déduit d'une part :

$$\Gamma_{m,TM} = -\arctan \left\{ \frac{\gamma_{m,sb,TM}}{\alpha_{m,TM}} \cdot \frac{n_g^2}{n_{sb}^2} \right\} + p \cdot \pi, \quad (\text{II.64})$$

où $p \in \mathbb{N}$, et d'autre part :

$$\boxed{\alpha_{m,TM} \cdot d = \arctan \left\{ \frac{\gamma_{m,sp,TM}}{\alpha_{m,TM}} \cdot \frac{n_g^2}{n_{sp}^2} \right\} + \arctan \left\{ \frac{\gamma_{m,sb,TM}}{\alpha_{m,TM}} \cdot \frac{n_g^2}{n_{sb}^2} \right\} + m \cdot \pi}, \quad (\text{II.65})$$

qui n'est autre que la forme transverse magnétique (i.e. $\rho = 1$) de l'équation de dispersion (II.26) des modes guidés obtenue précédemment en utilisant l'approche des rayons optiques.

7. On trouve dans la littérature une forme beaucoup plus compacte de cette constante [173],[175], qui n'a néanmoins pas été retenue dans la mesure où, après de nombreuses comparaisons numériques, elle s'est avérée très éloignée des valeurs obtenues avec les expressions citées.

3.2.2.a.c Conclusion

Quelque soit la forme de l'équation de dispersion des modes guidés ou la polarisation considérée, celle-ci est transcendante. Elle n'autorise donc aucune formulation analytique exacte des constantes de propagation β_m . Pour résoudre concrètement ce problème il faut donc avoir recours soit à des approximations, soit à des méthodes numériques.

3.2.2.b Résolution de l'équation de dispersion des modes guidés

3.2.2.b.a Méthode de résolution graphique :

Quand les paramètres opto-géométriques du guide sont fixés, l'équation transcendante (II.27) peut être résolue numériquement pour évaluer les caractéristiques dispersives des modes guidés. La méthode que nous allons décrire dans la suite est applicable à tous les types de guides à saut d'indice à confinement 1D.

Equation de dispersion normalisée :

L'établissement de ce type de résolution nécessite dans un premier temps une transformation de l'équation (II.27) qui consiste à introduire les paramètres normalisés suivants :

— la fréquence normalisée V [sans unité] qui s'exprime comme suit :

$$V = k_0 \cdot d \cdot \sqrt{n_g^2 - n_{sb}^2} = d \cdot \sqrt{\beta_g^2 - \beta_{sb}^2}, \quad (\text{II.66})$$

— la constante de propagation normalisée b [sans unité] dont l'expression diffère en fonction de la polarisation du mode guidé (i.e. TE ou TM) :

$$b_{TE,m} = \frac{\beta_m^2 - \beta_{sb}^2}{\beta_g^2 - \beta_{sb}^2}, \quad (\text{II.67})$$

$$\begin{cases} b_{TM,m} = b_{TE,m} \cdot \left(\frac{\beta_g}{\beta_{sb} \cdot q_m} \right)^2 \\ q_m = \left(\frac{\beta_m}{\beta_g} \right)^2 + \left(\frac{\beta_m}{\beta_{sb}} \right)^2 - 1, \end{cases} \quad (\text{II.68})$$

— la mesure d'asymétrie a [sans unité] qui à l'instar de la constante de propagation normalisée dépend de la polarisation du mode guidé considéré :

$$a_{TE} = \frac{\beta_{sb}^2 - \beta_{sp}^2}{\beta_g^2 - \beta_{sb}^2}, \quad (\text{II.69})$$

$$a_{TM} = a_{TE} \cdot \left(\frac{\beta_g}{\beta_{sp}} \right)^4. \quad (\text{II.70})$$

Après introduction de ces grandeurs normalisées dans l'équation (II.27), on obtient pour les modes TE d'une part l'équation de dispersion normalisée suivante :

$$\boxed{V \cdot \sqrt{1 - b_{TE,m}} = (m + 1)\pi - \arctan \sqrt{\frac{1 - b_{TE,m}}{b_{TE,m}}} - \arctan \sqrt{\frac{1 - b_{TE,m}}{b_{TE,m} + a_{TE}}},} \quad (\text{II.71})$$

et d'autre part pour les modes TMs :

$$\begin{aligned}
 V \cdot \sqrt{q_m} \cdot \left\{ \frac{\beta_g}{\beta_{sb}} \right\} \sqrt{1 - b_{TM,m}} &= (m + 1)\pi - \arctan \sqrt{\frac{1 - b_{TM,m}}{b_{TM,m}}} \\
 - \arctan \sqrt{\frac{1 - b_{TM,m}}{b_{TM,m} + a_{TM} \cdot (1 - b_{TM,m} \cdot t)}} &
 \end{aligned} \tag{II.72}$$

avec $t = \left\{ 1 - \frac{\beta_{sb}^2}{\beta_g^2} \right\} \cdot \left\{ 1 - \frac{\beta_{sp}^2}{\beta_g^2} \right\}$. Ces deux équations étant différentes, leur traitement est lui aussi différent. En conséquence, ces deux cas seront présentés séparément.

Modes TEs

En se basant sur (II.71) il est possible de tracer les courbes de dispersion des modes guidés TEs ([Figure II.15]), qui relie la constante de propagation normalisée à la fréquence normalisée, en fonction de l'ordre du mode et du paramètre d'asymétrie. De l'observation de ces courbes se dégage des fréquences normalisées

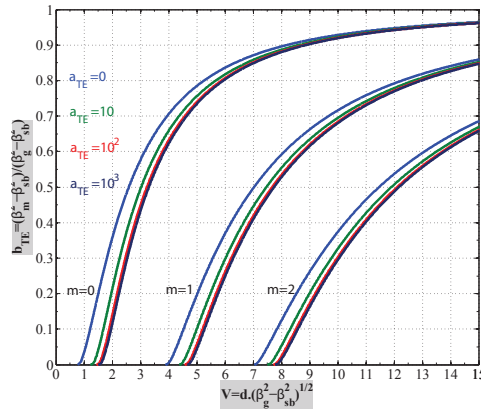


FIGURE II.15 – Courbes de dispersion des modes guidés TEs.

particulières $V_{m,TE}$, en dessous desquelles le mode guidé d'ordre m n'existe plus dans la structure. Elles sont appelées fréquence de coupure normalisée du mode TE guidé d'ordre m et correspondent à un changement de nature du mode d'ordre m qui passe de guidé à radiatif, soit $\beta_m = \beta_{sb}$. Leur transcription en terme de constante de propagation normalisée ($b_{m,TE} = 0$), permet de déduire leur expression telle que :

$$\begin{cases} V_{m,TE} = m \cdot \pi + V_{0,TE} \\ V_{0,TE} = \arctan \sqrt{a_{TE}}, \end{cases} \tag{II.73}$$

avec $m \in \mathbb{N}$. Ainsi, elles sont régulièrement espacées de π avec pour origine la fréquence de coupure du mode 0, qui est nulle pour les structures symétriques (i.e. $\beta_{sb} = \beta_{sp}$). La présence du mode guidé d'ordre m dans une structure implique alors la présence de tous les autres modes d'ordre inférieur; le mode 0 étant l'unique mode à pouvoir exister seul dans une structure. Il est qualifié à ce titre de mode

fondamental.

D'après (II.73) on peut déduire le nombre de modes guidés TE qui peuvent se propager dans une structure donnée ; soit si la fréquence normalisée de la structure est telle que : $V_{TE,m} < V < V_{TE,m+1}$ la structure acceptera $m+1$ modes guidés. Le nombre de modes guidés de cette structure peut alors être exprimé comme suit :

$$N = E \left[\frac{V - V_{TE,0}}{\pi} \right] + 1, \quad (\text{II.74})$$

avec E la fonction partie entière. N dépend donc des paramètres opto-géométriques de la structure de la manière suivante :

- il augmente linéairement avec la largeur du guide d ([Figure II.16]),

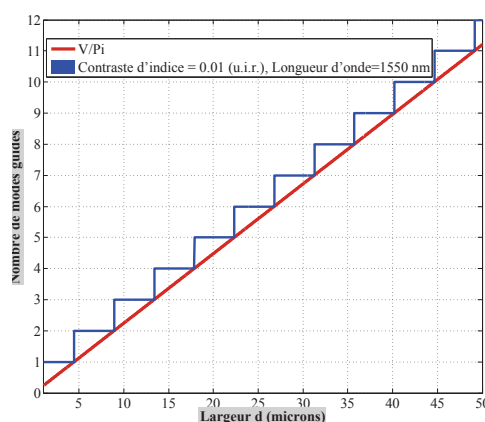


FIGURE II.16 – Nombre de modes guidés dans un guide planaire symétrique à saut d'indice à confinement 1D en fonction de la largeur de la couche guidante d pour un contraste d'indice de réfraction $\Delta n = n_g - n_{sb} = 0.01$ u.i.r. et pour une longueur d'onde de 1550 nm.

- il augmente avec le contraste d'indice Δn ([Figure II.17]),

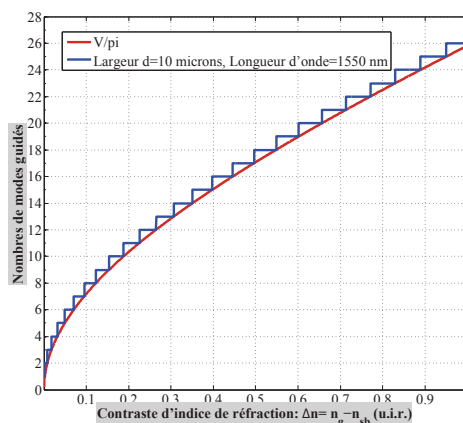


FIGURE II.17 – Nombre de modes guidés dans un guide planaire symétrique à saut d'indice à confinement 1D en fonction du contraste d'indice de réfraction Δn pour une couche guidante de largeur $10\mu m$ et pour une longueur d'onde de 1550 nm.

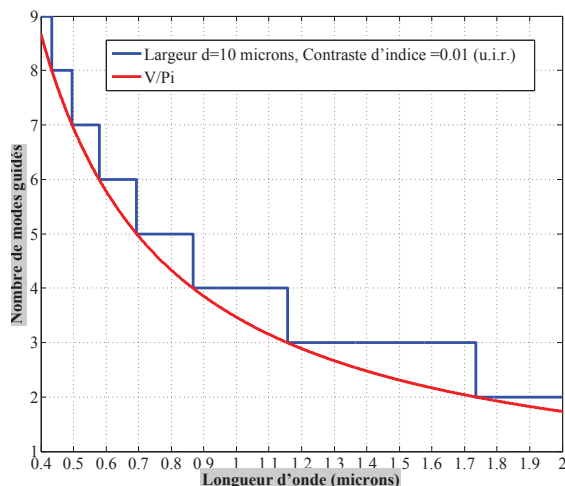


FIGURE II.18 – Nombre de modes guidés dans un guide planaire symétrique à saut d'indice à confinement 1D en fonction de la longueur d'onde λ pour une largeur de couche guidante de $10\mu\text{m}$ et un contraste d'indice de réfraction $\Delta n = n_g - n_{sb} = 0.01$ u.i.r. .

— il diminue avec la longueur d'onde ([Figure II.18]).

Enfin à paramètres opto-géométriques fixés, soit pour une structure donnée, il est possible de déduire graphiquement des courbes de dispersion la valeurs des constantes de propagation des modes correspondant. Un programme Matlab basé sur cette méthode a été réalisé. Un exemple de courbe de dispersion des constantes de propagation des modes guidés d'une structure à confinement 1D en fonction de la largeur de la couche guidante est donnée sur la [Figure II.19]

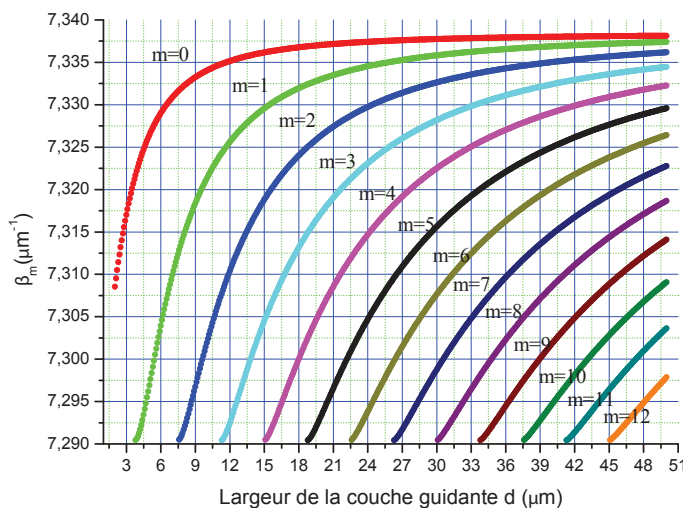


FIGURE II.19 – Courbes de dispersion des modes guidés dans un guide planaire symétrique à saut d'indice à confinement 1D en fonction de la largeur d pour un contraste d'indice de réfraction $\Delta n = n_g - n_{sb} = 0.01$ u.i.r. et une longueur d'onde de 1550 nm .

Grâce à ces valeurs et aux profils analytiques calculés précédemment, nous proposons une représentation des profils transverses 1D des modes guidés d'une structure

de ce type ([Figure II.20]), en utilisant une normalisation de type norme algébrique (II.45) :

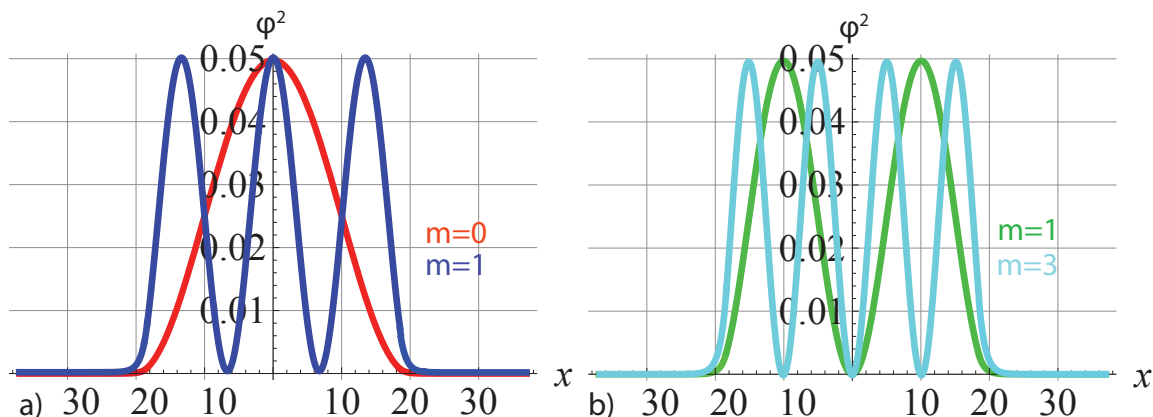


FIGURE II.20 – Exemples de profils transverses analytiques de modes guidés a) d'ordre pair, b) d'ordre impair ; d'un guide planaire symétrique à saut d'indice à confinement 1D.

le mode guidé d'ordre m ayant $m+1$ maxima.

Modes TMs

De manière analogue aux modes TEs, on peut définir pour les modes TMs la fréquence de coupure normalisée du mode guidé d'ordre m $V_{m,TM}$, telle que :

$$\begin{cases} V_{m,TM} = m \cdot \pi + V_{0,TM} \\ V_{0,TM} = \arctan \sqrt{a_{TM}} = \arctan \sqrt{a_{TE} \cdot \left(\frac{\beta_g}{\beta_{sp}}\right)^4} \end{cases} \quad (\text{II.75})$$

avec $m \in \mathbb{N}$. Idem pour le nombre de modes guidés :

$$N = E \left[\frac{V - V_{0,TM}}{\pi} \right] + 1. \quad (\text{II.76})$$

Seul le traitement des courbes de dispersion diffère, car ces dernières ne peuvent pas être définies de manière générale dans la mesure où les rapports β_{sb}/β_{sp} et β_g/β_{sp} interviennent dans leurs expressions. Il faut alors faire l'approximation que le contraste d'indice est suffisamment faible pour pouvoir adopter la même démarche que pour les modes TEs [176].

3.2.2.b.b Méthode de résolution analytique approchée :

Lors de l'établissement de modèles analytiques, il est très fréquent que l'on soit bloqué par le fait que les constantes de propagation ne puissent être exprimées de manière analytique. La démarche usuelle est alors d'utiliser l'expression analytique approchée que nous allons déduire dans la suite ; qui dans la grande majorité des cas donne des résultats plus que satisfaisants.

Approximation paraxiale :

La première approximation qui est faite est l'approximation paraxiale, qui consiste à considérer que la composante transverse α_m du mode guidé d'ordre m est très faible devant sa norme β_g [177], telle que :

$$\begin{cases} \beta_g^2 = \alpha_m^2 + \beta_m^2 \\ \alpha_m \ll \beta_g. \end{cases} \quad (\text{II.77})$$

En injectant cette hypothèse dans l'équation de conservation du vecteur d'onde (II.77) et en faisant un développement de Taylor, on peut alors écrire :

$$\beta_m \simeq \beta_g - \frac{\alpha_m^2}{2 \cdot \beta_g}. \quad (\text{II.78})$$

Approximation de fort confinement :

La seconde approximation consiste à considérer que tous les modes guidés sont fortement confinés. Ainsi, leur profil transverse contient un nombre entier de demi-périodes dans la couche guidante [177]. De cette manière la composante transverse du vecteur d'onde peut s'écrire :

$$\alpha_m = \frac{(m+1) \cdot \pi}{d}. \quad (\text{II.79})$$

En insérant (II.79) dans (II.78), on obtient :

$$\beta_m \simeq \beta_g - \frac{(m+1)^2 \cdot \pi \cdot \lambda_0}{4 \cdot n_g \cdot d^2}. \quad (\text{II.80})$$

Cette approximation est en générale beaucoup trop forte car elle revient à négliger les parties évanescentes du champ, présentes aux interfaces couche guidante/substrat et couche guidante/superstrat. La largeur prise en compte est par conséquent trop faible ce qui occasionne une sous-évaluation généralisée des constantes de propagation augmentant à mesure que la largeur diminue. Pour corriger cela, on introduit dans le modèle une largeur qui prend en compte l'extension spatiale évanescente du champ.

Largeur effective du mode guidé d'ordre m

Pour prendre en compte la zone spatiale réellement occupée par le mode, on remplace dans le modèle la largeur géométrique du guide d par la largeur effective du mode guidé d'ordre m d_{effm} ⁸ ; soit pour un guide symétrique :

$$d_{effm} = d + 2 \cdot \left[\frac{\beta_m}{\beta_{sb}} \right]^{-2\rho} \cdot [\beta_m^2 - \beta_{sb}^2]^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{II.81})$$

8. qui pour un mode transverse électrique peut être définie comme la somme de la largeur géométrique du guide avec les distances respectives aux interfaces guide/substrat et guide/superstrat qui correspondent à une atténuation du champ d'un facteur $1/e$.

où ρ est un paramètre adimensionnel tel que : $\rho = 0$ pour les modes TEs et $\rho = 1$ pour les modes TMs.

Le problème évident qui se pose à ce niveau est l'impossibilité d'exprimer analytiquement ce nouveau paramètre car son expression fait intervenir la constante de propagation du mode d'ordre m . La démarche classique est de supposer que pour tout m , le mode guidé d'ordre m est suffisamment confiné pour considérer que :

$$\beta_m \simeq \beta_g. \quad (\text{II.82})$$

Cette approximation de relativement fort confinement, plus douce que la précédente, amène à définir une largeur effective équivalent d_e , telle que :

$$d_{effm} \simeq d_e = d + \frac{\lambda_0}{\pi} \cdot \left[\frac{n_g}{n_{sb}} \right]^{-2\rho} \cdot [n_g^2 - n_{sb}^2]^{-\frac{1}{2}} \quad \forall m, \quad (\text{II.83})$$

qui permet d'aboutir à une expression analytique approchée de la constante de propagation du mode guidé d'ordre m dans un guide symétrique à confinement 1D, soit :

$$\boxed{\beta_m \simeq \beta_g - \frac{(m+1)^2 \cdot \pi \cdot \lambda_0}{4 \cdot n_g \cdot d_e^2}} \quad (\text{II.84})$$

Cette approximation sera à la base de la modélisation des interféromètres multi-modes effectuée dans le [Chapitre 4].

3.2.2.c Conclusion

Dans cette section, à partir d'une structure à confinement 1D, nous avons défini les modes guidés, introduit les principales grandeurs nécessaires à la modélisation de leur comportement transverse et enfin proposé plusieurs démarches permettant d'établir leur profil analytique. Ces fondamentaux du guidage optique étant introduit, la section suivante traitera succinctement de l'analyse de structure à confinement 2D.

3.2.3 Structure à confinement 2D

Il existe de nombreuses méthodes de résolution transverse d'une structure à confinement 2D. D'abord des méthodes analytiques approchées : méthode de l'indice effectif (EIM), méthode de Marcatili. Puis des méthodes numériques : éléments finis (méthodes variationnelles ou résiduelles), différences finies. Nous avons choisi dans cette section de nous focaliser sur la méthode de l'indice effectif pour l'intérêt applicatif direct qu'elle représente. Une description complète des autres méthodes peut être trouver dans l'excellent ouvrage de Kawano et Kitoh [178].

3.2.3.a Méthode de l'indice effectif (EIM)

3.2.3.a.a Description rigoureuse

Considérons une équation scalaire de Helmholtz 2D :

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi(x, y)}{\partial y^2} + [n^2(x, y) - n_{eff}^2] \cdot \Phi(x, y) = 0, \quad (\text{II.85})$$

où Φ est une composante du champ électromagnétique et $n_{eff} = \frac{\lambda_0}{2\pi} \cdot \beta$ l'indice effectif à déterminer. Supposons maintenant qu'il n'y a aucune interaction entre les dimensions x et y . La composante Φ peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions dépendant respectivement des variables d'espace x et y , telle que :

$$\Phi(x, y) = f(x) \cdot g(y). \quad (\text{II.86})$$

En injectant (II.86) dans (II.85) on obtient :

$$\frac{1}{f(x)} \cdot \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{g(y)} \cdot \frac{\partial^2 g(y)}{\partial y^2} + k_0^2 \cdot [n^2(x, y) - n_{eff}^2] = 0. \quad (\text{II.87})$$

En fixant la somme du deuxième et du troisième terme de (II.89) à $k_0^2 N^2(x)$, où $N(x)$ est un indice effectif calculé selon la direction x on peut écrire d'une part :

$$\frac{1}{g(y)} \cdot \frac{\partial^2 g(y)}{\partial y^2} + k_0^2 \cdot n^2(x, y) = k_0^2 N^2(x), \quad (\text{II.88})$$

et d'autre part :

$$\frac{1}{f(x)} \cdot \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} - k_0^2 \cdot n_{eff}^2 = -k_0^2 N^2(x). \quad (\text{II.89})$$

Grâce à cette démarche, une structure dont l'analyse s'appuyait sur une équation de Helmholtz 2D a été réduite à la résolution de deux équations de Helmholtz 1D (II.90) (II.91) qu'il est possible de résoudre grâce aux méthodes proposées dans la section précédente :

$$\frac{\partial^2 g(y)}{\partial y^2} + k_0^2 \cdot [n^2(x, y) - N^2(x)] \cdot g(y) = 0, \quad (\text{II.90})$$

et d'autre part :

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + k_0^2 \cdot [N^2(x) - n_{eff}^2] \cdot f(x) = 0. \quad (\text{II.91})$$

3.2.3.a.b Utilisation pratique

Pratiquement, nous partons d'une structure à confinement 2D transverse, à laquelle nous appliquons les étapes de résolution suivantes pour la réduire à une structure à confinement 1D :

- division de la structure en une combinaison de sous-structures à confinement 1D (séparation des variables spatiales),
- le calcul de l'indice effectif de chaque sous-structure est effectué selon la direction y (égalisation des termes deux et trois de la somme à $k_0^2 N^2(x)$ et résolution de (II.90)),
- construction d'une structure à confinement 1D équivalente, en plaçant les indices effectifs calculés dans l'étape précédente selon l'axe x (construction de l'équation dépendante de x),
- obtention de l'indice effectif de la structure à confinement 2D en résolvant la structure à confinement 1D équivalente.

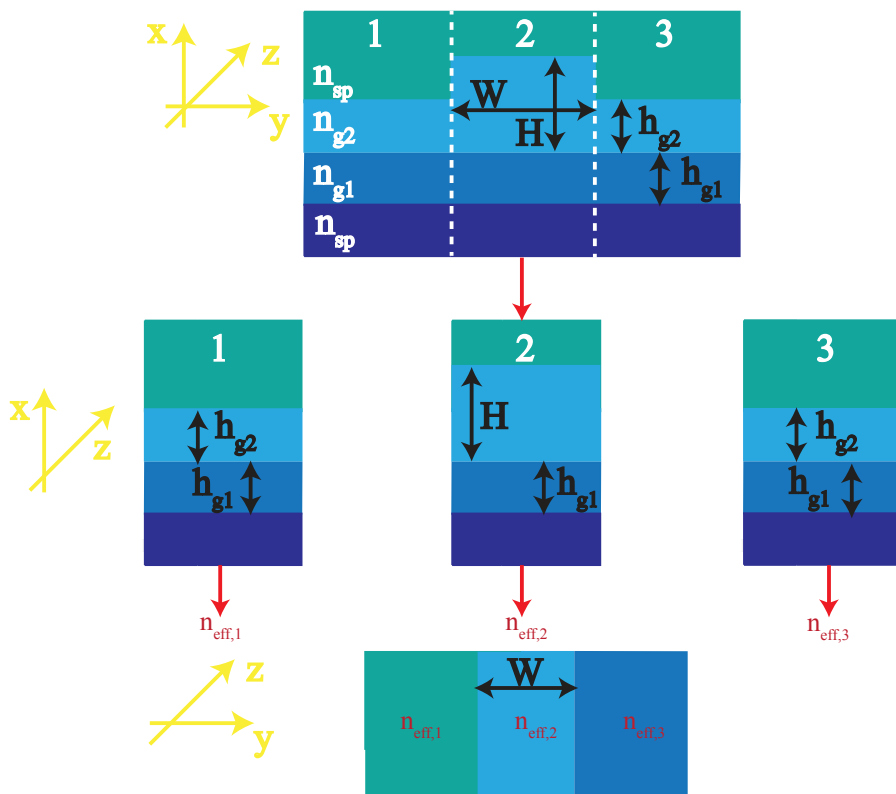


FIGURE II.21 – Mise en oeuvre pratique de la méthode de l'indice effectif.

Ces étapes sont schématisées sur la [Figure II.21] et montrent que grâce à cette méthode il est aisé dans la pratique de réduire une structure à confinement 2D en une structure 1D équivalente simple à résoudre.

A noter que pour les modes TEs d'une structure à confinement 2D, on commence par l'analyse des modes TEs dans les sous-structures et on termine par celle des modes TMs dans la structure équivalente. Pour les modes TMs, il faut faire l'opposé.

3.2.4 Structure 3D :

Dans le cas général, le comportement optique rigoureux d'une structure guidante ne peut être analysé que par la résolution de structures trois dimensions, composées de deux dimensions transverses de confinement et d'une direction de propagation. Ce type d'analyse est exclusivement réalisé grâce à des techniques numériques de type propagation modal (BPM) ou méthode de différences finies résolues en temps (FDTD). Ces techniques sont basés sur des schémas de discrétisation particuliers des équations de propagation 3D, établies de manière analogue à ce qui a été fait dans 3.2.2.a.b, à partir des équations de Maxwell. Leur description complète n'étant pas envisageable dans cette section, nous recommandons une fois de plus au lecteur désireux d'étudier en détails ces techniques, de consulter [178] qui est pour nous un des ouvrages de référence dans ce domaine.

4 Conclusion

La présentation des notions théoriques basiques, du formalisme mathématique et des outils d'analyse usuels, relatifs au guidage optique dans les structures planaires à saut d'indice étant achevée, le lecteur possède maintenant tout l'arsenal essentiel à la compréhension des simulations et des démarches de modélisation avancées développées dans les deux chapitres suivants.

Chapitre III

Conception de guides d'onde monomodes

Ce chapitre présente l'intégralité des travaux préliminaires de recherche effectués sur des guides monomodes durant cette thèse. Ainsi, il constitue à lui seul une illustration de la démarche systématiquement entreprise avant chaque réalisation de composant photonique complexe dans un système de matériaux particulier, soit : la conception, la fabrication et la caractérisation optique de guides monomodes transverses. De plus, la diversité des systèmes de matériaux qu'il aborde, dresse un panorama efficace de la nature des matériaux communément utilisés en photonique.

Sommaire

1	Introduction	77
2	Principes optiques	77
2.1	Réflexion totale	77
2.1.1	Présentation du modèle	77
2.1.2	Modélisation du phénomène	79
2.1.3	Notion de champ évanescent	79
2.1.4	Déphasage de l'onde réfléchie	81
2.2	Phénomène d'interférence	81
2.2.1	Présentation du modèle	81
2.2.2	Modélisation du phénomène	81
2.3	Conclusion	82
3	Etude des modes guidés	82
3.1	Description générale et nature des modes	82
3.2	Guide planaire à saut d'indice	84
3.2.1	Introduction	84
3.2.2	Structure à confinement 1D	86
3.2.3	Structure à confinement 2D	103
3.2.4	Structure 3D :	105
4	Conclusion	106

1 Système de matériaux KLOE

1.1 Introduction

Les matériaux utilisés par la société KLOE en charge de la fabrication et de la caractérisation des composants photoniques dans le consortium PEPS, sont des matériaux organo-minéraux ou organiques-inorganiques [179]. La première réalisation de guides d'onde à partir de ceux-ci a été développée par Krug et al. en 1992 [180] et est née de l'idée de cumuler les avantages [Figure III.1] au sein d'un unique matériau, des matériaux classiques utilisés en optique, à savoir les matériaux purement minéraux (silice) et les matériaux purement organiques (polymères), tout en anihilant mutuellement leurs désavantages.

	Matériaux minéraux	Matériaux organiques
Avantages	Transparence excellente, Stabilité thermique excellente, Durabilité chimique excellente, Résistance mécanique bonne.	Procédé bas coût, Procédé basse température, Flexibilité et rapidité de dépôt.
Désavantages	Procédé haute température, Coût équipement important, Dépôt de couches non aisé.	Stabilité thermique faible, Dispersion chromatique importante, Résistance mécanique faible.

FIGURE III.1 – Comparaison des avantages et désavantages des matériaux minéraux et des matériaux organiques.

Ainsi ces matériaux possèdent des caractéristiques dites hybrides, héritées de la réunion des propriétés des matériaux classiques de l'optique ; mais aussi des propriétés originales [181]. Ils sont synthétisés par procédé sol-gel [182], voie de synthèse qui en plus d'être basse température, offre la possibilité d'obtenir des matériaux très purs, d'ajuster en fonction de l'application la proportion organique/inorganique et enfin de réaliser facilement des dopages [183, 184]. Pour finir, leur partie organique est polymérisable par insolation UV ; ce qui permet de réaliser des motifs via un changement local de l'indice de réfraction du matériau lors de procédés de photolithographie statique ou dynamique ; l'entreprise KLOE utilisant plutôt la photolithographie dynamique pour réaliser ses composants.

1.2 Conception de guides monomodes symétriques enterrés

1.2.1 Paramètres optiques

La société KLOE fabrique classiquement des guides enterrés symétriques [Figure II.10], réalisables grâce à des systèmes de matériaux ayant une faible différence d'indices. Les caractéristiques optiques que leur service d'ingénierie nous ont initialement fournies, sont les suivantes :

- indice de réfraction de la couche guidante : $n_g = 1.53$ u.i.r. (@ λ_0)
- indice de réfraction de la couche tampon : $n_{sb} = n_{sp} = 1.522$ u.i.r.(@ λ_0)
- contraste d'indice : $\Delta n = 0.08$ u.i.r.(@ λ_0)
- atténuation minimum pour une longueur d'onde $\lambda_0 = 1.31\mu m$ de l'ordre de $0.1 dB.cm^{-1}$.

Ces caractéristiques ont toutefois été contredites par l'étude menée par Thomas Wood (IM2NP) dans le cadre de sa thèse intitulée : « Application des techniques d'optique guidées à la détection de gaz »[63], qui a mesuré par des techniques d'ellipsométrie et de m-lines des indices de réfraction et un contraste d'indice plus faibles [cf Figure III.2], tels que :

- indice de réfraction de la couche guidante : $n_g = 1.5128$ u.i.r. (@ λ_0),
- indice de réfraction de la couche tampon : $n_{sb} = n_{sp} = 1.511$ u.i.r.(@ λ_0),
- contraste d'indice : $\Delta n = 0.0018$ u.i.r.(@ λ_0).

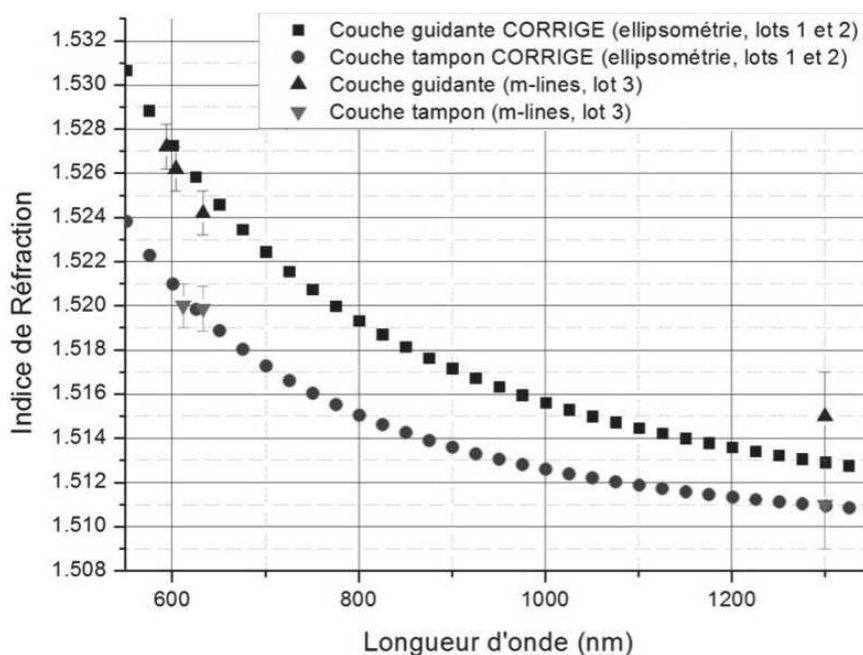


FIGURE III.2 – Mesures de dispersion des indices de réfraction des matériaux KLOE, du visible au proche infrarouge, par des techniques d'ellipsométrie et de m-lines. Crédit image [63]

Cette même étude a permis d'évaluer le coefficient thermo-optique de la couche guidante (identique à celui de la couche tampon) à la longueur d'onde λ_0 , extrait de la mesure de la dispersion de l'indice de réfraction de cette couche en fonction de

la température pour une gamme de températures allant de 20 °C à 70 °C [Figure III.3], tel que :

$$\alpha = -1.88(\pm 0.16) \cdot 10^{-4} \text{ u.i.r./K (} ^\circ\text{C)}$$

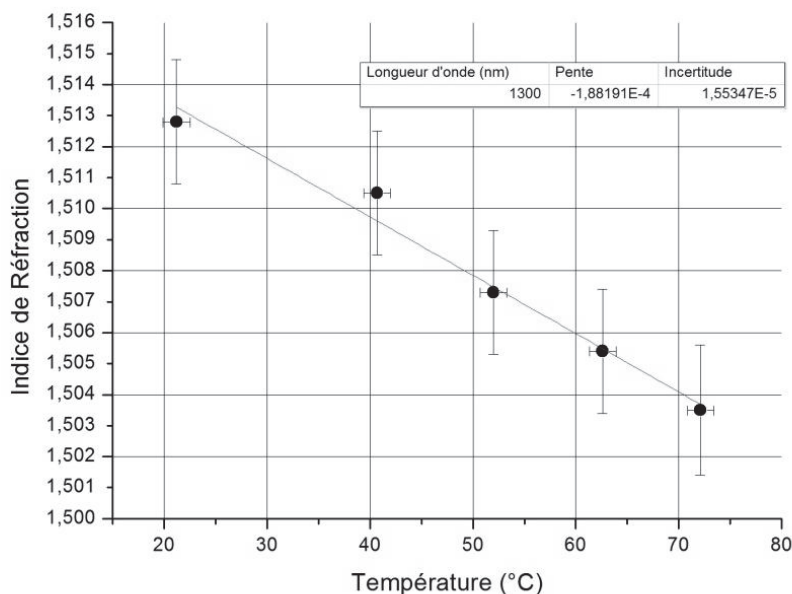


FIGURE III.3 – Dispersion thermique de l'indice de réfraction du matériau guidant à la longueur d'onde de 1300nm. Crédit image [63].

1.2.2 Analyse modale transverse

La conception de guides d'onde monomodes, débute systématiquement par une analyse modale transverse qui permet de dimensionner (largeur, hauteur) le guide en déterminant sa plage dimensionnelle de monomodalité (i.e. la largeur de coupure du mode d'ordre supérieur). Pour ce faire nous disposons du panel d'outils qui a été introduit dans le chapitre précédent. Nous avons choisi de présenter ici, en premier lieu, une analyse modale 2D complète réalisée avec le logiciel commercial Olympios développé par la société C2V, que nous confronterons dans un second temps, à la méthode de résolution graphique 1D présentée elle aussi dans le chapitre précédent.

1.2.2.a Analyse modale par différences finies

Avant de réaliser une analyse quelconque avec un logiciel de simulation, il est obligatoire de le calibrer afin de s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus. Cette étape de calibration du logiciel n'ayant pas un grand intérêt scientifique, nous ne la présenterons pas systématiquement pour chacun des systèmes de matériaux étudiés durant cette thèse. En revanche, nous avons ici choisi d'en présenter les principales étapes, pour renforcer le crédit de nos simulations.

1.2.2.a.a Calibration du logiciel

Sous ce terme générique de calibration, sont sous-entendus le choix des différents paramètres numériques intervenant dans la simulation : choix de la méthode numérique, de la taille de la fenêtre d'analyse, de la résolution spatiale, des conditions aux limites, etc... Il est bien évident que l'on ne peut pas faire varier tous ces paramètres simultanément, nous fixons donc la méthode numérique qui sera utilisée en nous basant sur les données du développeur. Notre choix s'est porté sur une méthode de différences finies 2D implémentée dans ce logiciel, « la FDGeneric », qui est décrite comme rapide, utilisant peu de ressources mémoires et adaptée aux faibles contrastes d'indice¹. A partir de cette méthode, nous avons déterminé les principaux paramètres de simulation que sont :

la taille de la fenêtre de calcul :²

Elle est déduite des courbes représentant les valeurs des constantes de propagation du mode fondamental de notre structure en fonction de la largeur (idem hauteur, section carrée) du guide (d) pour différentes largeurs (idem hauteurs) de fenêtres de calcul ; multiples de d (ixd) [Figure III.4]. On observe que pour des lar-

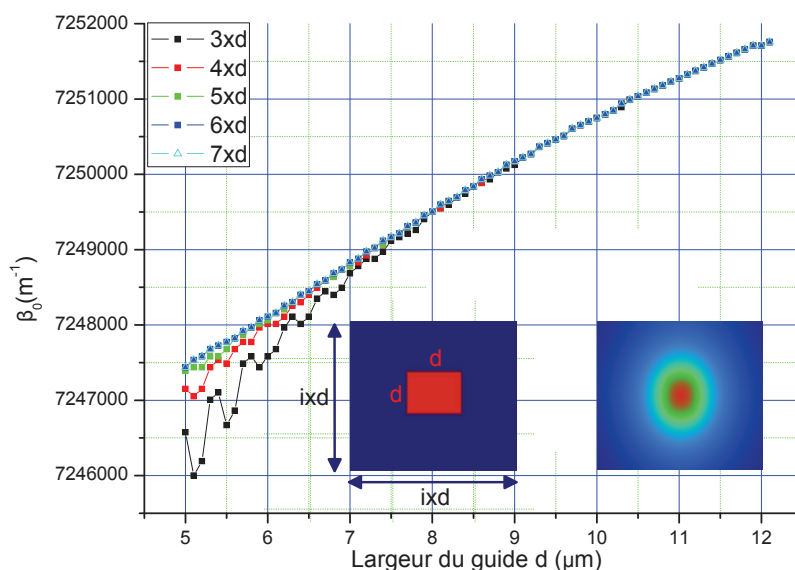


FIGURE III.4 – Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la taille de la fenêtre de calcul sur la valeur des constantes de propagation du mode fondamental.

geurs au delà de $d = 8\mu\text{m}$, la largeur de la fenêtre n'a quasiment plus d'influence sur les constantes de propagation du mode fondamental [Figure III.5]. En revanche, en dessous de cette valeur, ce paramètre devient prépondérant.

1. Les indices utilisés ici sont ceux fournis par l'IM2NP.
 2. La résolution spatiale est fixée à $\lambda/2$.

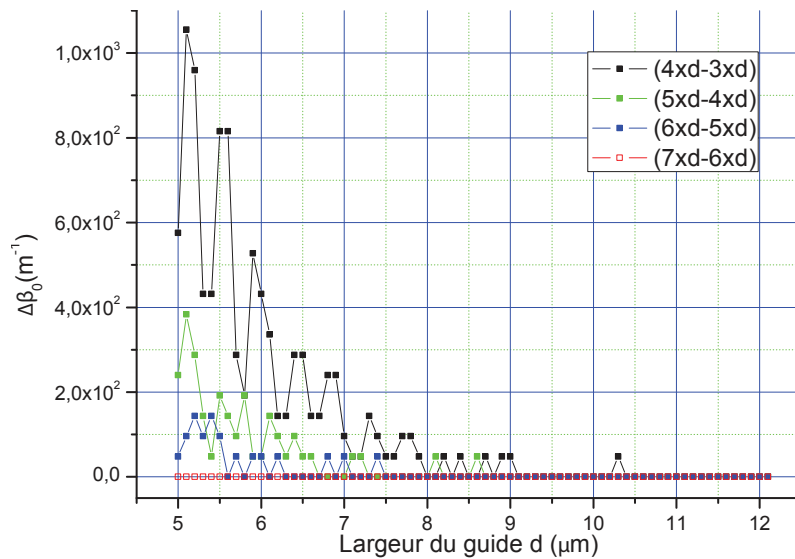


FIGURE III.5 – Différence entre les courbes de la [Figure III.4] .

Cette tendance est aisément explicable par le fait qu'à faible largeur (d) le mode fondamental de la structure est faiblement confiné dans la zone guidante (zone rouge) et possède donc une grande extension spatiale, qui va diminuer à mesure que la largeur (d) va croître. Ainsi, le décrochage observé pour les fenêtres de calcul les plus petites, est dû au fait que celles-ci n'englobent pas tout le profil modal. En conséquence, les simulations transverses seront réalisées avec des largeurs de fenêtres de calcul au minimum six fois supérieures à la largeur d de la couche guidante ($6xd$). Une tendance similaire a pu être dégagée pour le mode supérieur horizontal d'ordre 1 [Figure III.6], confirmant les dimensions de la fenêtre de calcul à utiliser. A noter,

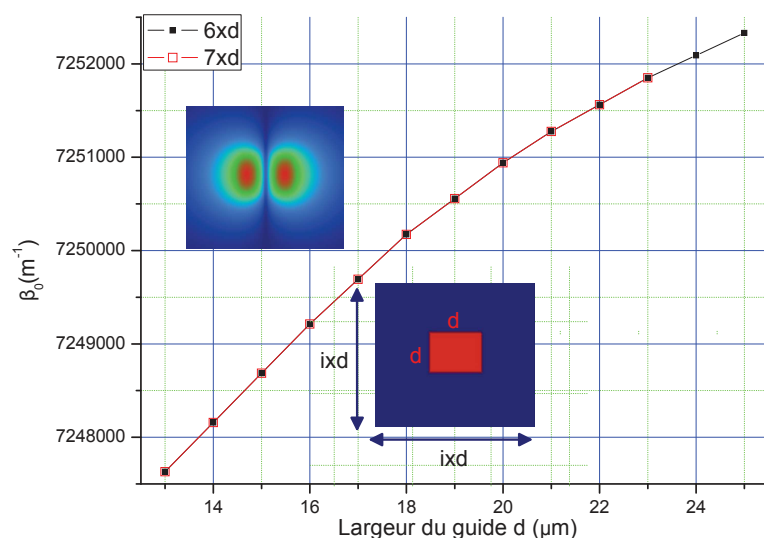


FIGURE III.6 – Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la taille de la fenêtre de calcul sur la constante de propagation du mode d'ordre supérieur horizontal (0,1) pour différentes largeurs (d).

que cette technique permet aussi d'évaluer grossièrement les dimensions effectives du mode fondamental en fonction des dimensions de la couche guidante. Une étude de l'influence des dimensions de la fenêtre de calcul sur le profil du mode fondamental a aussi été réalisée, en faisant l'intégrale de recouvrement des profils transverses du mode fondamental obtenus pour différentes largeurs de guide (d) et des fenêtres de calcul de dimensions $7 \times d$; avec les profils obtenus aux mêmes largeurs (d) mais pour des fenêtres plus petites.

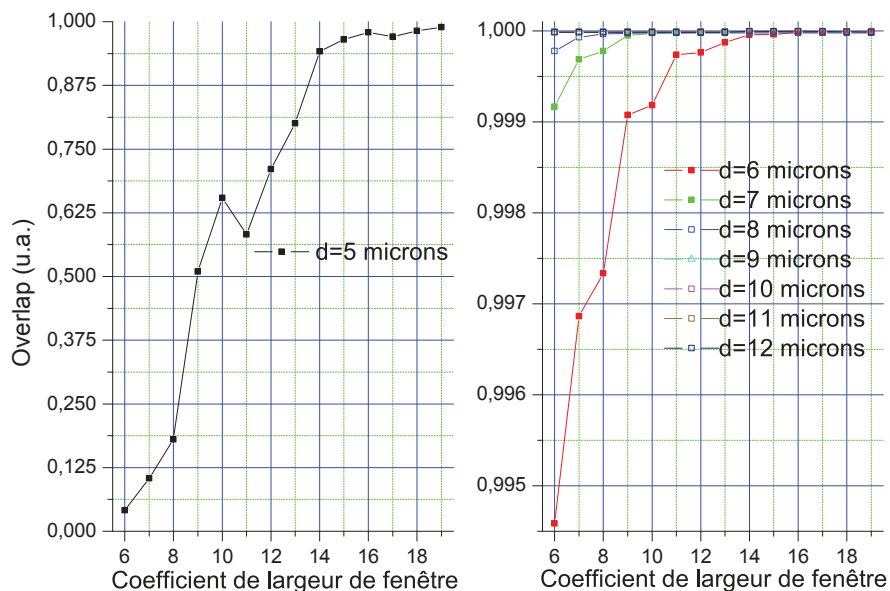


FIGURE III.7 – Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la taille de la fenêtre de calcul sur le profil du mode fondamental pour différentes largeurs (d).

Cette figure confirme qu'à faible confinement il est nécessaire d'utiliser des fenêtres de calcul de dimensions $6 \times d$ au minimum, sauf pour $d = 5 \mu\text{m}$ où il faudra monter jusque $14 \times d$.

La résolution spatiale :

Ce paramètre est toujours définis en fonction de l'échelle caractéristique des objets à simuler et des phénomènes à observer. En général, pour définir la résolution optimale (aucune perte d'information, convergence des résultats, ressources mobilisées et temps de calcul acceptables) on utilise comme référence la longueur d'onde. En conséquence, dans cette optique et de manière analogue à ce qui a été fait pour l'optimisation de la taille de la fenêtre de calcul, nous avons étudié dans un premier temps, l'impact de la résolution spatiale sur les constantes de propagation du mode fondamental pour différents d , utilisant des variations de résolution spatiale, multiples non entiers inférieurs à un (α) de la longueur d'onde. Les résultats de cette étude sont présentés sur la [Figure III.8]

On ne constate aucun impact significatif de la résolution spatiale sur les constantes de propagation du mode fondamental dans la gamme de variations réalisées. Une étude identique à été faite pour le mode d'ordre supérieur (1,0) [Figure III.9]. Celle-ci a abouti à la même conclusion.

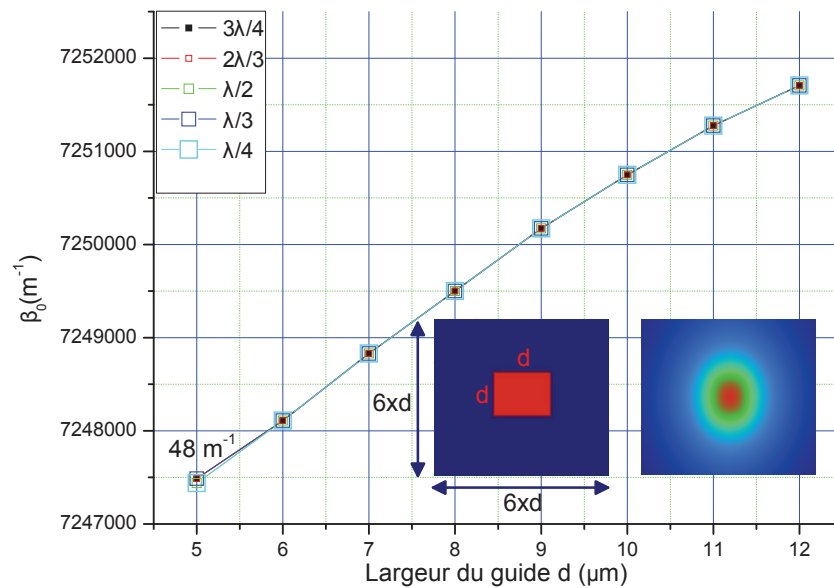


FIGURE III.8 – Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la résolution spatiale sur la valeur des constantes de propagation du mode fondamental pour différentes largeurs (d).

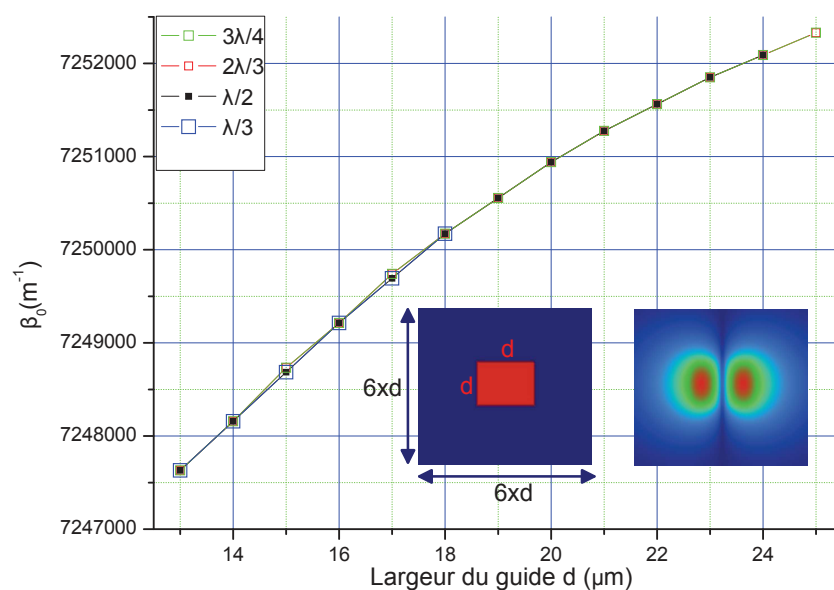


FIGURE III.9 – Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la résolution spatiale sur la valeur des constantes de propagation du mode d'ordre supérieur (1,0) pour différentes largeurs (d).

Une explication de cette non-influence peut être trouvée dans l'observation de la répartition spatiale d'indice de réfraction prise en compte dans la simulation en fonction de la résolution spatiale. Un paramètre pertinent est l'angle géométrique du profil d'indice en une dimension selon un axe transverse. Les structures simulées étant des guides enterrés à saut d'indice, celui-ci idéalement devrait être de 90° [Figure III.10]. Les résultats de l'évolution de cet angle en fonction de la résolution pour

plusieurs d sont portés sur la [Figure III.10] et confirment que dans la gamme de résolution sur laquelle porte cette étude, l'influence de la résolution spatiale sur la structure prise en compte dans le calcul est minime. Dans un second temps, par

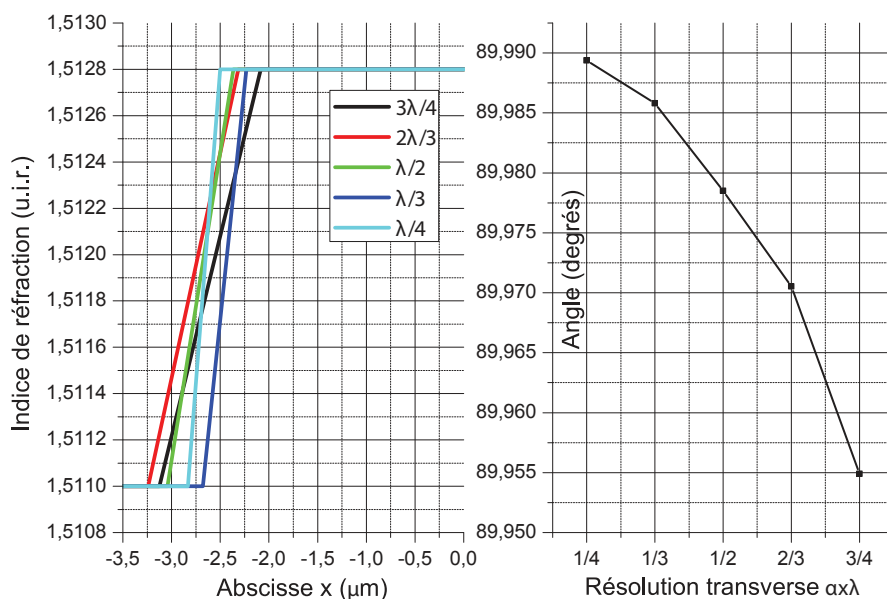


FIGURE III.10 – Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la résolution spatiale sur le profil d'indice pris en compte dans le calcul de la structure.

une méthode similaire à ce qui a été réalisée pour la fenêtre de calcul, nous avons observé l'impact d'une variation de la résolution sur le profil transverse d'une part du mode fondamental et d'autre part du mode (1,0); sans surprise au vue de la démonstration précédente ce paramètre n'a qu'un impact minime sur les profils des modes calculés. La résolution utilisée sera donc de $3/4 * \lambda_0$.

la méthode de simulation :

A posteriori, une étude comparative des méthodes de simulation tranverse disponibles a été réalisée, avec les paramètres de simulation optimisés précédemment et des conditions transparentes aux limites (même si nous avons pu constater que pour ces tailles de fenêtre l'influence de celles-ci était négligeable). Selon une démarche maintenant habituelle les paramètres observés pour réaliser cette confrontation sont :

- les constantes de propagation du mode fondamental et du mode (1,0), soient respectivement [Figure III.11] et Figure[III.12] :

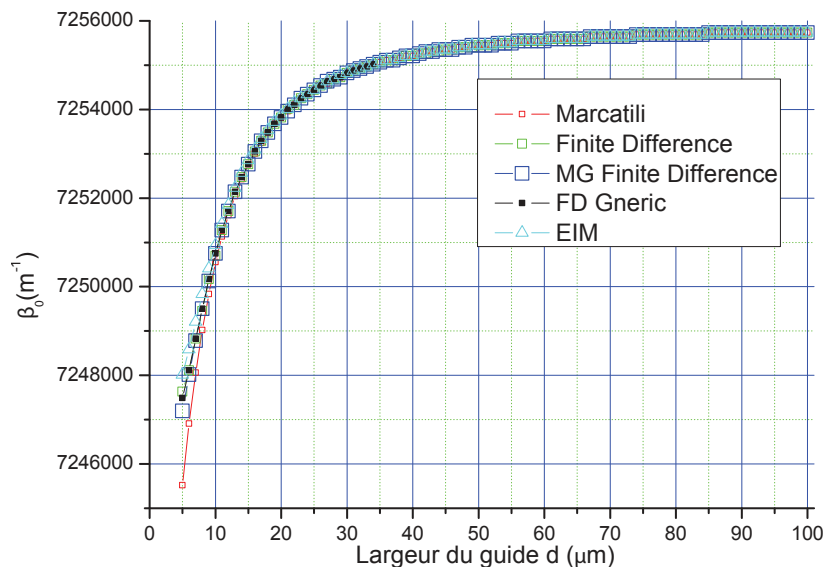


FIGURE III.11 – Etude comparative des méthodes de simulation 2D transverses disponibles vis-à-vis de l'évolution de la constante de propagation du mode fondamental en fonction de d .

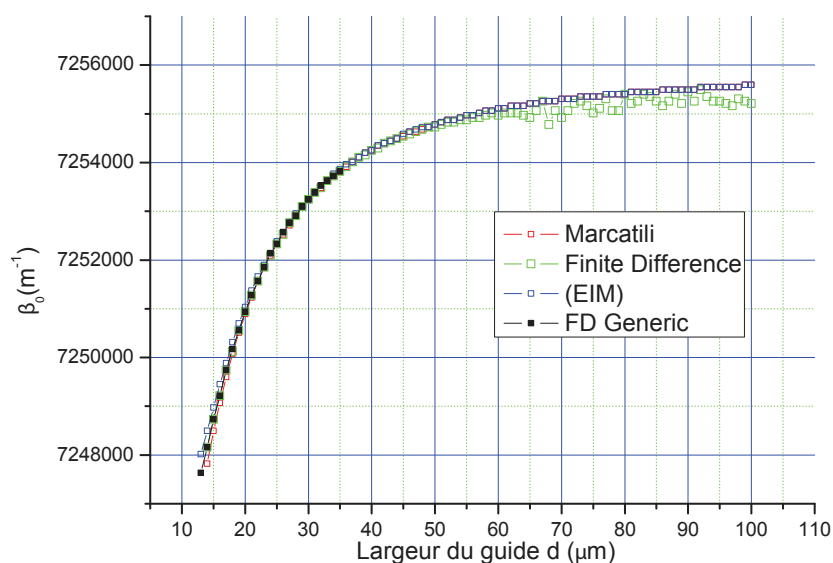


FIGURE III.12 – Etude comparative des méthodes de simulation 2D transverses disponibles vis-à-vis de l'évolution de la constante de propagation du mode $(1,0)$ en fonction de d .

Du point de vue de ces deux grandeurs, la convergence globale de ces courbes d'une part, prouve la pertinence des paramètres optimum de simulation isolés grâce aux étapes de calibration précédentes et d'autre part, nous conforte dans le choix de cette méthode qui présente l'avantage d'être plus rapide, moins gourmande en ressources système, applicable pour une large gamme de contraste d'indice et paramétrable au niveau du nombre de modes à ciblés. Enfin, elle autorise un haut degré d'automatisation car elle hiérarchise les modes trouvés par valeurs décroissantes de constante de propagation.

- les profils transverses des modes fondamental et (1,0). Les profils obtenus par « FDGeneric » à différents d sont comparés via une intégrale de recouvrement aux profils obtenus par les autres méthodes aux largeurs d correspondantes. On observe naturellement que les deux méthodes basées sur un schéma numérique de résolution type différences finies sont très proches. Au contraire on constate une grande différence avec les méthodes de Marcatili et EIM qui est classiques, car intrinsèque à leurs schémas, dédiés prioritairement à l'évaluation des constantes de propagation. A noter que pour le mode d'ordre supérieur la méthode « MG Finite Difference » (Multi Grid Finite Difference) n'apparaît pas car son champ de résolution est restreint au mode fondamental.

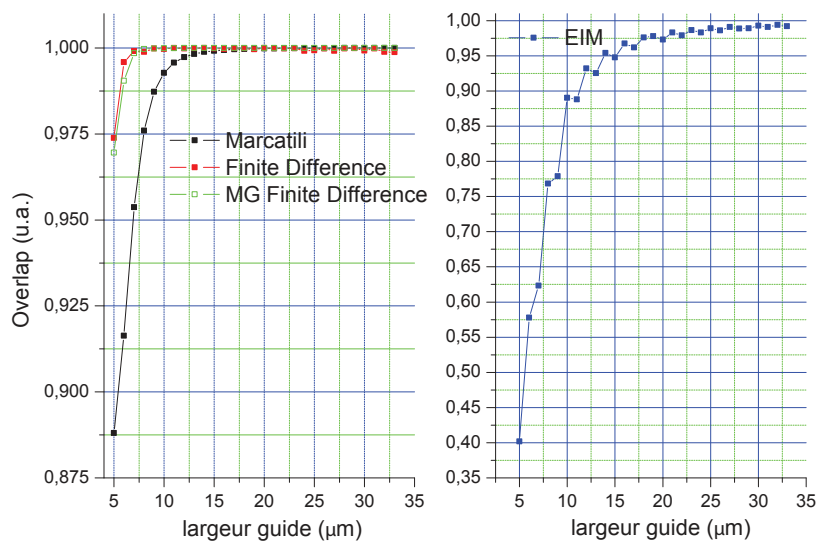


FIGURE III.13 – Etude comparative des méthodes de simulation 2D transverses disponibles vis-à-vis de l'évolution relative des profils du mode fondamental en fonction de d .

Dans la suite nous présenterons les résultats de simulation obtenus avec les paramètres numériques déduits de cette étape de calibration du logiciel.

1.2.2.a.b Résultats

Les analyses transverses suivantes ont été réalisées pour deux jeux de paramètres optiques : ceux fournis par KLOE et ceux fournis par l'IM2NP. Cette démarche nous permettra par la suite de confronter ces deux analyses avec la caractérisation, afin de trancher sur les valeurs d'indice de réfraction à utiliser. Elles ont été réalisées par deux méthodes différentes, à savoir : la méthode numérique précédemment calibrée et un code matlab basée sur le couplage entre la technique de réduction 1D et la résolution graphique toutes deux présentées dans le [Chapitre 2].

1.2.2.b Analyse modale par méthode numérique

Les analyses modales prenant en compte les indices de réfraction KLOE et ceux de l'IM2NP, sont présentés respectivement sur les [Figures III.15 et III.16]. Les allures observées sont classiques et cohérentes (les largeurs de coupure sont

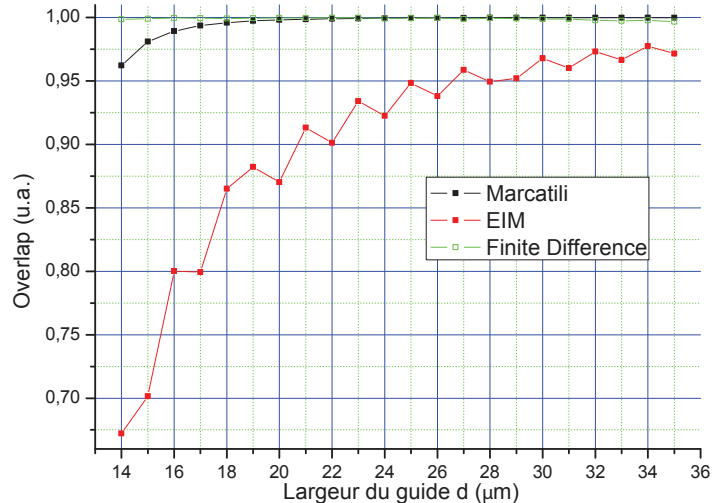


FIGURE III.14 – Etude comparative des méthodes de simulation 2D transverses disponibles vis-à-vis de l'évolution relative des profils du mode (0,1) en fonction de d .

équidistantes par exemple). Les largeurs de coupure constatées du mode (0,1) sont respectivement de l'ordre de $6\mu\text{m}$ et $14\mu\text{m}$ ce qui semble logique pour des contrastes d'indice de cet ordre.

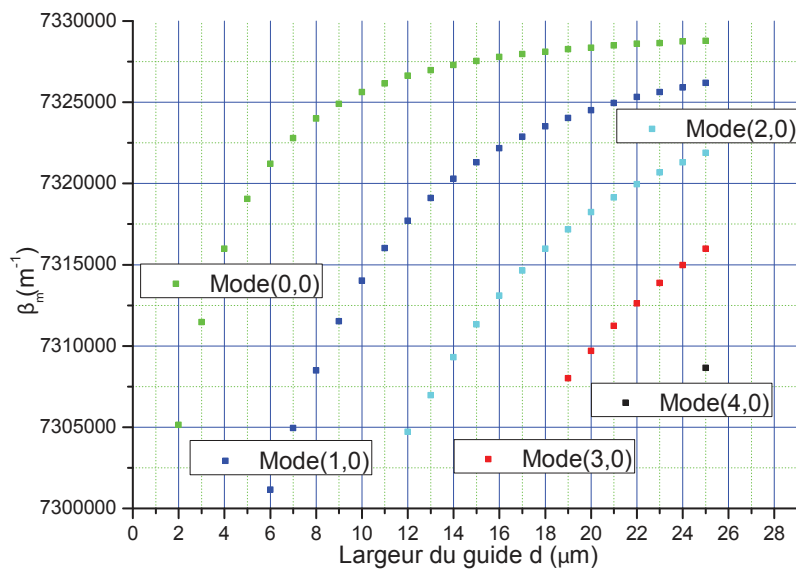


FIGURE III.15 – Analyse modale d'un guide droit enterré symétrique de hauteur $6\mu\text{m}$ et de largeur d variable ($\Delta d = 1\mu\text{m}$) avec les indices de réfraction KLOE.

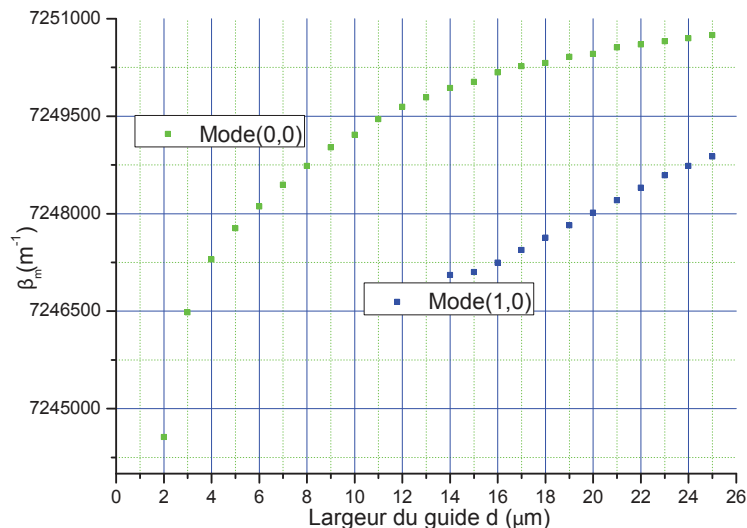


FIGURE III.16 – Analyse modale d’un guide droit enterré symétrique de hauteur $6\mu\text{m}$ et de largeur d variable ($\Delta d = 1\mu\text{m}$) avec les indices de réfraction IM2NP.

1.2.2.c Analyse modale par méthode graphique

L’analyse modale réalisée avec Olympios supposée plus rigoureuse, est maintenant confrontée à un programme matlab s’appuyant sur la réduction d’une structure 2D en 1D et sur la méthode de réduction graphique. L’intérêt de cette démarche est double ; à la fois pédagogique pour illustrer la présentation de cette méthode réalisée dans le chapitre précédent, et applicatif, afin de vérifier la stabilité de notre code. Les résultats présentés sur les [Figures III.17 et III.18] portent sur le mode fondamental et le mode d’ordre 1.

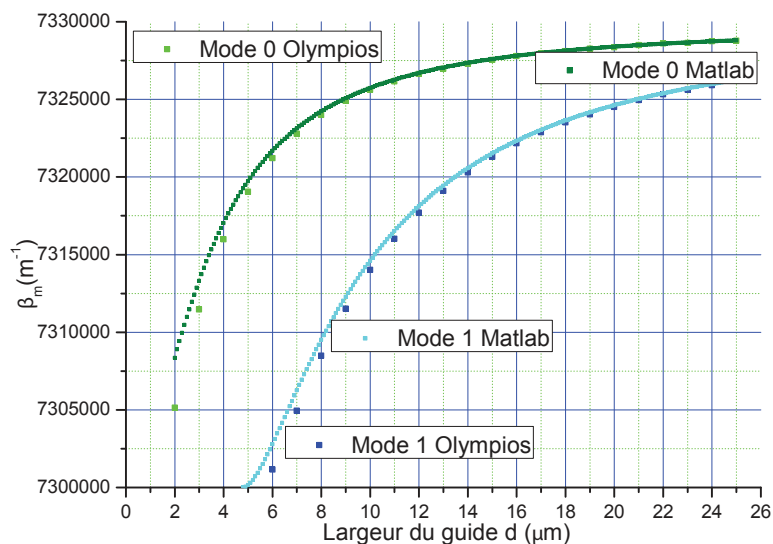


FIGURE III.17 – Confrontation entre les analyses modales faites avec Olympios et une résolution graphique ($\Delta d = 0.1\mu\text{m}$), d’un guide droit enterré symétrique de hauteur $6\mu\text{m}$ et de largeur d variable, avec les indices de réfraction KLOE.

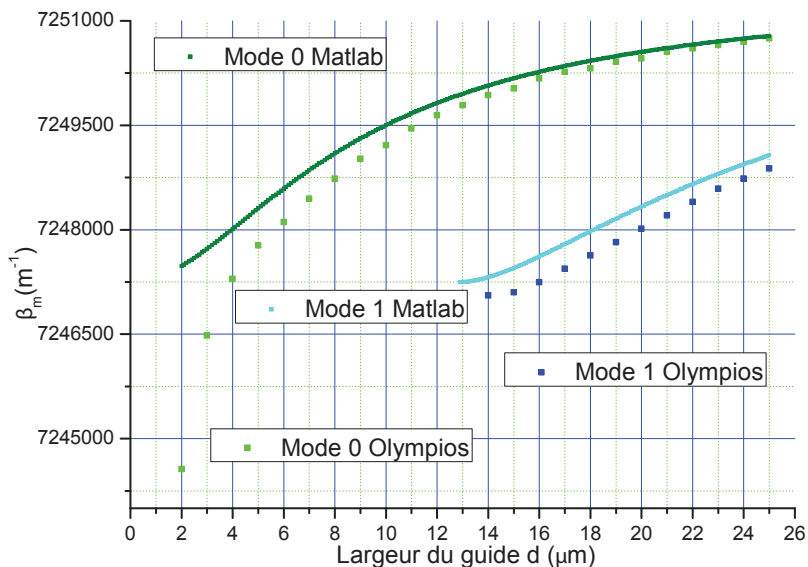


FIGURE III.18 – Confrontation entre les analyses modales faites avec Olympios et une résolution graphique ($\Delta d = 0.1\mu\text{m}$), d'un guide droit enterré symétrique de hauteur $6\mu\text{m}$ et de largeur d variable, avec les indices de réfraction IM2NP.

On observe une amélioration du recouvrement des deux méthodes à mesure que le confinement des deux modes considérés augmente. Le décrochage du modèle matlab à faible confinement, accentué pour les indices de réfraction de l'IM2NP à cause du plus faible contraste d'indice, et matérialisé par une surévaluation des constantes de propagation (déplacement de la largeur de coupure vers les faibles largeurs respectivement $6\mu\text{m}$ et $14\mu\text{m}$) est classique. Elle est due à l'étape de réduction de la structure qui s'appuie sur une hypothèse de séparation des variables d'espace transverses inexactes à faible confinement. Cette limitation étant connue, ce programme pourra être utilisé comme un outil complémentaire intervenant dans les phases préliminaires de conception car moins lourd et permettant d'atteindre des pas de variation très petits sur la largeur en un temps très court.

1.2.3 Résultats de fabrication et caractérisation

Les observations transverses [Figure III.19 a)] et de dessus [Figure III.19 b)] avant recouvrement des guides fabriqués par KLOE, a permis d'évaluer leur qualité. En effet, on constate sur la coupe transversale que la zone de confinement 2D est bien carrée. De plus, l'observation de dessus garantie une bonne homogénéité de cette qualité de fabrication dans la direction longitudinale.

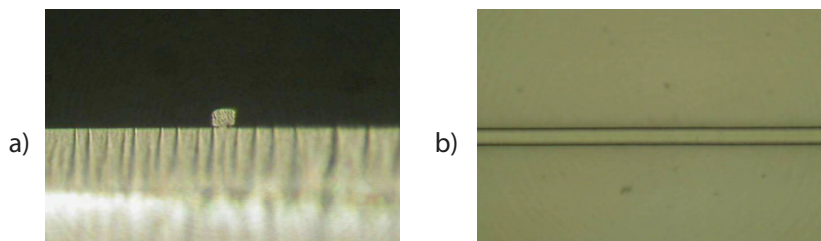


FIGURE III.19 – Observations microscopiques : a) transverse et b) de dessus, d'un guide droit de dimensions $6 \times 6 \mu\text{m}$ inscrit par photolithographie dynamique avant recouvrement. Crédit image KLOE (projet PEPS).

Les résultats de caractérisation optique réalisée sur des structures correspondant aux variations de largeurs effectuées en simulation à hauteur constante ($6 \mu\text{m}$) [Figure III.20, ont permis d'isoler la largeur de coupure du mode d'ordre (1,0), soit de l'ordre de $7 \mu\text{m}$ (inférieure) et de juger du comportement propagatif de ces guides en observant le profil d'intensité transverse de sortie. Cette analyse mise en rapport avec

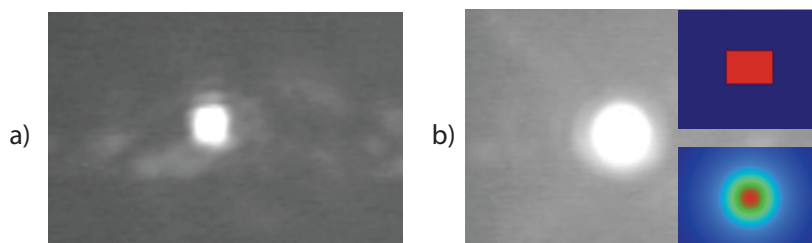


FIGURE III.20 – Profil d'intensité transverse de sortie d'un guide enterré symétrique de dimensions $6 \times 6 \mu\text{m}$ observé à la caméra infrarouge pour des longueurs d'onde : a) 655nm , b) 1310nm accompagné du profil simulé du mode fondamental correspondant. Crédit image KLOE (projet PEPS).

la simulation, tend à prouver que les indices de réfraction fournis par KLOE sont plus proches de la réalité expérimentale que ceux mesurés par l'IM2NP. Dans la suite, les indices utilisés pour réaliser les simulations seront par conséquent ceux de KLOE. Enfin les architectures de guide droits monomodes servant de guide d'injection pour les interféromètres multimodes seront des guides enterrés symétriques de dimension 6×6 [Figure III.20]. Le fait de se placer si proche de la largeur de coupure du mode d'ordre supérieur (1,0) sert à optimiser le couplage d'injection (fibre/guide planaire) qui dépend du recouvrement entre le mode fondamental de la fibre d'injection (SMF-28) et celui du guide monomode planaire. Il augmente avec les dimensions transverses du guides.

2 Système de matériaux silicium sur silice

2.1 Introduction

Le choix de ce système de matériaux, silicium sur silice³, pour la réalisation de composants photoniques, est traditionnellement guidé par les avantages technologiques et économiques qu'il réunit. Tout d'abord, le silicium est un matériau robuste, peu coûteux et aux propriétés physiques bien connues. De plus, son utilisation historique dans le domaine de la micro-électronique, offre une panoplie complète de techniques « d'usinage » éprouvées, aisément transférables à la réalisation de structures photoniques, dont rappelons-le, les dimensions minimum sont nettement supérieures, à celles de l'électronique actuelle. Du point de vue de leurs propriétés optiques, ces deux matériaux sont transparents dans la gamme télécom, possèdent de faibles pertes de propagation à l'intérieure de celle-ci, et offre un contraste d'indice très élevé ; synonyme de fort confinement optique [185]. Dans le cadre du projet PEPS, ce système de matériaux a été initialement envisagé pour les propriétés thermo-optiques avantageuses du silicium ; son coefficient thermo-optique étant de l'ordre de $\alpha = 2.10^{-4}$ u.i.r./K (° C) [186]. De plus la confrontation entre les matériaux KLOE et une technologie fort contraste d'indice mobilisant, comme nous allons le voir dans la suite, des architectures de guides particulières semblait intéressante afin de quantifier dans quelle mesure un coefficient thermo-optique avantageux pouvait contrebalancer les effets négatifs d'un confinement optique élevé. Enfin, la rapidité de mise en oeuvre conjuguée aux avantages précédemment cités n'ont fait que renforcer ce choix.

2.2 Conception de guides monomodes

2.2.1 Paramètres optiques et choix de l'architecture

Les indices de réfraction du silicium (Si) et de la silice (SiO₂) utilisés pour réaliser les simulations qui vont suivre sont respectivement : $n_{Si} = 3.5$ u.i.r. et $n_{SiO_2} = 1.5$ u.i.r. soit un contraste d'indice $\Delta n = 2$ u.i.r., à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1.31\mu\text{m}$ [185]. Dans la présentation du système de matériaux KLOE, nous n'avons pas insisté sur le choix de l'architecture du guide à cause du faible contraste d'indice. Pour les forts contrastes, ce point constitue une problématique à part entière ; comme le montre le court développement utilisant les outils de conception introduits dans le chapitre 2. Considérons une structure à confinement 1D dont le substrat est de la silice, la couche guidante est du silicium et le superstrat est l'air d'indice de réfraction $n_{sp} = 1$ u.i.r. [FigureII.11]. A partir de l'expression de la fréquence de coupure normalisée du mode TE (ou TM) d'ordre 1 (II.73), il est possible de déduire la largeur de coupure de la couche guidante $d_{c,1}$ de ce même mode, soit : $d_{c,1} \simeq 0.2\mu\text{m}$. Ainsi, pour garantir un fonctionnement monomode avec une architecture de guide enterré il faudrait une couche guidante dont les dimensions sont de l'ordre de 200 nm ; ce qui n'est pas envisageable compte tenu des pertes de couplage que ces faibles dimensions induiraient. Le type d'architecture classiquement utilisé pour réaliser cette fonction de guidage monomode avec de tels contrastes d'indice, tout en conservant des dimensions géométriques comparables à celles de la largeur à mi-

3. La dénomination « SOI » : « Silicon on Insulator » est également très répandue. Elle sera privilégiée dans la suite de ce manuscrit.

hauteur du mode de la fibre d'injection, est un guide d'onde en arête [Figure II.10] dont le superstrat est de l'air ; appelé guide à ruban ou encore « rib ». La [Figure III.21] représente ce type particulier de guide.

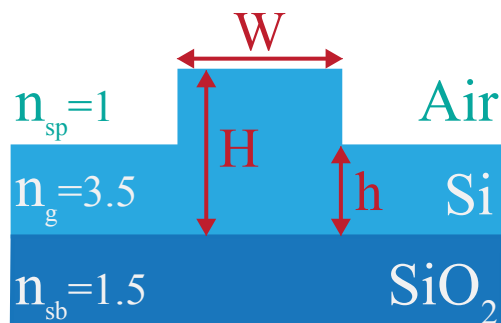


FIGURE III.21 – Guide d'onde SOI en arête associé aux paramètres opto-géométriques intervenant dans la formulation du critère monomode.

2.2.2 Critère monomode

Le critère opto-géométrique que doit remplir un guide d'onde en arête afin d'être monomode, peut être formulé de la manière générique suivante [187–189] :

$$\begin{cases} V = 2.b\sqrt{n_g^2 - n_{sb}^2} \geq 1, \\ 0.5 \leq r \leq 1, \\ a/b \leq c + r/\sqrt{1 - r^2}, \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

où a , b et r sont des paramètres normalisés, tels que : $a = W/2\lambda_0$, $b = H/2\lambda_0$, $r = h/H$ et c une constante.

Physiquement, la première condition impose une hauteur H suffisamment grande, pour que le guide à confinement 1D équivalent de largeur $d=H$ [Figure II.21], soit multimode. Elle permet ainsi de limiter les pertes de couplage lors de l'injection, grâce à une dimension verticale transverse de grandeur acceptable. La seconde condition, quant à elle, en agissant sur la profondeur de gravure, ramène la partie centrale de hauteur H initialement multimode verticale, vers un comportement monomode dans cette direction. En effet, lorsque cette condition est remplie, les modes verticaux d'ordre supérieur de la région de l'arête ont un indice effectif systématiquement plus faible que le mode fondamental des deux régions périphériques. Pour une longueur de propagation suffisante, ils finissent alors par coupler l'intégralité de leur énergie sur ces derniers, qui ne sont confinés que verticalement, de sorte que par leur intermédiaire, ils soient évacués latéralement de la structure. Enfin, la dernière est l'expression de la fréquence de coupure du mode d'ordre 1 horizontal ; la valeur de la constante c étant dépendante de la méthode de détermination de celle-ci. Par conséquent, on trouve dans la littérature diverses conditions correspondant à des valeurs différentes de cette constante⁴, dont les principales sont :

4. A noter, que certains auteurs émettent l'hypothèse que c n'est pas constante et dépend en réalité du contraste d'indice ainsi que dans une moindre mesure de r et de la longueur d'onde [190]

- la condition de Soref [191] : $c=0.3$, basée sur une approche de l'indice effectif,
- la condition de Pogossian [192] : $c=0$ établie par la méthode de l'indice effectif,
- la condition de Pogossian-Rickman [192] : $c=-0.05$ résultant d'un « fit » des données expérimentales obtenues par Rickman et al. dans [193].

La [Figure III.22] permet de visualiser les zones monomodes et multimodes définies par ces trois critères.

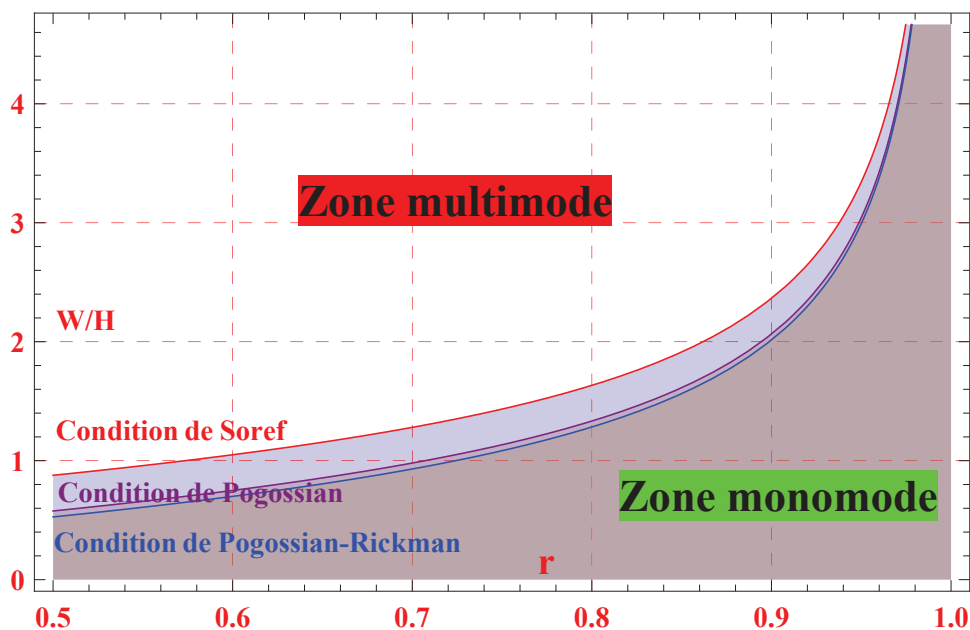


FIGURE III.22 – Visualisation des zones monomodes et multimodes induites par les principaux critères monomodes retenus.

Bien que l'étude bibliographique réalisée, révèle que la condition la plus souvent utilisée⁵ pour concevoir des guides (SOI) en arête est la condition de Soref [185, 194, 195], nous utiliserons pour plus de sécurité, le critère théorique le plus restrictif afin de concevoir nos futurs guides, soit la condition de Pogossian.

2.3 Fabrication

2.3.1 Objectifs

Les objectifs visés lors de cette campagne de fabrication consisteront dans un premier temps, à jauger la validité des critères monomodes énoncés précédemment, par une analyse systématique des profils transverses d'intensité de sortie de guides de diverses dimensions. Dans un second temps, elle permettra par des mesures de puissance et de pertes optiques, d'évaluer la qualité de fabrication de nos composants. Enfin, dans la mesure où seul un nombre conséquent de guides pourra fournir des résultats pertinents, cette campagne nous renseignera sur la reproductibilité des

5. Néanmoins, les autres conditions ne sont jamais réellement réfutées. A notre connaissance, seul Lousteau [188] suggère qu'il est possible de trouver des guides multimodes dans la zone monomode prévues par la condition de Soref et ainsi mettre en défaut ce critère.

procédés technologiques intervenant dans le protocole de fabrication.

Pour ce faire, nous avons choisi de réaliser trois séries de guides de hauteurs h (ou de profondeurs de gravure $(H-h)$) différentes et de hauteur $H=5\ \mu\text{m}$ fixée⁶, chacune composée de quatre groupes identiques de vingt guides de largeur W croissante. Le détail de ces variations est donnée par la [Figure III.23] :

Série (H-h)	Nombre de groupes	$V \geq 1$	$0.5 \leq r \leq 1$	Wmin	Wmax	ΔW	Nombre de guides
Série (0.5)	4	12.07	0.9	2	21	1	20
Série (0.75)	4	12.07	0.85	2	21	1	20
Série (1)	4	12.07	0.8	2	21	1	20

FIGURE III.23 – Tableau récapitulatif des différentes architectures fabriquées.

De plus, pour amorcer l'étude sur la validité des principaux critères monomodes existants, ces différents guides ont été replacés sur une courbe de type [Figure III.22]. Ajoutons à cela l'intérêt pratique de ce mode de représentation [Figure III.24] qui facilite grandement la visualisation des trois séries produites.

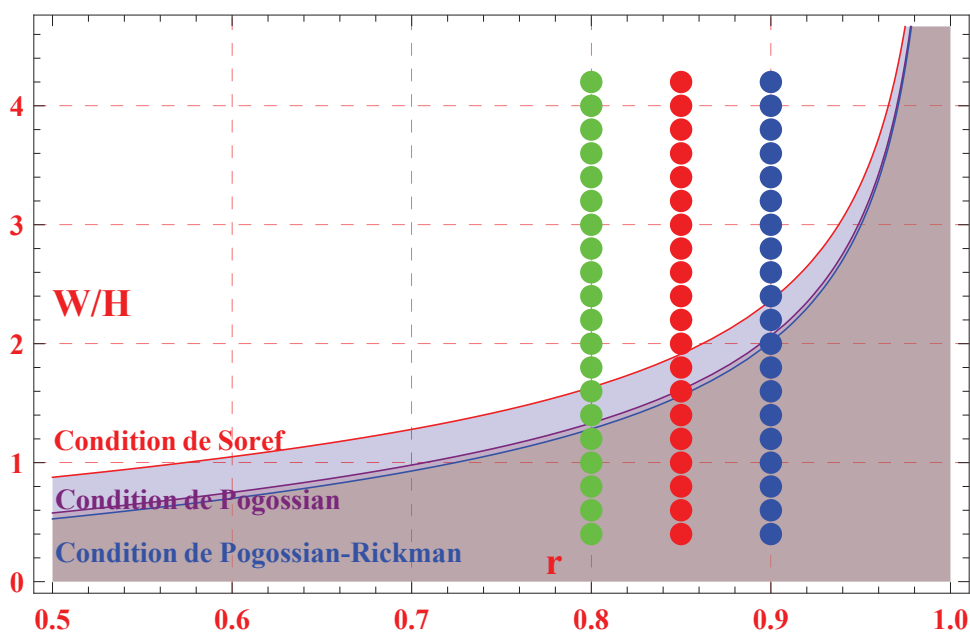


FIGURE III.24 – Représentation des séries(H-h) de guides SOI en arête produites, en fonction de leurs paramètres géométriques ; superposée aux principaux critères monomodes présents dans la littérature. Les couleurs identifiant les différentes séries sont identiques à celles utilisées sur la [Figure III.23]

2.3.2 Protocole expérimental et réalisation

La fabrication des guides SOI en arête est réalisée à partir de « wafers » commerciaux constitués d'une couche de silicium et d'une couche de silice d'épaisseur

6. Voir épaisseur des « wafers » commerciaux utilisés [Paragraphe 2.3.2].

respective $H=5 \mu\text{m}$ et $e=2 \mu\text{m}$, auxquels est appliqué le protocole décrit par la [Figure III.25] :

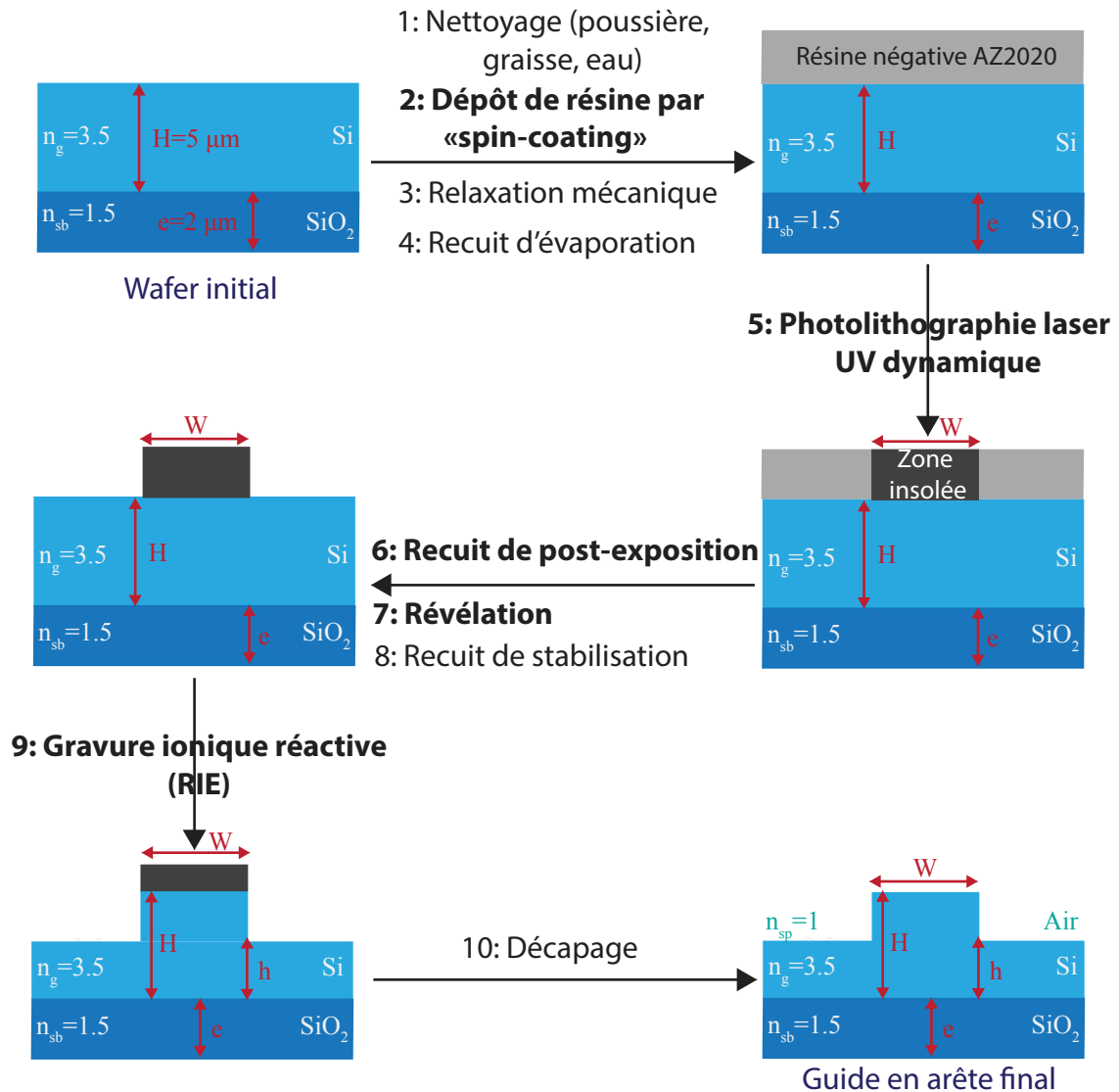


FIGURE III.25 – Protocole expérimental de fabrication de guides SOI en arête à partir de « wafers » commerciaux.

Les étapes technologiques mises en gras sur la [Figure III.25] ont toutes fait l'objet d'une optimisation poussée. Nous présentons ici quelques résultats principaux émanant de cette optimisation, soient :

- le profil transverse optimisé du faisceau laser utilisé pour réaliser l'étape de photolithographie laser UV dynamique (étape 5) [Figure III.26].
 Il résulte d'un alignement minutieux du banc de photolithographie laser. Ses caractéristiques morphologiques sont éminemment importantes car elles conditionnent la qualité des motifs de résine photo-inscrits et donc par report, le profil transverse des guides fabriqués.

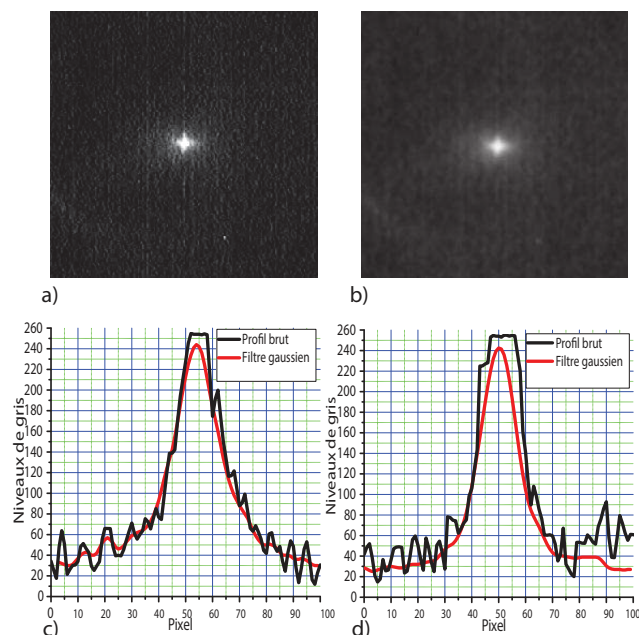


FIGURE III.26 – Profil transverse d'intensité : a) brut, b) traité avec un filtre gaussien, c) de coupe selon l'axe horizontal, d) de coupe selon l'axe vertical, du faisceau laser de photolithographie.

- les paramètres de déplacement (vitesse), de distance (échantillon/tête d'écriture) et de puissance optique de la tête d'écriture :

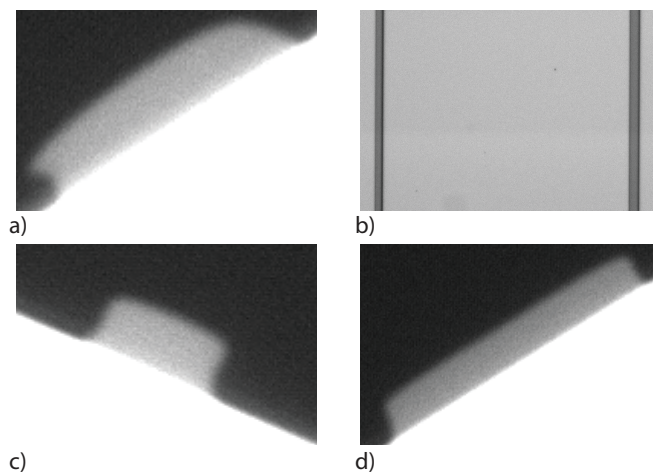


FIGURE III.27 – Observation au microscope optique d'un profil de résine après révélation (étape 7) vue de coupe, réalisé : a) sans optimisation des paramètres de photolithographie de dimensions : $W=6\ \mu\text{m}$, $h=1.2\ \mu\text{m}$, c) avec optimisation des paramètres de photolithographie de dimensions : $W=2.5\ \mu\text{m}$, $h=1.2\ \mu\text{m}$, d) par coloriage avec optimisation des paramètres de photolithographie de dimensions : $W=8.5\ \mu\text{m}$, $h=1.2\ \mu\text{m}$ et vue de dessus réalisé : b) avec optimisation des paramètres de photolithographie de longueur 1 cm.

L'optimisation de ces paramètres est au moins aussi importante que celle de la qualité du faisceau d'écriture car, comme celui-ci, ils agissent directement

sur la forme des profils de résine [Figure III.27] et donc encore une fois, par report, sur les guides finaux.

— le temps de révélation (étape 7) :

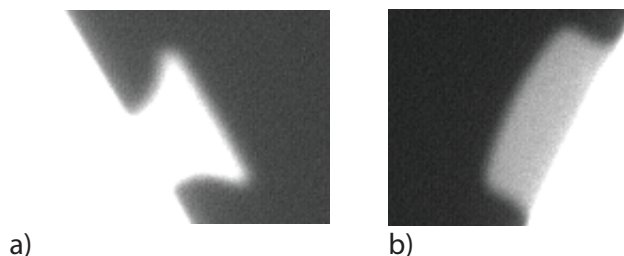


FIGURE III.28 – Observation au microscope optique d'un profil transverse de résine après révélation avec : a) un temps de révélation trop long, b) un temps de révélation adapté (25 secondes).

Ce paramètre ne nécessite usuellement qu'une optimisation grossière. Pourtant, dans notre cas, à cause des faibles puissances optiques utilisées, imposées par l'obtention d'une largeur minimum de profil de résine de $W = 2 \mu\text{m}$, il a été un paramètre particulièrement délicat à ajuster. Un optimum de 25 secondes ± 2 secondes a été isolé [Figure III.28], bien loin des standards habituels⁷ pour cette résine, de l'ordre de la minute avec une tolérance d'environ 10 secondes.

Dans ce paragraphe, nous avons détaillé le protocole de fabrication de guides SOI en arête à partir de « wafers » commerciaux, en insistant sur les principaux paramètres expérimentaux ayant donné lieu à une optimisation. Au travers des [Figures III.26 III.27 III.28], leur influence a été qualitativement montrée. En revanche, nous n'avons pas souhaité donner le rôle quantitatif de chacun, car ceci faisait appel à des notions de physico-chimie avancées, trop vastes pour être développées ici. Néanmoins, le lecteur désireux d'aller plus loin sur les mécanismes intervenant dans le procédé de photolithographie laser, pourra consulter [196]. Enfin, la [Figure III.29] montre une vue de coupe d'un guide SOI en arête achevé, telle que :

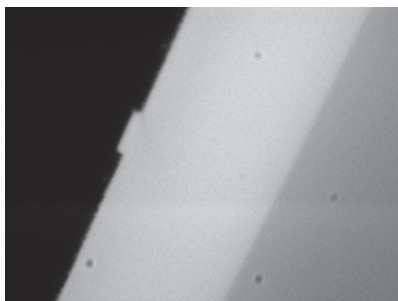


FIGURE III.29 – Observation tranverse au microscope optique, d'un guide SOI en arête de dimensions : $W = 2 \mu\text{m}$, $H = 5 \mu\text{m}$ et $h = 4.5 \mu\text{m}$.

⁷. C'est pour cette raison que nous précisons ici sa valeur contrairement aux autres paramètres.

2.3.3 Résultats de caractérisation optique

2.3.3.a Analyse des profils d'intensité de sortie

Le but de cette étude est de déterminer grâce à une analyse systématique du profil transverse d'intensité de sortie du guide considéré son caractère modal, à savoir monomode ou multimode. Les résultats sont dans un premier temps présentés sur la Figure III.30.

Série(H-h)	W	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4
Série(0.5)	2	MO	MO	MO	MO
	3	MO	MO	MO	MO
	4	MO	MO	MO	MO
	5	MO	MO	MO	MO
	6	MO	MO	MO	MO
	7	MO	MO	MO	MO
	8	MO	MO	MO	MO
	9	MO	MO	MU	MU
	10	MU	MU	MU	MU
	11	MU	MU	MU	MU
	12			MU	
	13	MU	MU	MU	MU
	14	MU	MU	MU	MU
	15	MU			MU
	16			MU	MU
	17	MU		MU	MU
	18	MU	MU		MU
	19	MU	MU	MU	MU
	20	MU	MU	MU	MU
	21	MU	MU	MU	MU
	Série(0.75)	2	MO	MO	MO
3		MO	MO		MO
4		MO	MO		MO
5		MO	MO		MO
6		MO	MO	MO	MO
7		MO	MO	MO	MO
8		MU		MO	MU
9		MU		MU	MU
10		MU	MU	MU	MU
11		MU	MU	MU	MU
12		MU	MU	MU	MU
13		MU	MU	MU	MU
14		MU	MU	MU	MU
15		MU	MU	MU	MU
16		MU	MU	MU	MU
17		MU	MU	MU	MU
18		MU	MU	MU	MU
19		MU	MU	MU	MU
20		MU	MU	MU	MU
21		MU	MU	MU	MU
Série(1)		2	MO	MO	
	3	MO	MO	MO	
	4	MO	MO	MO	MO
	5		MO	MO	MO
	6	MU	MU	MU	MO
	7	MU	MU	MU	MU
	8	MU		MU	MU
	9	MU	MU	MU	MU
	10		MU	MU	MU
	11	MU	MU	MU	MU
	12	MU	MU	MU	MU
	13	MU	MU	MU	MU
	14	MU	MU	MU	MU
	15	MU	MU	MU	MU
	16	MU	MU	MU	MU
	17	MU	MU	MU	
	18	MU	MU	MU	MU
	19	MU	MU	MU	MU
	20	MU	MU	MU	MU
	21	MU	MU	MU	MU

FIGURE III.30 – Comportement modal expérimental : monomode (MO), multimode (MU), des guides SOI en arête fabriqués. Les cases noircies correspondent à des guides pour lesquels le couplage n'a pu être réalisé (8.5% des guides).

Reportés dans un second temps sur un graphique de type [Figure III.22], ils permettent de conclure que le comportement modal de nos guides établi expérimentalement, est très proche de celui prévu par la condition théorique de Pogossian [Figure III.31].

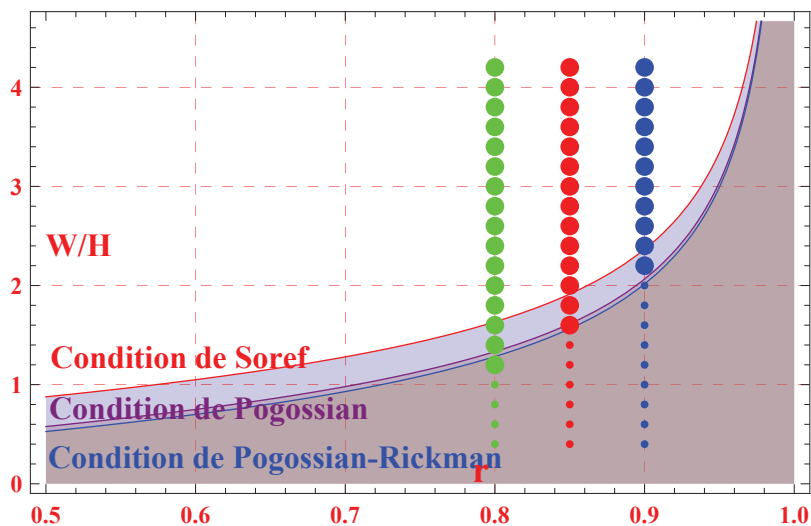


FIGURE III.31 – Comportement modal expérimental : monomode (petit point), multimode (gros point), des guides SOI en arête fabriqués ; regroupés par série (couleurs cf [Figure III.23]) et confronté aux critères théoriques présentés précédemment.

Ces résultats sont donc cohérents avec la stratégie de conception annoncée au [Paragraphe 2.2.2], qui consistait à prendre comme référence la condition théorique la plus restrictive. Pour compléter cette étude, nous montrons quelques profils transverses d'intensité analysés [Figure III.32].

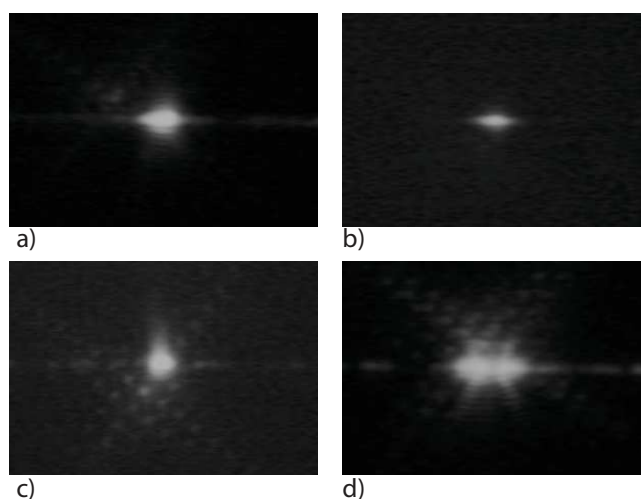


FIGURE III.32 – Exemple de profil transverse d'intensité pour un guide du : a) groupe 1 de la série(0.5), b) groupe 3 de la série(0.75), c) groupe 2 de la série(1) monomode de largeur $W=3 \mu\text{m}$ et d) du groupe 1 de la série(0.5) multimode de largeur $W=21 \mu\text{m}$.

2.3.3.b Mesure de la puissance de sortie

L'étude des mesures des puissances de sortie permet, grâce à des outils statistiques simples de dispersion, de fournir une indication précise quant à l'homogénéité (i.e. reproductibilité) et la qualité de fabrication. Les [Figures III.33 a), b), c)] regroupent ces mesures effectuées sur des guides dont les facettes clivées d'entrée et de sortie ont été au préalable soigneusement polies. La [Figure III.33 d)] rend compte du traitement statistique réalisé sur les données brutes.

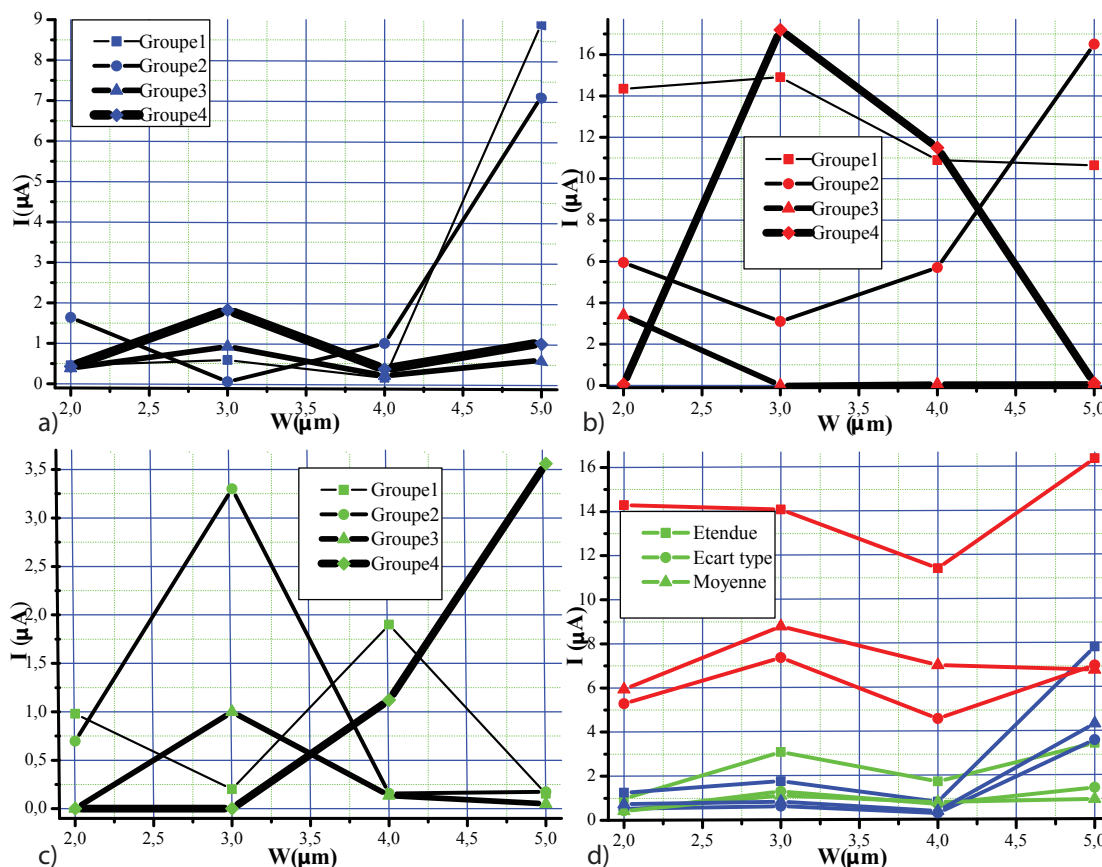


FIGURE III.33 – Mesures des puissances optiques de sortie des guides monomodes de largeur $2 \mu\text{m} \leq W \leq 5 \mu\text{m}$ de la série : a) (0.5), b) (0.75), c) (1), associées à : d) leur traitement statistique (mesures de dispersion).

L'observation des valeurs des étendues et des écarts types de puissance de sortie des guides monomodes de largeur W comprise entre $2 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$ pour chaque série, montre une relativement grande inhomogénéité de fabrication pour les séries (0.75) et (1). De ce point de vue, la reproductibilité paraît légèrement meilleure pour la série(0.5). En revanche, l'observation de la puissance moyenne de sortie pour chaque largeur, outre phénomène physique limitant, semble révéler une qualité de fabrication globale plus mauvaise pour cette dernière que pour les deux premières. Au vue de ces résultats, nous pouvons dire que la qualité de fabrication des guides SOI en arête issus de cette première (et unique) campagne, est relativement médiocre. En conséquence, pour réaliser des mesures de pertes optiques potentiellement cohérentes, nous avons sélectionné les architectures semblant

le moins souffrir de défauts de fabrication, soit celles ayant les puissances optiques de sortie les plus élevées. Ces composants sont repérés en gras/italique sur la [Figure III.30] et représentent seulement 37% des guides éligibles à la réalisation de mesures de pertes optiques .

2.3.3.c Mesure de pertes optiques

Les mesures de pertes optiques de propagation et de couplage sur les composants sélectionnés précédemment, ont été faites via la démarche expérimentale classique de « cut-back » [197]. Les résultats obtenus ne sont malheureusement pas interprétables, dans la mesure où la puissance de sortie semble évoluer avec la distance de propagation de manière totalement anarchique, excluant ainsi toutes possibilités de dégager une tendance. Ce type de comportement peut avoir pour origine différents phénomènes, tels que :

- une inhomogénéité longitudinale des guides,
- une influence accrue de la qualité de clivage des facettes de sortie,
- une longueur insuffisante des guides pour évacuer de la structure les modes verticaux d'ordre supérieur.

Les deux premières causes évoquées sont certainement les plus probables, compte tenu à la fois de la longueur des guides fabriqués (de l'ordre de 5 cm) et de l'acquisition systématique du profil tranverse de sortie avant chaque nouvelle mesure (i.e. à chaque nouveau clivage).

2.3.3.d Conclusion

Les études précédentes ont permis d'isoler le critère monomode à utiliser pour la réalisation de futurs guides de ce type, mais aussi de mettre en relief des lacunes à la fois dans notre procédé de fabrication et de caractérisation. Ces points devront être retravaillés en vue de réaliser des architectures aux performances proches de l'état de l'art, soient des pertes optiques de propagation de l'ordre de 0.3 dB.cm⁻¹ [194].

3 Système de matériaux chalcogénures

3.1 Conception de guides monomodes

3.1.1 Paramètres optiques

Les matériaux chalcogénures sélectionnés à l'issue de l'étude menée par l'ICGM [167], sont les suivants : $\text{Ge}_{23}\text{Se}_{59}\text{Te}_{18}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Se}_{64}\text{Te}_{12}$. Leurs indices de réfraction, mesurés par la méthode de Swanepoel avec une précision de 0.02 u.i.r., sont respectivement $n(\text{Ge}_{23}\text{Se}_{59}\text{Te}_{18})=2.65$ u.i.r. et $n(\text{Ge}_{23}\text{Se}_{64}\text{Te}_{12})=2.55$ u.i.r., soit un contraste d'indice $\Delta n = 0.1$ u.i.r., à la longueur d'onde $\lambda_0=1.55 \mu\text{m}$.

3.1.2 Choix de l'architecture

Le calcul de la largeur de coupure du mode d'ordre 1 d'une structure à confinement 1D symétrique [Figure II.11] ayant pour indices de réfraction $n_g=n(\text{Ge}_{23}\text{Se}_{59}\text{Te}_{18})$

et $n_{sb}=n_{sp}=n(\text{Ge}_{23}\text{Se}_{64}\text{Te}_{12})$, telle que $d_{c,1} \simeq 1.1\mu\text{m}$, permet d'affirmer qu'un guide enterré symétrique est inadapté à la réalisation de guides monomodes transverses pour ce système à relativement fort contraste d'indice. En effet, ses trop faibles dimensions transverses occasionneraient des pertes d'injection très élevées. Ainsi, à l'instar du système de matériaux SOI, nous choisissons une architecture de guide en arête, décrite sur la [Figure III.34].

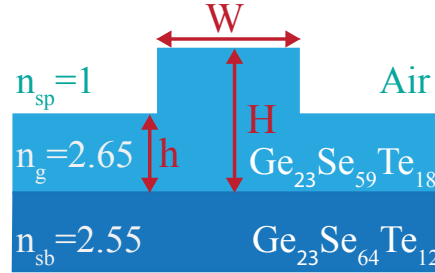


FIGURE III.34 – Guide d'onde chalcogénure en arête et paramètres opto-géométriques correspondant.

De plus, cette architecture offre intrinsèquement une plus grande interaction entre le mode optique et le milieu, ce qui la rend parfaitement adaptée au mode de détection visé. Un moyen rapide de quantifier cette interaction est d'évaluer la distance à l'interface couche guidante/superstrat correspondant à une atténuation de $1/e$ du champ évanescent (II.81), soit de l'ordre de 150 nm.

3.2 Fabrication et caractérisation optique

Une campagne de fabrication, selon un protocole expérimental proche de celui décrit pour les guides en arête SOI [Figure III.25], a été entreprise par l'ICGM afin d'isoler de manière empirique une architecture monomode de guide chalcogénure en arête. Les dimensions des composants réalisés ainsi que leur comportement modal sont regroupés sur la [Figure III.35] :

H	h	W	V	r	W/H	Comportement modal
1.5	1	2	0.698	0.667	1.3333	
1.5	1	3	0.698	0.667	2	
1.5	1	4	0.698	0.667	2.6667	
1.5	1	5	0.698	0.667	3.3333	MO
1.5	1	6	0.698	0.667	4	MO
1.5	1	7	0.698	0.667	4.6667	MO
1.5	1	8	0.698	0.667	5.3333	MO
1.5	1	9	0.698	0.667	6	MU
1.5	1	10	0.698	0.667	6.6667	MU

FIGURE III.35 – Détail des guides chalcogénures en arête fabriqués et caractérisés optiquement (monomode (MO) ou multimode (MU)). Les cases noircies correspondent à des guides pour lesquels le couplage n'a pu être réalisé.

L'observation de ce tableau révèle que ces composants ne sont pas multimodes verticalement, la condition sur le paramètre r bien que vérifiée devenant alors accessoire. Ainsi, le caractère monomode de ces guides se cantonne à la dimension horizontale. Afin de comparer le comportement modal expérimental de ces guides avec les critères monomodes existants, dont la cohérence a pu être vérifiée pour les guides SOI en arête, leurs dimensions et leur propriété modale ont été reportées sur un graphique de type [Figure III.22].

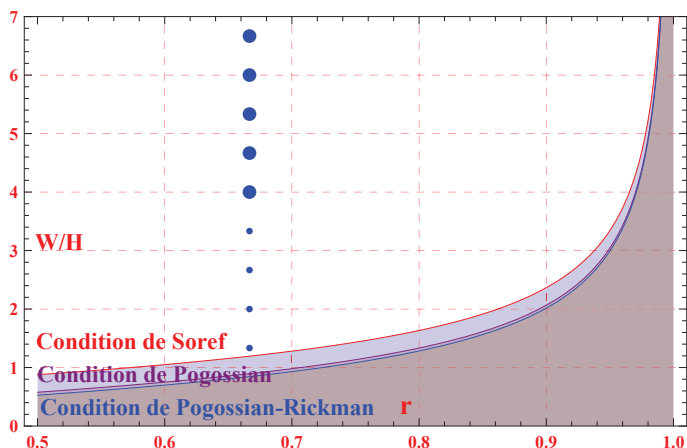


FIGURE III.36 – Comportement modal expérimental : monomode (petit point), multimode (gros point), des guides chalcogénures en arête fabriqués, confronté aux critères théoriques présentés précédemment.

La [Figure III.36] contredit clairement les résultats expérimentaux obtenus. Un outil d'analyse modal basé sur un schéma de différence finie (méthode ADI) de la suite optiBPM développée par Optiwave, a été utilisé afin de vérifier cette interprétation.

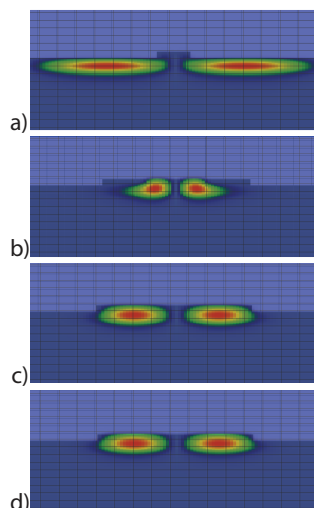


FIGURE III.37 – Profil d'intensité transverse simulé du mode d'ordre 1 horizontal d'un guide chalcogénure en arête de largeur : a) $W = 1 \mu\text{m}$, b) $W = 2 \mu\text{m}$, c) $W = 5 \mu\text{m}$, d) $W = 10 \mu\text{m}$ et de hauteurs $H = 1.5 \mu\text{m}$, $h = 1 \mu\text{m}$.

L'analyse modale effectuée a confirmé dans un premier temps le caractère monomode vertical de tous ces guides. Dans un second temps, elle a révélé une largeur de coupure du mode horizontal d'ordre 1 d'environ $1\mu\text{m}$, valeur cohérente avec les critères théoriques retenus. Par conséquent, d'après cette étude tous les guides caractérisés dont la largeur est supérieure à cette valeur sont multimodes. Cette analyse va donc dans le même sens que la précédente en réfutant les comportements modaux établis expérimentalement. La [Figure III.37] présente l'évolution du profil transverse du mode d'ordre 1 avec la largeur W résultant de cette étude.

3.3 Conclusion

3.3.1 Bilan

En se basant sur les seules conclusions expérimentales citées dans le paragraphe précédent, des guides courbes, des spirales, des jonctions Y et un interféromètre de Mach-Zehnder ont été fabriqués et caractérisés. La Figure III.38 propose des observations de microscopie optique de ces différents composants :

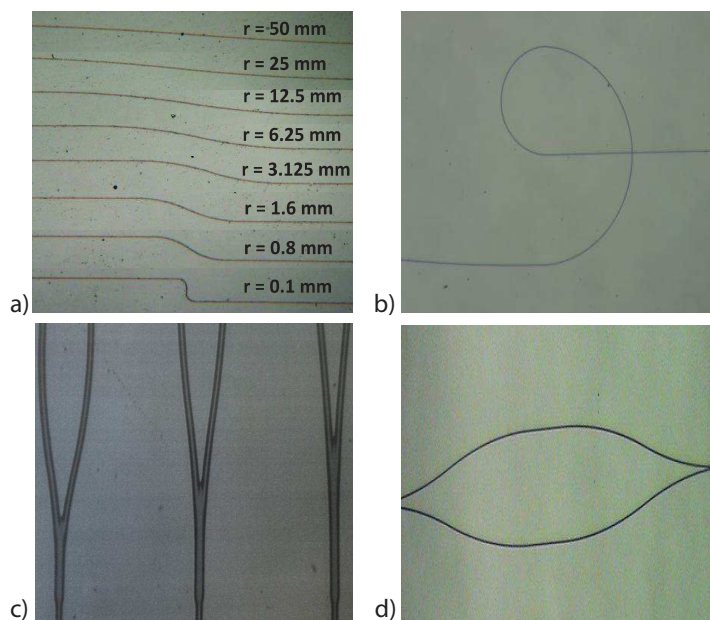


FIGURE III.38 – Observation microscopique (vue de dessus) de : a) guide courbe, b) spirale, c) jonction Y, d) interféromètre de Mach-Zehnder. Crédit images [167].

Ces résultats s'avèrent être très prometteurs dans l'optique de la réalisation future d'un capteur de dioxyde de carbone par absorption.

3.3.2 Perspectives

Toutefois, cette inadéquation des modèles théoriques et des simulations avec les observations expérimentales, met en lumière une technique de caractérisation inadaptée à ces guides particuliers devant absolument évoluer. Une piste de réflexion possible, afin de déterminer expérimentalement et de manière incontestable leur propriété modale, serait d'utiliser la méthode de résonance Fabry-Perot décrite dans

[185].

Enfin, dans l'éventualité où une technique de caractérisation plus avancée mettrait en relief le caractère multimode de tous ces guides, nous proposons une liste de nouvelles architectures théoriquement monomodes [cf Figure III.39]. Nous avons volontairement gardé la même profondeur de gravure soit $H-h= 0.5 \mu\text{m}$ pour ne pas modifier le protocole expérimental initial, seule la hauteur H change, telle que : $H= 4 \mu\text{m}$.

H	h	W	V	r	W/H
4	3.5	2	1.861	0.875	0.5
4	3.5	3	1.861	0.875	0.75
4	3.5	4	1.861	0.875	1
4	3.5	5	1.861	0.875	1.25
4	3.5	6	1.861	0.875	1.5
4	3.5	7	1.861	0.875	1.75

FIGURE III.39 – Guides chalcogénures en arête vérifiant la condition de Pogossian.

4 Conclusion

Les travaux préliminaires de conception de guides monomodes dans les différents systèmes de matériaux utilisés, ont tous abouti à la sélection d'architectures réalisant cette fonction. Quant à elle, la fabrication et la caractérisation optique de guides SOI en arête, étape préliminaire à la réalisation technologique d'interféromètres multimodes dans ce système de matériaux, a été achevée mais reste très perfectible sous de nombreux aspects, notamment la qualité de fabrication ainsi que la qualité du clivage des facettes de sortie. Le chapitre suivant sera consacré à l'optimisation des interféromètres multimodes vis-à-vis du mécanisme de détection particulier sur lequel s'appuie le capteur PEPS.

Chapitre IV

Interféromètres multimodes

CE chapitre résume la démarche de conception d'un interféromètre multimode une entrée vers une sortie mise en oeuvre en vue d'optimiser sa sensibilité thermique. Il s'appuie principalement sur une théorie de décomposition modale deux dimensions affinée par rapport à sa forme classique, et sur un outil mathématique original issue de cette dernière : la fonction de transmission T , qui de par les informations qu'elle contient, est potentiellement utilisable dans un vaste champ d'applications nécessitant un dimensionnement précis de ces composants. Outre l'objectif premier de conception, cette méthode innovante a permis de mettre en lumière le comportement physique fin de ces architectures en identifiant notamment divers régimes de fonctionnement en fonction d'une dimension caractéristique, ainsi que de se soustraire de l'utilisation de simulations thermo-optiques trois dimensions lourdes.

Sommaire

1	Système de matériaux KLOE	109
1.1	Introduction	109
1.2	Conception de guides monomodes symétriques enterrés	109
1.2.1	Paramètres optiques	109
1.2.2	Analyse modale transverse	111
1.2.3	Résultats de fabrication et caractérisation	121
2	Système de matériaux silicium sur silice	123
2.1	Introduction	123
2.2	Conception de guides monomodes	123
2.2.1	Paramètres optiques et choix de l'architecture	123
2.2.2	Critère monomode	124
2.3	Fabrication	125
2.3.1	Objectifs	125
2.3.2	Protocole expérimental et réalisation	126
2.3.3	Résultats de caractérisation optique	130
3	Système de matériaux chalcogénures	133
3.1	Conception de guides monomodes	133
3.1.1	Paramètres optiques	133
3.1.2	Choix de l'architecture	133
3.2	Fabrication et caractérisation optique	134
3.3	Conclusion	136
3.3.1	Bilan	136
3.3.2	Perspectives	136
4	Conclusion	137

1 Introduction

L'étude et le développement des interféromètres multimodes sont très largement liés à l'exploitation du phénomène de « self-imaging » se produisant dans la section multimode de ce composant. Ce phénomène défini par Soldano[174] comme la capacité d'un guide multimode à reproduire un champ d'entrée sous forme d'une image simple où d'images multiples à des intervalles spatiaux périodiques le long de la direction de propagation du guide ; est en réalité un cas très particulier d'un phénomène beaucoup plus général, décrit il y a plus de 170 ans sous le nom d'effet Talbot[198]. Cet effet de champ proche diffractif a été observé pour la première fois en 1836 par Henry Fox Talbot [Figure IV.1], inventeur anglais spécialisé dans la photographie, en envoyant une onde plane incidente sur un réseau de diffraction. L'image du réseau est alors répétée à une distance régulière de celui-ci. Cette distance régulière est appelée longueur de Talbot et les images répétées « self-images » ou images de Talbot. Un exemple de motif d'interférence complet obtenu en réalisant ce type d'expérience est présenté sur la figure IV.2. Ce motif est connu sous le nom de tapis de Talbot.



FIGURE IV.1 – Henry Fox Talbot, 1864.

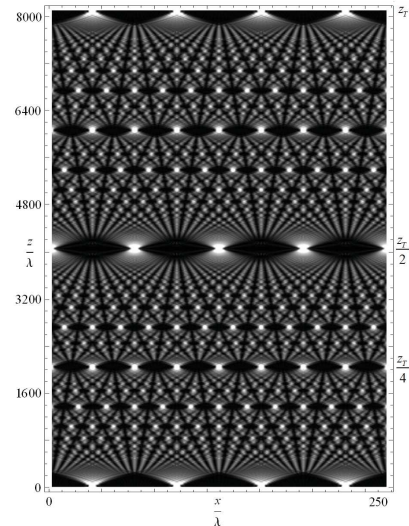


FIGURE IV.2 – Tapis de Talbot[199].

Ce n'est qu'en 1973 que la possibilité de réaliser ce phénomène de « self-imaging » dans un guide plan ayant une répartition d'indice uniforme a été suggérée par Bryngdahl [200] et expliquée de manière plus détaillée deux ans plus tard par Ulrich [201],[202]. Dès lors, apparaissent un grand nombre d'applications à base d'interféromètres multimodes, exploitant cet effet particulier . Les premières fonctions réalisées sont des fonctions passives : diviseurs de puissance[203], [204], multiplexeurs et démultiplexeurs[205], [206]. Puis des composants actifs : commutateurs optiques[207], [208] diviseurs de puissances variables[209], [210] atténuateur optique variable[211]. Bien que non exhaustive cette liste donne toutefois un aperçu significatif du fort potentiel applicatif de ces composants notamment grâce à leur motif simple, leur compacité ainsi que leur robustesse relative vis-à-vis de la longueur d'onde et de la polarisation.

2 Description du composant

2.1 Architecture du composant

Un interféromètre multimode est un composant possédant une architecture relativement simple, divisible en trois parties distinctes :

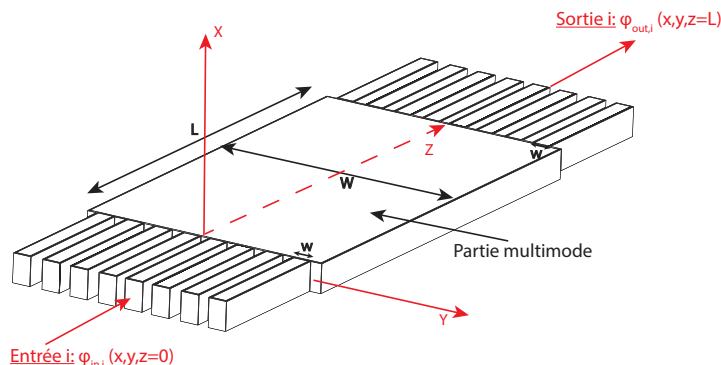


FIGURE IV.3 – Architecture classique d'un interféromètre multimode NxN en trois dimensions.

- **une entrée** composée de N guides optiques monomodes transverses. Ces guides d'injection sont généralement identiques et carrés de côté w . Le champ optique transverse correspondant au mode guidé fondamental de l'entrée N sera appelé champ d'entrée N et noté : $\Phi_{in,N}(x, y, z = 0)$.
- **une partie multimode** qui est un guide largement multimode acceptant M modes guidés et de largeur W où le phénomène d'interférences a lieu. Le mode transverse guidé d'ordre m de ce guide sera noté $\Phi_m(x, y)$. Le champ optique en z dans cette partie sera quant à lui noté $\Psi(x, y, z)$.
- **une sortie** qui est divisée en N guides optiques monomodes transverses. Le champ optique correspondant au mode guidé transverse de la sortie N sera appelé champ de sortie N et représenté par la grandeur $\Phi_{out,N}(x, y, z = L)$, où L est la longueur de la partie multimode (i.e. guide multimode).

2.2 Modélisation 3D

Nous nous intéressons dans cette partie à la modélisation mathématique d'un interféromètre multimode 1x1 ; la modélisation d'un interféromètre multimode NxN étant plus lourde en terme d'écriture mais ne différant en rien sur la démarche suivie pour une unique entrée et une unique sortie.

La première étape du phénomène d'interférences se produisant dans la partie multimode d'un MMI est l'injection de la lumière provenant de l'entrée dans la section multimode. Lors de cette étape, le champ d'entrée $\Phi_{in,1}(x, y, z = 0)$ va aller exciter l'intégralité des modes pouvant potentiellement se propager dans le guide monomode. Nous approximations que le spectre spatial du champ d'entrée est assez étroit pour exciter exclusivement les modes guidés $\Phi_m(x, y)$ et donc s'affranchir des modes radiatifs et autres modes à fuites qui constituent les modes non guidés. L'excitation du mode guidé d'ordre m est alors quantifiée par le coefficient d'excitation C_m .

Mathématiquement cette excitation peut être formulée comme la décomposition du champ d'entrée $\Phi_{in,1}(x, y, z = 0)$ sur la base des modes guidés transverses du guide multimode et s'écrit alors :

$$\Phi_{in,1}(x, y, z = 0) \approx \sum_{m=0}^{M-1} C_m \cdot \Phi_m(x, y), \quad (\text{IV.1})$$

où C_m est la coordonnée du champ d'entrée selon le mode guidé d'ordre m dans la base orthogonale des modes guidés. L'expression de cette quantité est donnée par l'équation :

$$C_m = \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{in,1}(x, y, z = 0) \cdot \Phi_m(x, y) \cdot dx \cdot dy}{N_m^2}, \quad (\text{IV.2})$$

- où $\iint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{in,1}(x, y, z = 0) \cdot \Phi_m(x, y) \cdot dx \cdot dy$ est l'intégrale de recouvrement entre le champ d'entrée $\Phi_{in,1}(x, y, z = 0)$ et le mode transverse guidé d'ordre m . Il s'agit en fait d'une projection orthogonale.
- où $N_m = \sqrt{\iint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_m^2(x, y) \cdot dx \cdot dy}$ est la norme de Hilbert d'ordre 2 du mode guidé d'ordre m permettant de se placer dans une base orthonormée.

Les modes guidés du guide multimode ainsi excités se propagent alors avec leur propre constante de propagation β_m . La différence entre ces constantes de propagation donne naissance à un phénomène d'interférences à l'origine du champ $\Psi(x, y, z)$. De plus, le mode guidé d'ordre m contribue à ce champ à hauteur de son coefficient d'excitation C_m . Par conséquent ce champ peut être écrit de la manière suivante :

$$\Psi(x, y, z) = \sum_{m=0}^{M-1} C_m \cdot \Phi_m(x, y) \cdot \exp [j(\omega t - \beta_m z)]. \quad (\text{IV.3})$$

En prenant la phase du mode fondamental comme référence des phases et en considérant la dépendance temporelle comme implicite on obtient :

$$\Psi(x, y, z) = \sum_{m=0}^{M-1} C_m \cdot \Phi_m(x, y) \cdot \exp [j(\beta_0 - \beta_m)z]. \quad (\text{IV.4})$$

A noter que ce champ ne peut être exprimé analytiquement car, de manière générale, l'expression analytique des modes guidés n'est pas connue en trois dimensions, ce qui interdit le calcul des coefficients d'excitation et donc naturellement celui du champ.

Finalement, le champ $\Psi(x, y, L)$ est injecté dans le guide de sortie (avec un mécanisme semblable à l'étape précédente), excitant le mode guidé fondamental du guide monomode de sortie $\Phi_{out,1}(x, y, L)$. A ce stade, l'excitation est symbolisée par la fonction complexe t (IV.5) et quantifiée par son module au carré, appelée fonction de transmission et notée T .

$$t(L) = \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, y, L) \cdot \Phi_{out,1}(x, y, L) \cdot dx \cdot dy}{N_{out}^2}, \quad (\text{IV.5})$$

avec $N_{out} = \sqrt{\iint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{out,1}^2(x, y) \cdot dx \cdot dy}$ la norme de Hilbert d'ordre 2 du mode fondamental du guide de sortie.

2.3 Modélisation 2D

Comme souligné précédemment, la formulation analytique des profils transverses des modes guidés n'est pas connue dans une structure 3D quelconque. Pour poursuivre la modélisation mathématique d'un interféromètre multimode il est alors nécessaire de réduire la structure étudiée à seulement deux dimensions.

2.3.1 Réduction du modèle 3D au modèle 2D

La réduction du modèle 3D au modèle 2D se fait sous deux hypothèses. La première, est qu'il n'y a aucune interaction entre les variables x et y . Ainsi il est possible de séparer ces variables et écrire les différents champs intervenant dans la modélisation sous la forme :

$$\begin{cases} \Phi_{in,1}(x, y, z = 0) = \Phi_{in,1}(x, z = 0) \cdot \Phi_{in,1}(y, z = 0) \\ \Phi_m(x, y) = \Phi_m(x) \cdot \Phi_m(y), \forall m \\ \Phi_{out,1}(x, y, L) = \Phi_{out,1}(x, L) \cdot \Phi_{out,1}(y, L) \end{cases} \quad (IV.6)$$

Dans l'hypothèse où l'on peut écrire ces champs sous cette forme, la seconde est que la répartition modale transverse selon la direction x est longitudinalement constante soit :

$$\Phi_{in,1}(x, z = 0) = \Phi_m(x) = \Phi_{out,1}(x, L), \forall m \quad (IV.7)$$

2.3.2 Modèle 2D

Dans ces hypothèses, on démontre alors que le champ d'entrée peut être mis sous la forme suivante :

$$\Phi_{in,1}(y, z = 0) \simeq \sum_{m=0}^{M-1} C_m \cdot \Phi_m(y), \quad (IV.8)$$

avec les coefficients d'excitation tels que :

$$C_m = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{in,1}(y, z = 0) \cdot \Phi_m(y) \cdot dy}{N_m^2}. \quad (IV.9)$$

Le champ résultant et la fonction t s'écrivent alors :

$$\Psi(y, z) = \sum_{m=0}^{M-1} C_m \cdot \Phi_m(y) \cdot \exp[j(\beta_0 - \beta_m)z]. \quad (IV.10)$$

$$t(L) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(y, L) \cdot \Phi_{out,1}(y, L) \cdot dy}{N_{out}^2}. \quad (IV.11)$$

2.3.3 Vers un modèle analytique

Pour déterminer l'expression analytique du champ $\Psi(y, z)$ dans la section multimode et ainsi pouvoir caractériser le phénomène d'interférences, il reste à exprimer les constantes de propagation β_m des modes guidés de la partie multimode. Or nous avons montré dans le [Chapitre 2] que dans l'approximation paraxiale conjuguée à une hypothèse de fort confinement, la constante de propagation du mode guidé d'ordre m pouvait se mettre sous la forme :

$$\begin{cases} \beta_m \simeq n_g \cdot k_0 - \frac{(m+1)^2 \cdot \pi \cdot \lambda_0}{4 \cdot n_g \cdot W_e^2}, \\ W_e = W + \frac{\lambda_0}{\pi} \cdot (n_g^2 - n_{sb}^2)^{-\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (TE), \quad (IV.12)$$

avec W_e la largeur effective équivalente du guide multimode. A ce niveau, on note le déphasage entre le mode fondamental et le mode guidé d'ordre m de la section multimode $\Delta\beta_m = \beta_0 - \beta_m$ qui peut être exprimé grâce à (IV.12), tel que :

$$\Delta\beta_m \simeq \frac{(m+2) \cdot m \cdot \pi \cdot \lambda_0}{4 \cdot n_g \cdot W_e^2}. \quad (IV.13)$$

On définit alors la longueur de battement (notée L_π) comme la distance de propagation au bout de laquelle le mode fondamental et le mode d'ordre supérieur le plus excité m^\star sont déphasés de π , soit :

$$L_\pi = \frac{\pi}{\beta_0 - \beta_{m^\star}} = \frac{\pi}{\Delta\beta_{m^\star}}, \quad (IV.14)$$

qui pourra être réécrite au moment venu grâce à (IV.13).

La combinaison de (IV.10) et (IV.13) permet de déduire la forme du champ $\Psi(y, z)$ dans la section multimode constituant la base de la description analytique du phénomène d'interférences se produisant dans la partie multimode, soit :

$$\Psi(y, z) = \sum_{m=0}^{M-1} C_m \cdot \Phi_m(y) \cdot \exp \left[j \cdot \frac{(m+2) \cdot m \cdot \pi \cdot \lambda_0}{4 \cdot n_g \cdot W_e^2} \cdot z \right]. \quad (IV.15)$$

2.3.4 Description des interférences

2.3.4.a Introduction

Il existe deux grandes catégories d'interférences pouvant s'établir dans un interféromètre multimode : les interférences dites générales où les coefficients d'excitation C_m sont tous du même ordre de grandeur et les interférences restreintes où certains d'entre eux sont négligeables. Cette dernière catégorie est composée de deux types d'interférences : les interférences appairées et les interférences symétriques. Dans cette partie nous nous concentrerons sur la description des interférences symétriques, dans la mesure où l'intégralité des développements qui vont suivre ont été réalisés dans ce cas. Le lecteur pourra trouver une modélisation complète des autres types d'interférences dans la publication de Soldano et Pennings [174].

Ce type d'interférences est réalisé en centrant le guide monomode d'injection sur le guide multimode. Ainsi, de cette façon seuls les modes d'ordre pair sont excités. Le champ $\Psi(y, z)$ peut alors être écrit comme une combinaison linéaire de ces modes, soit :

$$\Psi(y, z) = \sum_m^{pair} C_m \cdot \Phi_m(y) \cdot \exp \left[j \cdot \frac{(m+2) \cdot m \cdot \pi \cdot \lambda_0}{4 \cdot n_g \cdot W_e^2} \cdot z \right]. \quad (IV.16)$$

Dans ce cas¹, le mode guidé d'ordre supérieur le plus excité est le mode guidé d'ordre 2. Par conséquent, la longueur de battement devient :

$$L_\pi = \frac{\pi}{\beta_0 - \beta_2} = \frac{\pi}{\Delta\beta_2} = \frac{n_g \cdot W_e^2}{2 \cdot \lambda_0}. \quad (\text{IV.17})$$

En injectant cette expression (IV.17) dans l'expression du champ on arrive à :

$$\Psi(y, z) = \sum_m^{\text{pair}} C_m \cdot \Phi_m(y) \cdot \exp \left[j \cdot \frac{(m+2) \cdot m \cdot \pi}{8 \cdot L_\pi} \cdot z \right]. \quad (\text{IV.18})$$

2.3.4.b Phénomène de « self-imaging »

Le phénomène de « self-imaging » a été défini comme la reproduction périodique exacte du champ d'entrée $\Phi_{in,1}$ (tel qu'il a été décomposé sur la base des modes guidés) à des distances de propagation particulières, notées $z_{p,si}$, telles :

$$\Psi(y, z) = \sum_m^{\text{pair}} C_m \cdot \Phi_m(y) \cdot \exp \left[j \cdot \frac{(m+2) \cdot m \cdot \pi}{8 \cdot L_\pi} \cdot z_{p,si} \right] = \sum_m^{\text{pair}} C_m \cdot \Phi_m(y). \quad (\text{IV.19})$$

De la résolution de (IV.19) on tire (IV.20) :

$$z_{p,si} = 2 \cdot p \cdot L_\pi = p \cdot \frac{n_g \cdot W_e^2}{\lambda_0}, \quad (\text{IV.20})$$

qui permet d'exprimer le nombre de « self-imaging » pour une longueur L donnée, tel que :

$$N_{si} = E \left[\frac{L}{z_{1,si}} \right]. \quad (\text{IV.21})$$

2.3.4.c Conclusion

Dans cette partie nous avons introduit tous les éléments théoriques qui nous permettront dans la suite de modéliser la réponse de notre capteur basé sur un interféromètre multimode 1x1 centré.

3 Fonction de détection

3.1 Introduction

Le type de détection envisagé avec cette architecture photonique particulière est une détection en puissance s'appuyant sur le phénomène périodique de « self-imaging ». Basiquement, une variation de la température induite par la présence du gaz à détecter ΔK , va entraîner un changement des indices de réfraction des matériaux constitutifs du composant, soit le substrat (i.e. le superstrat cas d'un guide symétrique enterré) et la couche guidante ; via leur coefficient thermo-optique respectif α_{sb} et α_g . Cette variation provoquera une modification des constantes de propagation des modes guidés de la partie multimode ; impactant ainsi la figure d'interférences et donc la puissance couplée sur le mode du guide de sortie T [Figure IV.4].

1. toujours dans l'hypothèse où le spectre spatial du champ d'entrée est assez étroit pour exciter exclusivement les modes guidés.

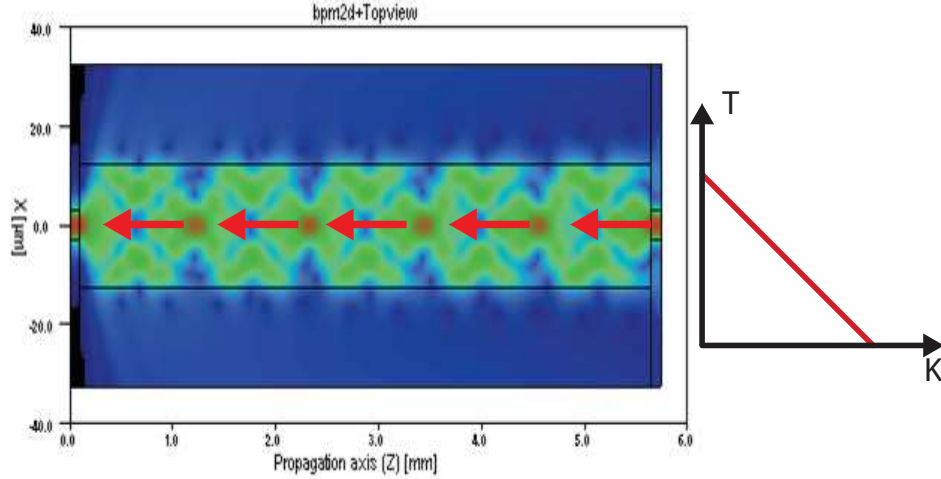


FIGURE IV.4 – Schéma de principe d'un interféromètre multimode 1x1, utilisé comme thermomètre.

3.2 Expression de la sensibilité thermique

Le paramètre de base pris en compte pour réaliser l'optimisation de notre composant est la sensibilité thermique, notée S_K exprimée en u.a./K. Son expression permettra de cibler quantitativement le rôle de chacune des grandeurs physiques entrant en jeu dans ce type de détection et de les optimiser en conséquence. Ainsi elle peut être exprimée comme suit :

$$S_K = \frac{dT}{dK}. \quad (\text{IV.22})$$

On fait à ce niveau l'hypothèse que la modification de la figure d'interférence induite par un changement de température correspond à une variation de la période des phénomènes de « self-imaging » sans déformation ; soit :

$$S_K \simeq \frac{dT}{dL_\pi} \cdot \frac{dL_\pi}{dK}. \quad (\text{IV.23})$$

Dans cette hypothèse une variation de la position du « self-imaging » d'ordre p est équivalente à une variation de la longueur de la section multimode, telle que : $dz_{p,si} = dL$. En conséquence l'équation (IV.23) peut être réécrite sous la forme :

$$S_K \simeq 2 \cdot p \cdot \frac{dT}{dL} \cdot \frac{dL_\pi}{dK}, \quad (\text{IV.24})$$

Nous allons maintenant discuter un à un les trois termes constituant cette expression, en commençant par le plus simple, soit l'ordre du « self-imaging ».

3.2.1 L'ordre p

A contraste d'indice et L fixés, le nombre de phénomènes de ce type composant la figure d'interférences (IV.21) sera d'autant plus grand que la largeur sera petite.

La sensibilité étant croissante avec l'ordre p , il est alors intéressant de se placer à de petites largeurs en gardant toutefois en tête que ce composant a été choisi pour sa grande surface d'interaction avec la poudre catalytique ; il y a donc ici un compromis à trouver. Si l'on suppose maintenant que l'on a le choix entre plusieurs systèmes de matériaux, à largeur et longueur fixées le nombre de « self-imagings » composant le motif d'interférence diminue quand le contraste d'indice augmente. Les faibles contrastes seront donc à privilégier.

3.2.2 Influence de la température sur la longueur de battement :

Ce terme a à priori trait à la manière dont réagissent les matériaux à un changement de température, on suppose alors que les coefficients thermo-optiques α_{sb} et α_g y ont un rôle important. Pour évaluer ceci, nous allons développer cette dérivée en introduisant l'expression approchée de L_π (IV.17), tel que :

$$\frac{dL_\pi}{dK} = \frac{1}{2 \cdot \lambda_0} \cdot \left[\alpha_g \cdot W_e^2 + 2 \cdot n_g \cdot W_e \cdot \frac{dW_e}{dK} \right]. \quad (\text{IV.25})$$

En injectant (IV.12) dans (IV.25) on obtient :

$$\frac{dL_\pi}{dK} = \frac{1}{2 \cdot \lambda_0} \cdot \left[\alpha_g \cdot W_e^2 + 2 \cdot n_g \cdot W_e \cdot (W - W_e) \cdot \left\{ \frac{n_g \cdot \alpha_g - n_{sb} \cdot \alpha_{sb}}{n_g^2 - n_{sb}^2} \right\} \right]. \quad (\text{IV.26})$$

Il est difficile de se rendre compte en observant cette expression, de l'évolution de cette grandeur en fonction des différents paramètres. Pour ce faire nous la présentons en fonction du contraste d'indice et de la différence entre les coefficients thermo-optiques des deux matériaux $\Delta\alpha = \alpha_g - \alpha_{sb}$ (contraste thermo-optique) (cf [Figure IV.5]).

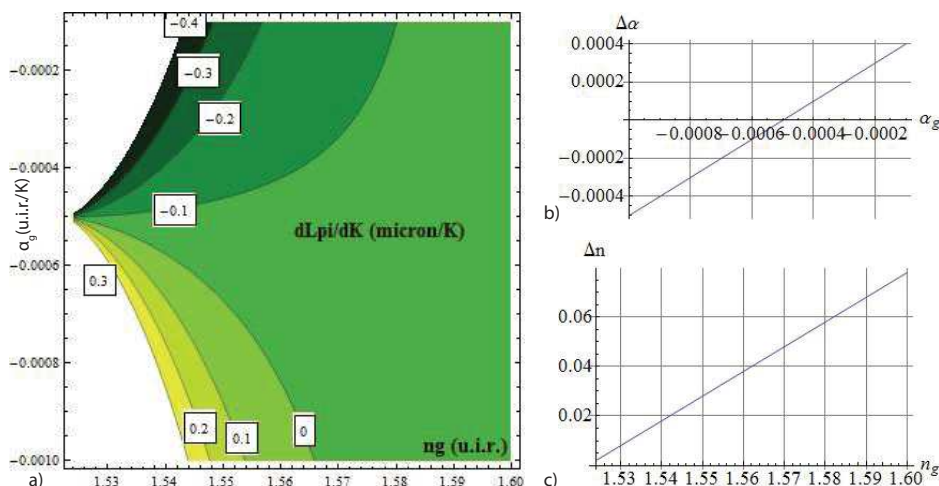


FIGURE IV.5 – Evolution de la variation de la longueur de battement par rapport à la température (a)) en fonction du contraste d'indice Δn (c)) et du contraste thermo-optique $\Delta\alpha$ (b)).

Son analyse révèle que cette variation est maximisée pour de faibles contrastes d'indice conjugués d'une part à un fort coefficient thermo-optique α_g et d'autre part à de forts contrastes thermo-optiques.

3.2.3 Fonction de transmission T

3.2.3.a Définition

La fonction de transmission T d'un interféromètre multimode 1x1 a été définie en amont comme étant le module au carré du coefficient d'excitation du mode fondamental du guide monomode de sortie ($\Phi_{out,1}(y, L)$) par le champ résultant du phénomène d'interférences à la longueur L ($\Psi(y, L)$).

$$T(L) = |t(L)|^2 = \frac{\left| \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(y, L) \cdot \Phi_{out,1}(y, L) \cdot dy \right|^2}{N_{out}^4}. \quad (\text{IV.27})$$

Physiquement, elle représente l'évolution de la puissance de sortie en fonction de la longueur de la section multimode (en supposant négligeables les phénomènes d'atténuation). De plus, dans cette configuration particulière, elle contient toutes les caractéristiques (amplitude, allure longitudinale) des phénomènes de « self-imagings » composant le motif d'interférences, comme nous le verrons dans la suite. Elle constitue à ce titre un outil essentiel du design des interféromètres multimodes 1x1, aisément adaptable à d'autres architectures.

Dans la partie suivante nous en proposons le développement analytique.

3.2.3.b Expression analytique simple de la fonction de transmission

Dans un premier temps nous supposons que les profils transverses des modes guidés ont été construits de telle manière que leur norme soit unitaire, d'où :

$$\begin{cases} t(L) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(y, L) \cdot \Phi_{out,1}(y, L) \cdot dy \\ N_m = N_{out} = 1 \quad \forall m. \end{cases} \quad (\text{IV.28})$$

De plus le guide monomode de sortie étant identique à celui d'injection, on peut écrire :

$$t(L) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \sum_m^{pair} [C_m \cdot \Phi_m(y) \cdot \exp(j \cdot \Delta\beta_m \cdot z)] \cdot \sum_m^{pair} [C_m \cdot \Phi_m(y)] \right\} \cdot dy \quad (\text{IV.29})$$

(IV.29) peut alors être mise sous la forme suivante :

$$t(L) = \sum_m^{pair} \sum_p^{pair} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} [C_m \cdot \Phi_m(y) \cdot \exp(j \cdot \Delta\beta_m \cdot z) \cdot C_p \cdot \Phi_p(y)] \cdot dy \right\}. \quad (\text{IV.30})$$

Les modes guidés de la section multimode étant orthogonaux (IV.30) devient alors :

$$t(L) = \sum_m^{pair} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} [C_m^2 \cdot \Phi_m^2(y) \cdot \exp(j \cdot \Delta\beta_m \cdot z)] \cdot dy \right\}, \quad (\text{IV.31})$$

qui prend la forme simple suivante :

$$t(L) = \sum_m^{pair} C_m^2 \cdot \exp(j \cdot \Delta\beta_m \cdot z). \quad (\text{IV.32})$$

On en déduit $T(L)$ telle que :

$$T(L) = |t(L)|^2 = \left| \sum_m^{pair} C_m^2 \cdot \exp(j \cdot \Delta\beta_m \cdot z) \right|^2. \quad (IV.33)$$

La première chose à observer est que la dérivée de cette fonction par rapport à la longueur de la section multimode intervenant dans la formule de la sensibilité thermique ne peut pas se mettre dans le cas général sous une forme analytique simple. La seconde est l'impact fort des coefficients d'excitation sur cette fonction. Il est alors d'ores-et-déjà possible de dire que la modification de la géométrie du guide d'injection ou de la largeur de la section multimode pourra potentiellement permettre d'optimiser cette pente. C'est cette stratégie qui sera adoptée pour concevoir le capteur PEPS.

3.2.4 Conclusion

L'analyse précédente de la sensibilité thermique S_K , a permis de mettre en relief les faits suivants : les faibles contrastes d'indice, les fortes valeurs du coefficient thermo-optique de la couche guidante et les forts contrastes thermo-optiques favoriseraient les fortes sensibilités ; les paramètres qui joueraient sur la dérivée $\frac{dT}{dL}$ seraient la géométrie du guide d'injection et la largeur de la section multimode. Le point fort du système de matériaux KLOE serait alors son faible contraste d'indice.

4 Système de matériaux KLOE

Les simulations réalisées en vue d'optimiser la sensibilité thermique de notre architecture ont consisté dans un premier temps à trouver un point de fonctionnement qui maximisait le produit pente de conversion x ordre p du phénomène de « self-imaging » en traitant les fonctions de transmission obtenues avec Olympios pour diverses largeurs de section multimodes W . Puis, dans un second temps nous nous sommes intéressés à la géométrie du guide d'entrée.

4.1 Optimisation de la largeur W

Pour réaliser cette optimisation, nous avons effectué des variations de la largeur de la section multimode W entre 10 et 50 μm avec un pas de 1 μm . Les guides monomodes d'injection et de sortie sont ceux présentés dans le chapitre précédent, soit 6 μm de côté (carrés). Les fonctions de transmission correspondantes ont été obtenues en réalisant l'intégrale de recouvrement entre le champ résultant des interférences et le mode fondamental du guide de sortie à l'abscisse longitudinale $z=L$ pour des z allant de 0 à 1 cm ; via un outil de BPM 2D implémenté dans le logiciel Olympios ; après une réduction dimensionnelle de la structure autorisée par la géométrie particulière des guides. Cette borne supérieure ayant été choisie en tenant compte des pertes de propagation.

4.1.1 Calibration de la méthode

La calibration de la méthode de simulation s'est effectuée en deux étapes. La première que nous ne présenterons pas, car analogue à ce qui a été réalisé pour la calibration de la méthode d'analyse transverse dans le [Chapitre 3], est l'isolation des paramètres numériques optimaux de la BPM correspondant à nos structures. La taille de la fenêtre de calcul et la résolution transverse ont été conservées; la résolution longitudinale a elle été fixée à λ_0 , le pas de discrétisation longitudinal pour les fonctions de transmission étant de $5 \mu\text{m}$. La seconde est l'évaluation de la cohérence des fonctions de transmission obtenues par cette méthode. Sa présentation est indispensable à la fois pour renforcer le crédit de nos simulations mais aussi pour montrer de façon concrète ce que sont réellement ces fonctions et les informations qu'elles fournissent quant aux phénomènes de « self-imagings ». Elles ont dans un premier temps été qualitativement comparées à la répartition longitudinale de l'amplitude du champ dans la section multimode comme le montre la [Figure IV.6] pour deux largeurs particulières.

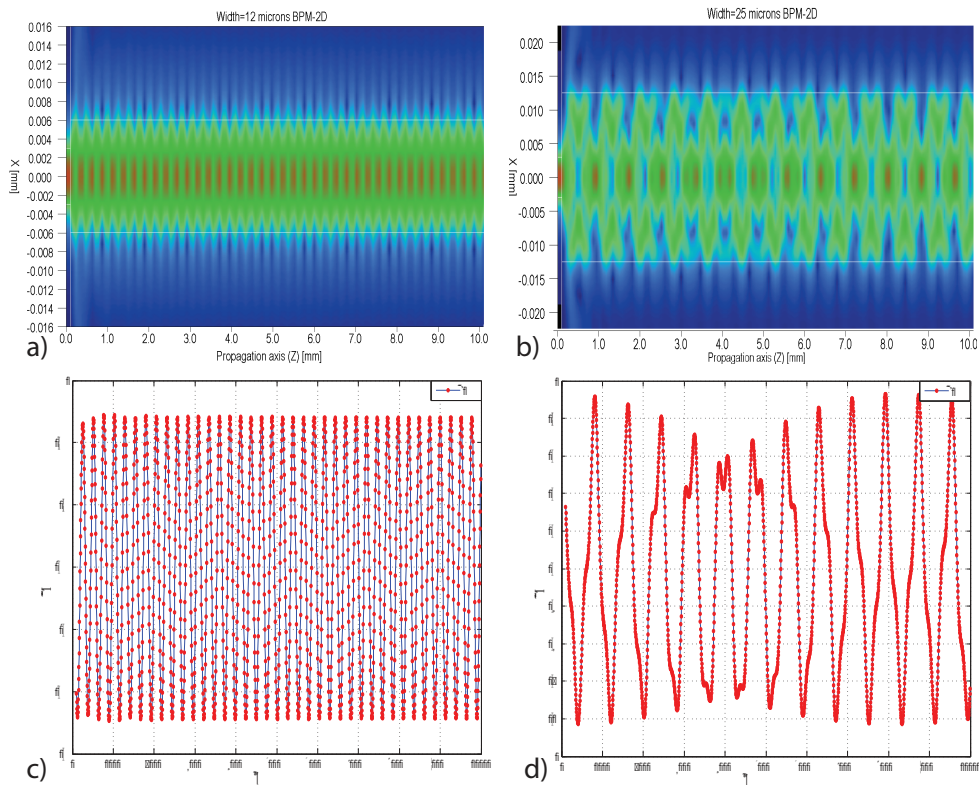


FIGURE IV.6 – Mise en correspondance des motifs d'interférences (a), b)) dans la section multimode d'un interféromètre multimode 1x1 centré obtenus par BPM, avec leur fonction de transmission (c), d)) pour des largeurs : $W = 12\mu\text{m}$ a),c) et $W = 25\mu\text{m}$ b),d).

On constate une très bonne adéquation entre les motifs d'interférences et les fonctions de transmission correspondantes : nombre de maxima, périodicité, forme. Ceci valide notre approche d'obtention de ces fonctions. De plus cette représentation permet de voir que ces fonctions sont en fait une cartographie des différents ordres de « self imaging », potentiellement utilisable pour réaliser une sélection précise de

l'ordre sur lequel il faut se placer en fonction de diverses paramètres comme l'amplitude, la résolution longitudinale, où dans notre cas la pente de conversion. Une analogie est possible avec les fonctions d'Airy d'un interféromètre de Fabry-Pérot en fonction de la longueur de la cavité résonante, qui est d'ailleurs à l'origine de la dénomination fonction de transmission que nous avons affectée à cet outil. Ceci est à prendre toutefois avec beaucoup de précautions car s'appuyant sur une physique différente (interférences de modes longitudinaux). Dans un second temps, la périodicité obtenue par traitement Matlab de ces fonctions a été évaluée et comparée à l'expression analytique déduite grâce au modèle de décomposition spectral développé dans la [Section 2.3.4].

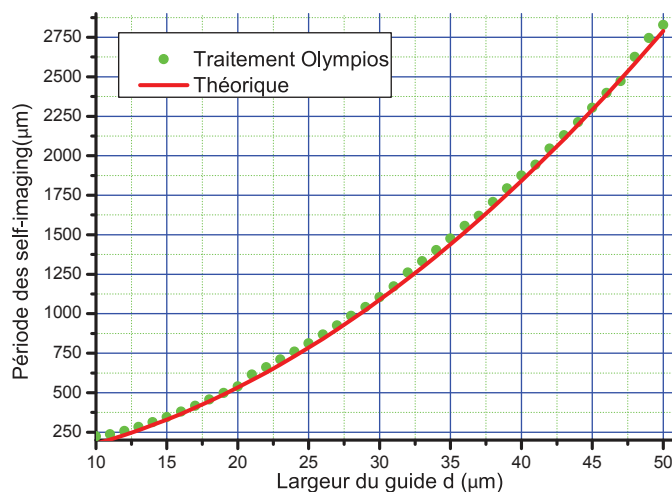


FIGURE IV.7 – Comparaison entre la période des fonctions de transmission issue d'un traitement Matlab et l'expression analytique (IV.20) pour différentes largeurs W .

De nouveau, on observe un très bon recouvrement entre ces périodes et cela pour toute la gamme de largeurs simulées. Les fonctions de transmissions obtenues par cette méthode peuvent donc être considérées comme fiables et ainsi servir de référence pour une comparaison avec d'autres méthodes d'écriture.

4.1.2 Méthode semi-analytique d'écriture de T

4.1.2.a Introduction

Le développement d'un outil alternatif d'écriture de ces fonctions a été initialement motivé par un besoin d'optimisation de leur temps de calcul qui jusqu'alors été de l'ordre d'une semaine pour quarante et une fonctions (station de calcul 24Go de RAM, deux processeurs 2.27 GHz financée par le projet PEPS). Ce besoin est apparu très tôt dans le projet notamment à cause de l'incertitude sur les contrastes d'indices des matériaux KLOE. La nécessité de disposer d'un outil de simulation flexible, n'utilisant pas d'interface de CAO et mobilisant peu de ressources système (exécutable sur un pc lambda) est alors apparu comme une évidence pour répondre rapidement aux incertitudes inhérentes à la fabrication de ces dispositifs.

4.1.2.b Détails du programme et résultats

Le code est divisée en deux sous-routines distinctes : une routine Matlab d'évaluation des constantes de propagation basée sur la conjugaison des méthodes de réduction 2D et de résolution graphique présentées dans le [Chapitre 2] et une routine analytique réalisée avec Mathématique, qui utilise les valeurs précédentes pour calculer dans un premier temps les profils 1D transverses analytiques des modes guidés (injection, sortie et section multimode) selon les expressions données dans ce même chapitre, puis selon la méthode de décomposition spectrale les coefficients d'excitation C_m , l'expression du champ $\Psi(x, z = L)$ et enfin pour finir les fonctions de transmission. Nous proposons sur la [Figure IV.8] une comparaison entre ces fonctions obtenues avec la BPM et avec cette méthode. L'analyse de ces figures montrent

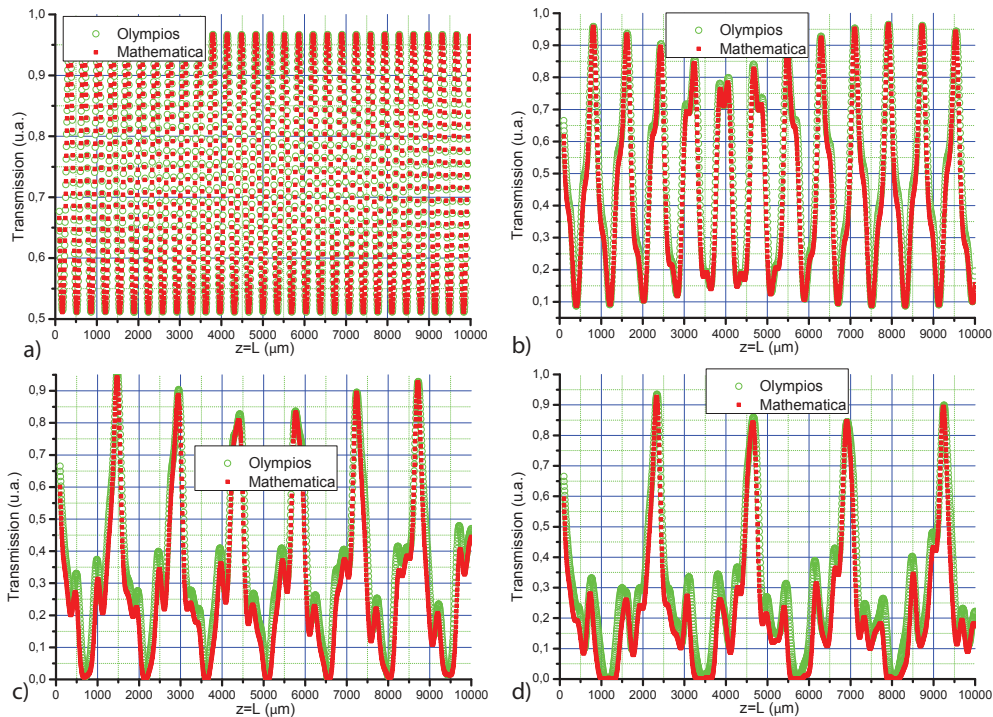


FIGURE IV.8 – Comparaison entre les fonctions de transmission obtenues par BPM et avec une méthode semi-analytique pour des largeurs W : a) $W=15\mu\text{m}$; b) $W=25\mu\text{m}$, c) $W=35\mu\text{m}$, d) $W=40\mu\text{m}$.

un bon recouvrement des deux méthodes, même si des différences d'amplitude, plus prononcées à mesure que la largeur augmente, peuvent être observées. L'origine de ce problème provient très certainement d'une différence de normalisation des profils entre les deux méthodes; le nombre de modes augmentant avec la largeur. Elle ne peut en tout cas pas être associée à des erreurs sur le calcul des constantes de propagation dans la mesure où d'une part longitudinalement ces fonctions se superposent parfaitement et d'autre part parce que la méthode de calcul de ces constantes est intrinsèquement plus fiable à fort confinement.

4.1.2.c Conclusion

Dans ce paragraphe dédié à la calibration des méthodes numériques d'écriture des fonctions de transmission, nous avons pu vérifier la fiabilité de la méthode d'écriture par BPM, dont l'automatisation optimisée par script a finalement permis de réduire le temps de calcul à deux heures, de développer un outil de simulation semi-analytique permettant de ramener les temps de calcul à environ une heure, avec des résultats satisfaisant comparer à ceux donnés par Olympios. De plus dans cette application particulière cet outil facile à mettre en oeuvre peut alors tout à fait se substituer à une BPM. Son domaine d'application est toutefois limitée à des guides multimodes de section transverse invariante selon l'axe de propagation. Dans la suite nous présenterons les résultats de l'optimisation de la sensibilité thermique de notre architecture réalisée par traitement numérique des fonctions de transmission obtenues grâce aux outils présentés ici.

4.1.3 Résultats d'optimisation

4.1.3.a Optimisation du produit $p \cdot \frac{dT}{dL}$

Le traitement des courbes de transmission grâce à un programme Matlab, a permis d'isoler les couples (longueur, largeur) soient (L,W) , du guide multimode maximisant le produit $p \cdot \frac{dT}{dL}$. Le diagramme d'optimisation associant ces couples aux produits $p \cdot \frac{dT}{dL}$ correspondants, est présenté sur la [Figure IV.9 d)].

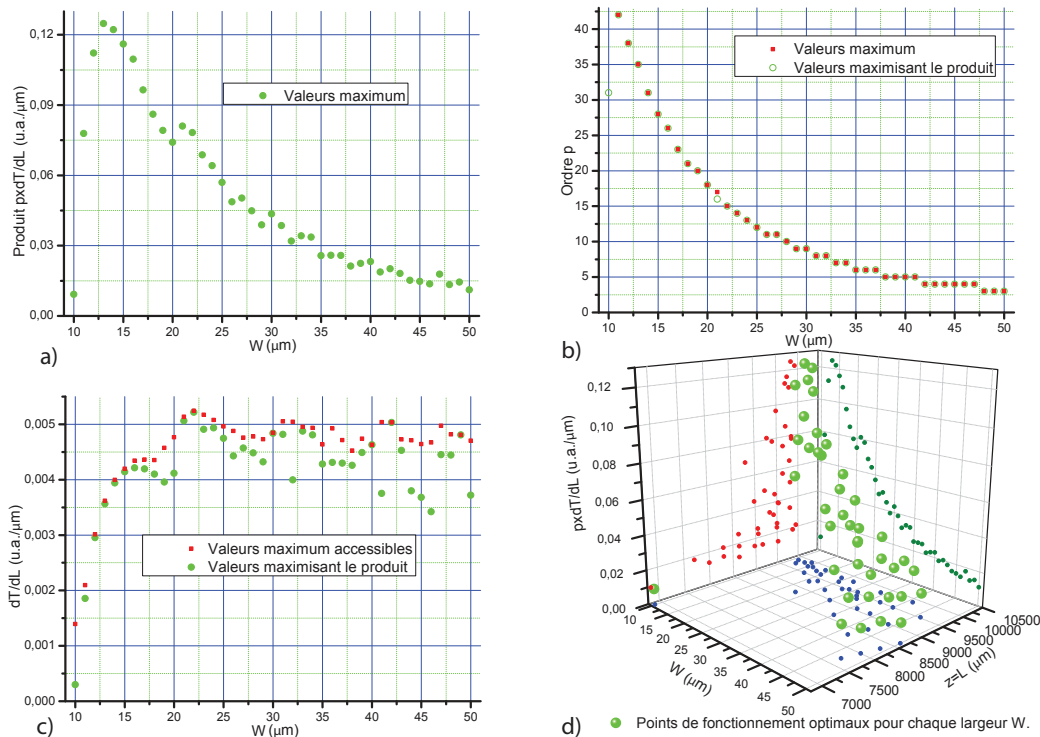


FIGURE IV.9 – Résultats d'optimisation du produit $p \cdot \frac{dT}{dL}$ en fonction de W .

Sur la [Figure IV.9 a)] représentant l'évolution des produits maximum en fonction de la largeur, on constate une croissance de ce produit pour de faibles largeurs allant de $10 \mu\text{m}$ à $13 \mu\text{m}$. A partir de cette valeur, on observe une décroissance de ce

paramètre. Ainsi, la gamme optimum de largeur est comprise entre $12\mu\text{m}$ et $15\mu\text{m}$, soit à relativement faible confinement. En comparant cette tendance avec d'une part l'évolution des ordres des « self-imaginings » correspondant à ces points de fonctionnement ([Figure IV.9 b]), et d'autre part avec celle des dérivées $\frac{dT}{dL}$ associées ([Figure IV.9 c]), on se rend compte clairement que la première partie est dictée par le comportement des dérivées ; la seconde partie suivant quant à elle, celui de l'ordre p . De plus, si maintenant on compare les valeurs maximum de l'ordre p accessibles, aux valeurs de ce paramètre prise pour les différents points de fonctionnement ([Figure IV.9 b]), on observe que pour toutes les largeurs (exceptée $10\mu\text{m}$) l'ordre p maximisant le produit est l'ordre maximum accessible. Cela signifie qu'optimiser la longueur L d'un interféromètre multimode à largeur fixe en fonction de sa sensibilité thermique (i.e. réfractométrique), revient à se placer sur le dernier ordre ; les fluctuations des dérivées inter ordre n'étant pas assez fortes pour compenser ceci ([Figure IV.9 c]). L'ordre de grandeur des dérivées maximum accessibles relativement à celui des ordres disponibles prouve ce fait ([Figure IV.9 c]).

En conclusion, cette analyse quantitative est cohérente avec l'analyse qualitative faite dans la [Section 3.2.1] et a permis d'isoler des points de fonctionnement que nous replaçons sur leur courbe de transmission respective grâce aux données du diagramme d'optimisation ([Figure IV.9 d]) :

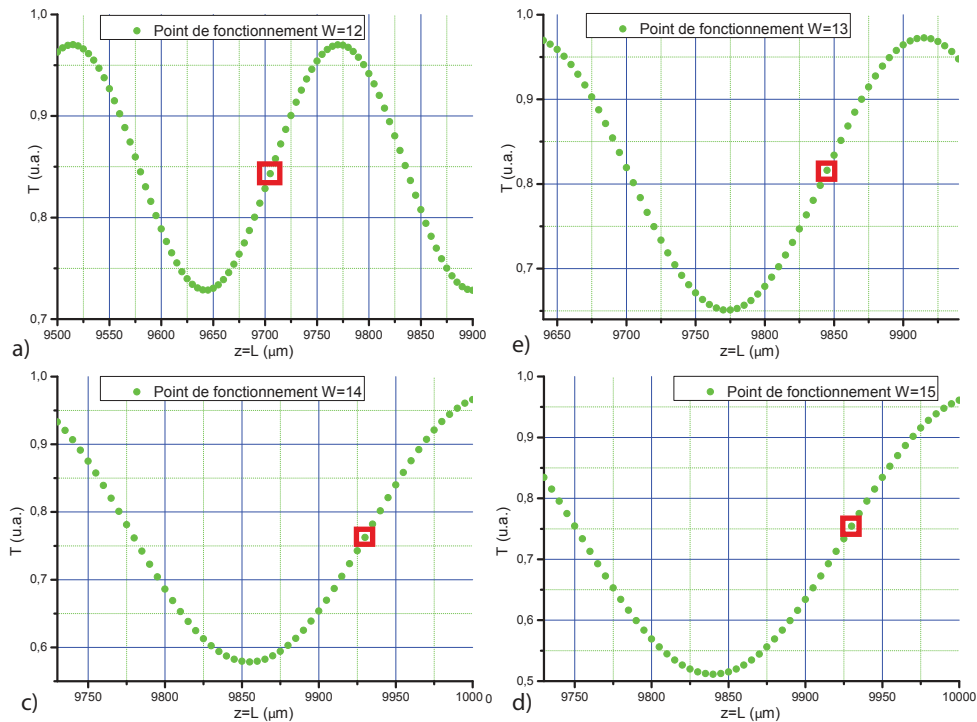


FIGURE IV.10 – Points de fonctionnement maximisant le produit $p\frac{dT}{dL}$ sur leur courbe de transmission.

4.1.3.b Linéarité de la réponse

Dans toute réalisation de capteur la plage de linéarité de la réponse est un paramètre très important. Des courbes présentant les points de fonctionnement [Figure IV.10], nous pouvons déduire des gammes de linéarité de l'ordre de $100\mu\text{m}$ que nous qualifierons d'« apparentes » ; car de manière générale ces gammes de linéarité sont fausses. Pour le montrer, considérons une gamme de linéarité apparente dL . Dire que la puissance de sortie suit le pic de transmission p duquel est déduite dL , pour une variation de longueur $L = dL$, revient à dire que l'allure de ce pic est parfaitement conservée pour une variation de la position du pic $dz_{p,si} = dL$. Cette variation pouvant être convertie en une variation de largeur dW équivalente selon :

$$dW = \frac{\lambda_0}{2 \cdot p \cdot n_g \cdot W_e} \cdot dz_{p,si}. \quad (\text{IV.34})$$

Ainsi, sous entendre que les gammes de linéarité apparentes sont exactes est équivalent à dire que l'allure du pic d'ordre p est rigoureusement conservée sur la gamme de largeur dW équivalente ; ce qui dans le cas général est faux. Ces gammes de linéarité apparentes sont en réalité les valeurs maximum accessibles des plages linéaires de réponse d'une architecture donnée. Par conséquent, seule l'interpolation des courbes de transmission des largeurs voisines à la longueur L associée à chaque point de fonctionnement, est rigoureuse pour évaluer la gamme de linéarité de la réponse d'une structure particulière. Cette méthode a été mise en oeuvre pour évaluer la linéarité de réponse des architectures optimisées du point de vue du produit $p \cdot \frac{dT}{dL}$ ([Figure IV.11]).

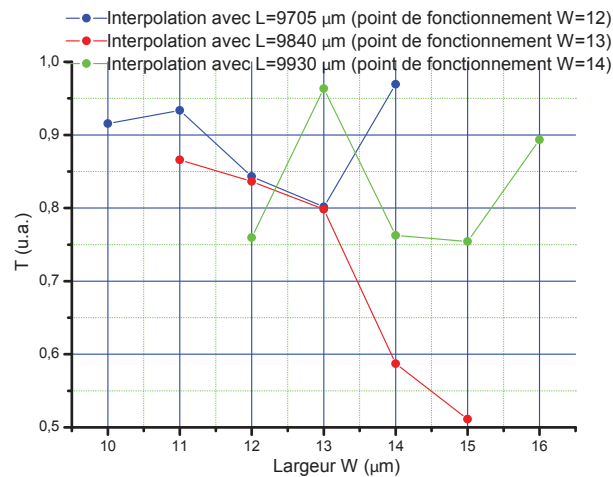


FIGURE IV.11 – Interpolation des courbes de transmission sur un intervalle de largeur $\Delta W = 4\mu\text{m}$ (arbitraire) autour de la largeur W et à la longueur L associées à chaque point de fonctionnement.

Ces courbes ne sont malheureusement pas pertinentes, les variations de largeurs équivalentes aux gammes de linéarité apparentes correspondant à ces points de fonctionnement étant bien inférieures (de l'ordre de $dW = 80\text{nm}$) à la résolution sur les largeurs des fonctions de transmission $\Delta W = 1\mu\text{m}$. Ceci peut être considéré comme un point faible de notre étude, car suggérant qu'il nous est impossible de connaître

la réponse réelle de notre composant ; à pondérer toutefois, avec l'ordre de grandeur des variations de température que nous voulons détecter. En effet, il est possible de convertir les gammes de linéarité apparentes en variations de température équivalentes, selon :

$$dK = \frac{\lambda_0}{p} \cdot \left[\alpha_g \cdot W_e^2 + 2 \cdot n_g \cdot W_e \cdot (W - W_e) \cdot \left\{ \frac{n_g \cdot \alpha_g - n_{sb} \cdot \alpha_{sb}}{n_g^2 - n_{sb}^2} \right\} \right]^{-1} \cdot dz_{p,SI}. \quad (\text{IV.35})$$

Leur évaluation aux points de fonctionnement (W et p), montre qu'elles sont de l'ordre de : $dK=90^\circ \text{K}$; les spécifications du projet PEPS faisant état de variations de température de l'ordre de $dK=0.1^\circ \text{K}$. Ceci montre que pour les architectures sélectionnées la gamme de linéarité apparente n'est pas un facteur limitant ; donc qu'elle ne nécessite pas d'optimisation. Deuxièmement, la conversion de l'ordre de grandeur des variations de température prévu pour le projet, en variations de largeur équivalentes selon :

$$dW = \frac{1}{2 \cdot n_g} \cdot \left[\alpha_g \cdot W_e + 2 \cdot n_g \cdot (W - W_e) \cdot \left\{ \frac{n_g \cdot \alpha_g - n_{sb} \cdot \alpha_{sb}}{n_g^2 - n_{sb}^2} \right\} \right] \cdot dK, \quad (\text{IV.36})$$

donnent des dW de l'ordre de $10^{-4} \mu\text{m}$. Sur de telles plages, négliger l'impact transverse, soit considérer un décalage du pic sans déformation est alors tout à fait cohérent. Enfin, la combinaison de ces deux ordres de grandeur, permet d'établir que de manière générale, la linéarité de réponse de notre capteur est systématiquement vérifiée sur l'ensemble de la gamme des températures ciblées ; ce qui permet de palier à une évaluation exacte de la réponse du capteur via une interpolation des courbes de transmission nécessitant des résolutions de l'ordre de $\Delta W = 10^{-5} \mu\text{m}$ sur la largeur.

4.1.3.c Optimisation de la partie thermique $\frac{dL_\pi}{dK}$

L'expression (IV.25) avec les paramètres optiques et thermo-optiques du système de matériaux KLOE, a permis d'établir la courbe de variation de la partie thermique de la sensibilité thermique en fonction de la largeur W de la section multimode [Figure IV.12]

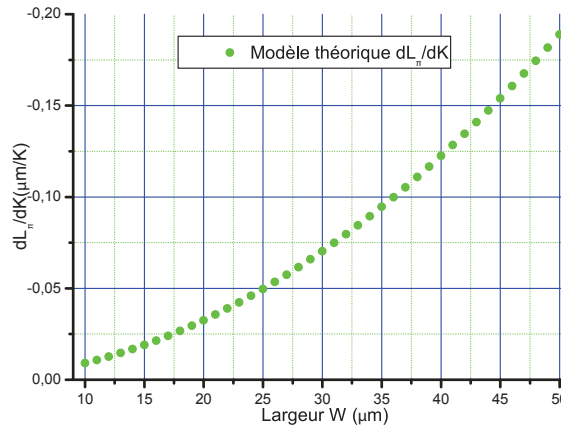


FIGURE IV.12 – Evolution de la variation de la longueur de battement par rapport à la température en fonction de la largeur de la section multimode W .

Son augmentation (en valeur absolue) avec la largeur de la section multimode traduit le caractère asymptotique des constantes de propagation des modes guidés qui tendent vers β_g à fort confinement. En conséquence, pour bénéficier de cette effet et ainsi maximiser cette dérivée il sera intéressant de se placer dans cette zone. Enfin le fait qu'elle soit négative indique que la longueur de battement diminue quand la température augmente soit un décalage des pics de transmission vers les faibles longueurs.

4.1.3.d Evaluation de la sensibilité thermique et points de fonctionnement finaux

A partir des résultats d'optimisation précédemment présentés, les dimensions (L,W) des interféromètres multimode maximisant la sensibilité thermique S_K ont été déduites et sont présentées sur le diagramme d'optimisation [Figure IV.13 b)] associé à l'évolution de la sensibilité thermique maximale en fonction de la largeur W [Figure IV.13 a)]. On constate que la sensibilité thermique maximale suit fina-

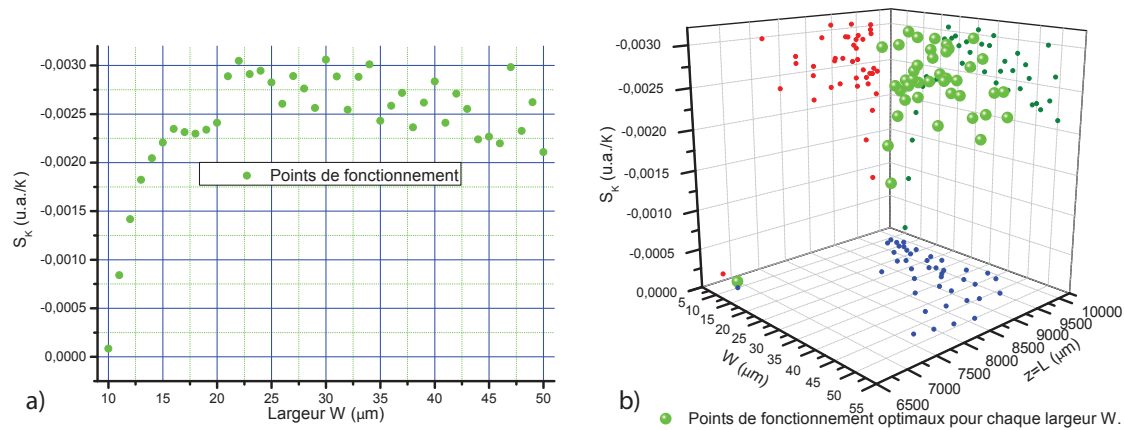


FIGURE IV.13 – Points de fonctionnement maximisant la sensibilité thermique : a) sensibilité thermique maximum en fonction de la largeur W , b) diagramme d'optimisation.

lement l'évolution de la pente maximale des fonctions de transmission en fonction de W ; la décroissance du nombre d'ordres disponibles à mesure que le confinement augmente étant compensée par le comportement asymptotique des constantes de propagation des modes guidés. Aux vues des considérations sur la linéarité qui ont été détaillées plus haut, les architectures définitives ont été sélectionnées à partir de ce seul critère et sont regroupées sur la [Figure IV.14], replacées sur leur courbe de transmission respective. Les sensibilités thermiques maximales absolues obtenues étant autour de -6.10^{-3} u.a./K et la détection de 1ppm de monoxyde de carbone provoquant une augmentation surfacique de la température de 2.10^{-4} K; en supposant une température homogène dans le composant égale à la température surfacique ($\lambda_{PMA} = 0.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), alors 1 ppm de gaz provoquera une variation linéaire de puissance de $1.2.10^{-6}$ u.a.

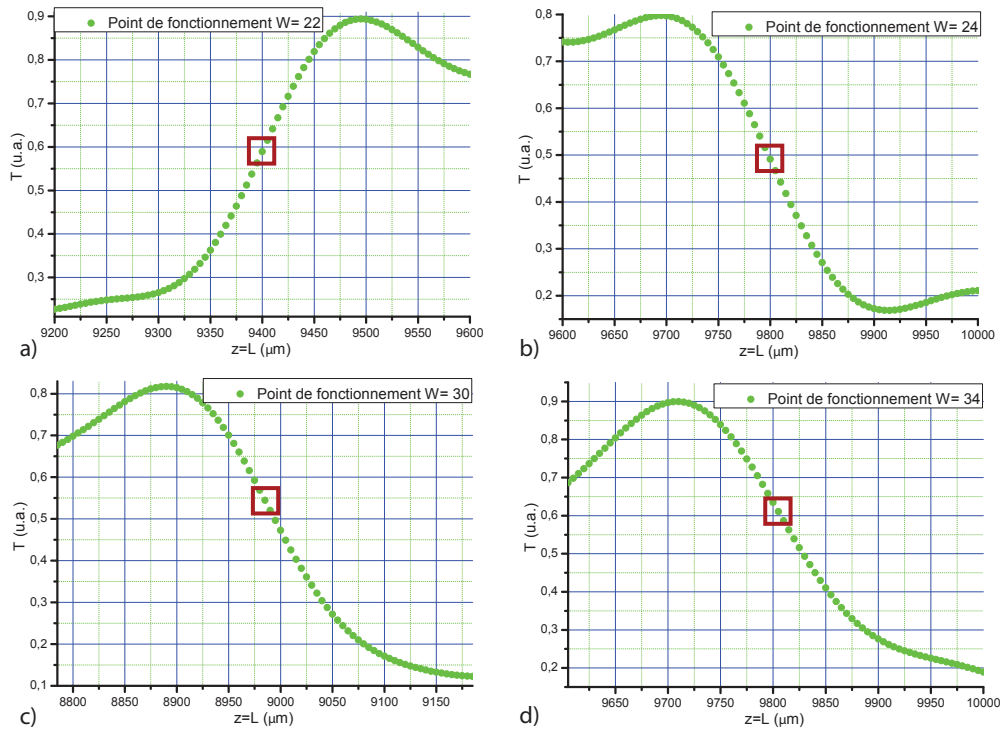


FIGURE IV.14 – Points de fonctionnement maximisant la sensibilité thermique re-placés sur leur courbe de transmission.

4.2 Optimisation de la géométrie du guide d'injection

L'optimisation de la géométrie du guide d'injection afin de maximiser la pente de conversion Transmission/Longueur est une chose délicate, car elle liée aux coefficients d'excitation et aux mécanismes transverses dont ils sont les points centraux. Le point de départ de cette étude est l'analyse de l'évolution des pentes maximales accessibles établie dans la section précédente en fonction de la largeur de la section multimode; que nous redonnons sur la [Figure IV.15 a)]. Elle a été découpée en quatre zones distinctes caractéristiques des différents régimes de fonctionnement de l'interféromètre multimode telles que :

- Zone 1 de $10\mu\text{m}$ à $19\mu\text{m}$: dans cette zone l'interféromètre est bimode comme le montre la [Figure IV.15 b)] qui présente l'évolution des coefficients d'excitation des différents modes guidés de la section multimode en fonction de sa largeur. La fonction de transmission peut donc être mise sous une forme analytique simple à partir de (IV.33), soit :

$$T(z = L) = C_0^4 + C_2^4 + 2.C_0^2.C_2^2.\cos(\Delta\beta_2.z), \quad (\text{IV.37})$$

cette fonction étant périodique de période $2.L_\pi$, ce qui tend à confirmer l'exactitude de notre développement analytique de la fonction de transmission. De plus, elle est semblable à la fonction qui régit la puissance de sortie d'un interféromètre de Mach-Zenhder ayant un déphasage entre ces deux bras de $\Delta\beta_2$ et des intensités dans chaque bras C_0^4 et C_2^4 . Ces fonctions étant très classiques, on admet sans démonstration, que la pente de conversion est

maximisée lorsque les deux bras sont équilibrés en intensité, soit $C_0^4 = C_2^4$. Ainsi, si on observe l'évolution des coefficients d'excitation des modes 0 et 2 dans cette gamme de largeur, associée à leur différence relative² [Figure IV.15 b) et c)] on voit que l'interféromètre multimode part d'un régime que nous qualifierons de Mach-Zehnder déséquilibré pour peu à peu se rapprocher d'un régime de fonctionnement équilibré, sans toutefois l'atteindre dans cette zone. La pente maximum accessible suit alors l'évolution du contraste d'interférences [Figure IV.15 c)], confirmée par l'étude qualitative des différentes courbes de transmission.

- Zone 2 de $20\mu\text{m}$ à $29\mu\text{m}$: l'interféromètre fonctionne maintenant avec trois modes guidés et continue à suivre la courbe du contraste jusque $22\mu\text{m}$ ce qui montre que sur cette portion celui-ci fonctionne dans un régime que nous qualifierons d'idéal, où le produit $C_4.(\Delta\beta_2 - \Delta\beta_4)$ est suffisamment faible [Figure IV.15 d)] pour écrire la fonction de transmission sous la forme :

$$T(z = L) = C_0^4 + \left[\sum_2^{4,pair} (C_m^2) \right]^2 + 2.C_0^2. \sum_2^{4,pair} (C_m^2). \cos(\Delta\beta_2.z). \quad (\text{IV.38})$$

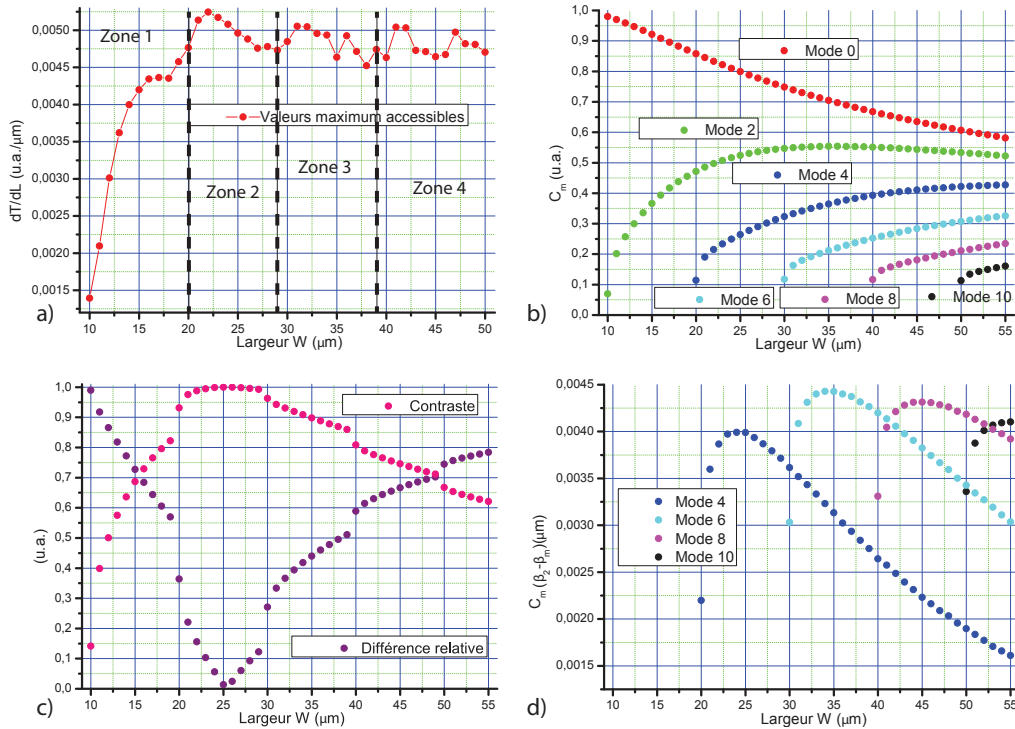


FIGURE IV.15 – a) Evolution de la pente maximum de conversion $\frac{dT}{dL}$, b) évolution des coefficients d'excitation des modes guidés d'ordre pair, c) évolution de la différence relative entre les termes d'intensité des deux bras des modèles équivalents MZI et idéal, d) évolution du produit $C_m.(\Delta\beta_2 - \Delta\beta_m)$; en fonction de la largeur de la section multimode W .

Puis de $23\mu\text{m}$ à $27\mu\text{m}$ ce produit est suffisamment élevé pour que la différence

$$2. \left\{ C_0^4 - \left[\sum_2^{4,pair} (C_m^2) \right]^2 \right\} / \left[\sum_0^{4,pair} (C_m^2) \right]^2$$

de phase entre le mode d'ordre 2 et le mode d'ordre 4 perturbe (déformation du motif) le phénomène d'interférences dominant, de période $\Delta\beta_2$. La fonction de transmission dans ce régime perturbé est alors (IV.33) appliquée à l'ordre 4. La pente maximum ne suit plus l'évolution du contraste et décroît. Puis de nouveau, ce produit décroissant, l'interféromètre rebascule en régime idéal et suit de nouveau l'évolution du contraste.

- Zone 3 de $30\mu\text{m}$ à $39\mu\text{m}$: l'interféromètre est dans un régime de fonctionnement à quatre modes. Dans un premier temps les produits pour les modes d'ordre 4 et 6 sont suffisamment faibles pour être dans un régime de fonctionnement idéal jusqu'à $32\mu\text{m}$ avant de rebasculer en régime perturbé.
- Zone 4 à partir de $40\mu\text{m}$: on observe la même alternance entre les régimes idéal et perturbé, s'appuyant sur les mêmes mécanismes.

De cette analyse il est possible de déduire plusieurs faits. Le premier est que quelque soient les zones considérées, le phénomène d'interférences se construit entre le mode fondamental et le mode pair le plus excité. Ceci justifie notre définition de la longueur de battement qui diffère de celle donnée par Soldano et al. dans [174], où indépendamment du type d'interférences le battement est réalisé avec le mode d'ordre 1. Or dans un phénomène d'interférences multimode symétriques tel que le nôtre, son coefficient d'excitation est de l'ordre de 10^{-4} u.a., ce qui nous permet raisonnablement de dire qu'il n'intervient pas dans la construction du motif. Le prendre comme référence semble alors peu adapté. La deuxième chose est que contrairement à ce que l'on peut imaginer intuitivement l'ajout de modes n'augmente pas la sensibilité, elle ne fait que perturber l'interférence dominante (régime perturbé) et diminuer la dynamique; le fonctionnement en régime idéal équilibré étant atteint pour grossomodo un fonctionnement bimode (largeur $25\mu\text{m}$).

L'idée pour optimiser la géométrie d'injection est alors de se placer aux faibles largeurs qui rappelons le bénéficient d'un très grand nombre d'ordres disponibles; il est vrai en partie compensée par l'évolution défavorable de la partie thermique de la sensibilité thermique dans cette zone, conjugués à de relativement forts déphasages $\Delta\beta_2$; et de contraindre l'interféromètre à fonctionner en régime équilibré. Cette contrainte peut être réalisée en définissant une géométrie de guide d'injection dont le mode fondamental (i.e. le champs de sortie) vérifierait :

$$\begin{cases} \Phi_{in,1}(x, z = 0) = C_0 \cdot \Phi_0(x) + C_2 \cdot \Phi_2(x), \\ C_0^2 = C_2^2 = 0.5. \end{cases} \quad (\text{IV.39})$$

Un exemple de profil de ce type calculé avec notre code Mathematica pour une largeur de section multimode de $14\mu\text{m}$ est présenté sur la [Figure IV.16]. Des tests d'écriture de fonctions de transmission et d'implémentation dans notre BPM commerciale sont en cours de réalisation afin de mesurer le comportement de nos structures avec de tels profils. L'étape suivante en cas de succès sera évidemment de trouver un guide d'injection permettant d'obtenir des profils de cette forme ce qui à première vue est loin d'être trivial.

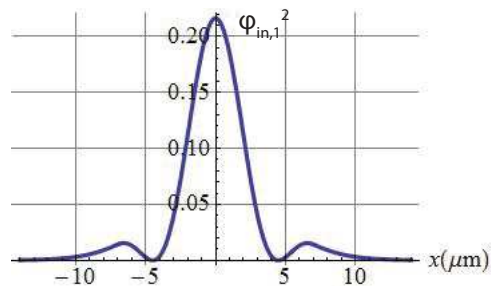


FIGURE IV.16 – Exemple de profil d'injection pouvant potentiellement augmenter les pentes de conversion en régime de fonctionnement MZI.

4.3 Réalisation technologique

4.3.1 Introduction

En préambule à la présentation des architectures fabriquées par la société KLOE, nous devons préciser que seulement deux campagnes de fabrication ont pu être réalisées durant cette thèse, ce qui au regard de l'étude théorique présentée précédemment et de l'incertitude sur les contrastes d'indice qui perdure jusqu'alors est très peu, voire insuffisant. De plus, la méthode d'optimisation, maintenant éprouvée et maîtrisée de bout en bout, était loin de l'être au moment du lancement de la fabrication. Par conséquent, les interféromètres 1x1 fabriqués et caractérisés par la société KLOE ne correspondent pas à ceux résultant de l'optimisation présentée en amont ; car optimisés à partir d'un critère tenant compte de la linéarité apparente de réponse et de la pente de conversion Transmission/Longueur, réfuté par la suite. Les dimensions de ces derniers sont regroupées sur la [Figure IV.17].

W (microns)	L (microns)	Hauteur (microns)
18	1405	4
19	8495	4
20	1330	4
34	9660	4

FIGURE IV.17 – Architectures « optimisées » ayant servi de base à la seconde campagne de fabrication menée par KLOE.

Ces résultats sont toutefois intéressants afin de mesurer le degré de correspondance entre nos simulations et la fabrication.

4.3.2 Mise en oeuvre et résultats

L'objectif de ces campagnes a été de reconstruire expérimentalement les pics de transmission sur lesquels se trouvent les divers points de fonctionnement, obtenus en simulation. Pour ce faire, des plages de longueur totale de $200\mu\text{m}$ centrées sur la lon-

gueur optimale auraient dues être parcourues avec un pas de $50\mu\text{m}$; soient 5 architectures à tester pour chaque composant optimisé. Plusieurs séries sont réalisés à chaque fois pour évaluer la reproductibilité des mesures. Les résultats de caractérisation optique obtenus selon ce schéma associés aux courbes de transmission théoriques correspondantes sont présentées sur la [Figure IV.18] pour les largeurs $18\mu\text{m}$ et $19\mu\text{m}$; les conclusions tirées étant analogues pour les autres largeurs. On constate que le pas

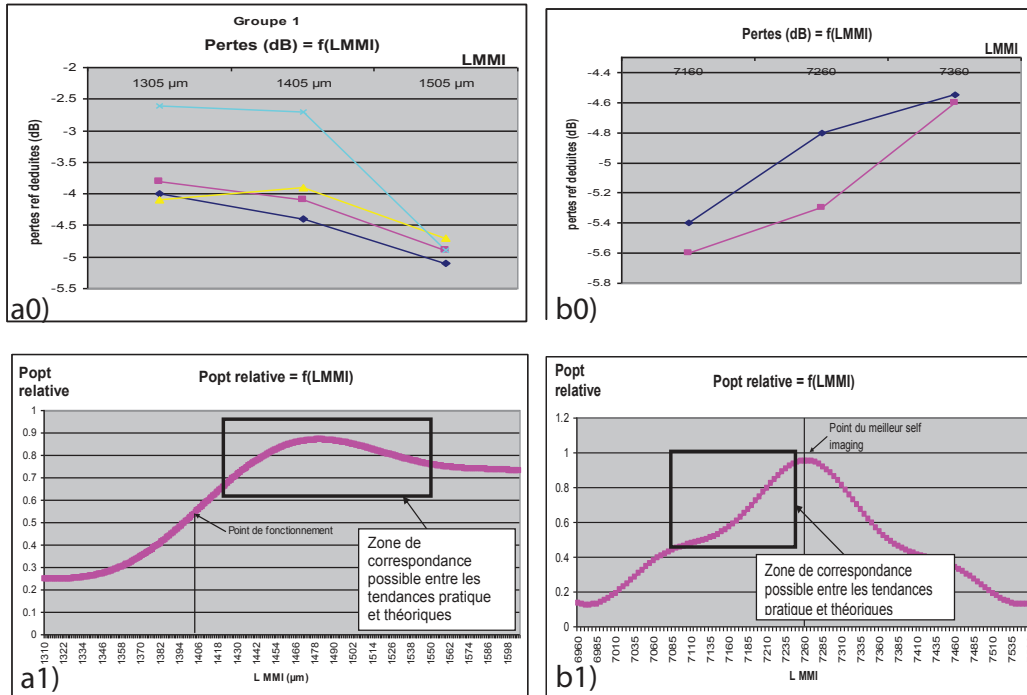


FIGURE IV.18 – Comparaison entre les pics de transmission obtenus .0) en caractérisation et .1) en simulation pour les points de fonctionnement correspondant aux largeurs a.) $W=19$, b.) $W=18$. Crédit image KLOE

de discrétisation prévu n'a pas été respecté $100\mu\text{m}$ au lieu de $50\mu\text{m}$; ce qui est très handicapant pour l'interprétation, trois points étant plus que limité pour définir une tendance. Néanmoins, de manière générale il semblerait que les pics de transmission réels soient légèrement décalés par rapport aux pics simulés, conséquence possible d'une mauvaise adéquation entre les indices de réfraction théoriques et les indices réels. La comparaison entre les profils transverses obtenus à différentes longueurs de section multimode en sortie du guide multimode avec les profils simulés a elle aussi permis, dans une certaine mesure, de valider nos simulations.

4.3.3 Conclusion

Il semble évident que les deux campagnes de fabrication/caractérisation optiques menées par la société KLOE dans le cadre du projet PEPS ne peuvent pas valider les résultats issus de la démarche d'optimisation développée précédemment. Pour ce faire seul un protocole rigoureux de caractérisation optique et thermo-optique portant sur un très grand nombre de composants devra être réalisé.

5 Conclusion et perspectives

Pour des raisons de rapidité de mise en oeuvre, une compatibilité avec la micro-électronique, un coefficient thermo-optique avantageux et une architecture de guide originale, nous avons choisi d'entreprendre la réalisation technologique d'interféromètres multimodes SOI. La [Figure IV.19] présente les premières observations au microscope optique de ceux-ci.

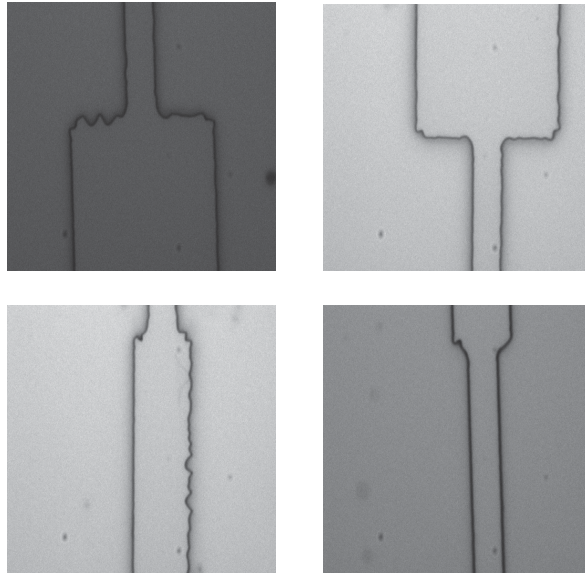


FIGURE IV.19 – Observation au microscope optique (vue de dessus) d'interféromètres multimodes SOI.

Des caractérisations optiques visant à reconstruire expérimentalement les fonctions de transmission ont été entamées, mais trop peu avancées pour présenter ici une exploitation. Nous pouvons seulement dire, que leur qualité de fabrication semble malheureusement du même niveau que les guides SOI en arête étudiés dans le chapitre précédent, même si nous avons d'ores-et-déjà pu identifier des structures réalisant un phénomène de « self-imaging ».

Conclusion Générale

Cette conclusion se divisera en deux parties distinctes. Dans la première, nous dresserons un bilan des travaux réalisés durant cette thèse, que nous confronterons aux objectifs prévus par le projet PEPS. La seconde partie traitera des perspectives envisagées dans l'optique d'une future potentielle continuation de ce projet.

Comme annoncé dans l'introduction générale, les travaux de recherche menés dans le cadre du projet PEPS et présentés dans ce manuscrit, sont clairement à dominante théorique, orientation qui correspond parfaitement à la tâche affectée à l'IES sur ce projet, à savoir : la conception d'une architecture photonique permettant d'achever les performances de détection prévues par le cahier des charges, établi de manière collaborative sur la base d'une étude de brevets. En outre, ces travaux ont dans un premier temps permis d'isoler l'architecture la plus adaptée au mode de détection particulier envisagé, en tenant compte des différentes contraintes inhérentes à celui-ci. Dans un second temps, cette architecture a fait l'objet d'une optimisation poussée qui a abouti à un dimensionnement précis permettant théoriquement de détecter des concentrations de monoxyde de carbone de l'ordre du ppm, caractéristique essentielle du capteur PEPS. De ce point de vue, les objectifs fixés ont tous été remplis et même dépassés, dans la mesure où la phase d'optimisation des interféromètres multimodes a permis de mettre au point une procédure originale et standardisée de simulation du comportement thermo-optique de ces composants (potentiellement transposable à d'autres), débouchant sur une modélisation fine de leur comportement physique. De plus, afin de pouvoir généraliser nos modèles et les principes de conception qui en découlent, nous avons choisi de trancher radicalement avec le système de matériaux organo-minéraux ayant un relativement faible contraste d'indice de réfraction utilisé par KLOE, et de fabriquer en parallèle, des composants dans un système de matériaux à fort contraste d'indice de réfraction (le système SOI), imposant une structure de guide particulière (structure rib), très éloignée des guides symétriques enterrés. L'intégralité des circuits fabriqués n'ayant pas encore été caractérisée optiquement, il est donc trop tôt pour conclure sur l'apport scientifique de cette démarche. Toutefois, d'ores-et-déjà nous pouvons en dégager un bénéfice : l'introduction d'une compétence nouvelle au sein de notre équipe, matérialisée par la capacité à concevoir, fabriquer et caractériser des structures monomodes de ce type. Pour preuve du poids de cet apport, la collaboration qui s'est ouverte entre l'IES et l'ICGM, afin que nous mettions à leur service notre expérience dans la conception de structures ribs, pour les assister dans la réalisation de guides monomodes et de composants passifs chalcogénures. Cette collaboration ayant donné lieu à deux publications, elle peut être objectivement vue comme un succès. Globa-

lement, ce projet est alors une réussite, tant au niveau de l'accomplissement des objectifs initiaux, que sur le plan de l'ouverture scientifique qu'il a permis. Toutefois, il faut apporter un bémol à ce bilan positif, qui réside dans le trop faible nombre d'interféromètres multimodes produits et caractérisés par KLOE, qui n'a pu permettre d'une part, de valider de manière rigoureuse et incontestable les simulations que nous avons effectuées et d'autre part, d'atteindre sereinement le stade du prototype.

En conséquence, la perspective prioritaire de ce projet serait de réaliser des campagnes de fabrication dont les résultats pourraient être rigoureusement confrontés au modèle établi. Le recoupement de ces résultats avec ceux obtenus pour le système de matériau SOI, fournirait sans nul doute des renseignements très précieux quand à la fiabilité du modèle et aux raffinements éventuels à y apporter. Dans un second temps, notre expérience de ce système de matériau fort contraste d'indice acquise au cours de cette thèse, ouvre la porte à la réalisation de capteurs de ce type mais avec pour composant photonique de base des résonateurs à disques. Une étude préliminaires concernant ces composants particuliers a été réalisée, malheureusement trop peu avancée pour fournir des résultats quantitatifs en terme de performances de détection. Intuitivement, la grande surface d'interaction de ces composants avec le milieu extérieur, couplée à la nature particulière des modes mis en jeu (modes de galerie), laissent entrevoir la possibilité de surpasser, sinon au moins d'égaliser, les interféromètres multimodes. L'utilisation du phénomène de SPR au sein de ces capteurs est aussi une piste qui a été envisagée, et qui à notre sens, ne doit pas être négligée pour accroître la sensibilité de ce mode de détection.

Table des figures

I.1	Analyse du marché civil mondial des capteurs en 2006 : répartition par région.	5
I.2	Analyse prévisionnelle du marché civil mondial des capteurs pour l'année 2016 : répartition par région.	5
I.3	Analyse et prévisions du marché civil mondial des capteurs de 2006 à 2016 : répartition par domaine d'application.	6
I.4	Analyse et prévisions du marché mondial des capteurs de gaz entre 2005 et 2012 : répartition par type de détection.	7
I.5	Ventes totales et investissement en recherche et développement d'une sélection de grands industriels du secteur de la détection de gaz en 2005 [5].	8
I.6	Evolution du nombre d'articles scientifiques répondant à la requête "gas sensor" sur la base de données science direct, entre 1995 et 2013.	9
I.7	Paramètres de dangerosité des principaux gaz inflammables/explosifs [21].	12
I.8	Principaux domaines d'application des capteurs de gaz associés à leurs gaz cibles respectifs.	19
I.9	Principaux capteurs de gaz optiques et non-optiques, présents sur le marché (sont mis en italique et en gras respectivement, les techniques basées sur de l'absorption et les capteurs qui feront l'objet d'un développement poussé, que ce soit dans les états de l'art des capteurs de monoxyde de carbone ou de dihydrogène).	20
I.10	Spectre des symptômes et des effets d'une exposition au monoxyde de carbone relativement au taux de saturation en carboxyhémoglobine [43],[44].	23
I.11	Exemple de solutions de l'équation de Coburn-Foster-Kane, permettant de relier le taux de saturation en carboxyhémoglobine au couple ([CO];temps d'exposition). Crédit image [45]	24
I.12	Caractéristiques qualitatives essentielles à un capteur de monoxyde de carbone.	26
I.13	Répartition technologique du marché des capteurs de monoxyde de carbone.	27
I.14	Schéma de principe d'une cellule électrochimique de détection de monoxyde de carbone.	28
I.15	Image d'une couche sensible de dioxyde d'étain (SnO_2) obtenue par microscope à balayage électronique. Crédit image [59].	30
I.16	Capteur de monoxyde de carbone MO_x , à l'état initial (étape 1) . . .	31

I.17	Illustration de l'augmentation de la résistance électrique d'une couche d'oxyde métallique, consécutive aux phénomènes d'adsorption et de réduction du dioxygène de l'air (étape 2).	31
I.18	Illustration du principe de détection du monoxyde de carbone par un capteur de type MO_x (étape 3).	32
I.19	Prinpe de détermination de la fréquence de résonance d'un cristal de quartz piézoélectrique.	34
I.20	Schéma de principe d'une microbalance à cristal de quartz utilisée pour la détection de monoxyde de carbone.	34
I.21	Schéma de principe d'un capteur calorimétrique de monoxyde de carbone.	36
I.22	Schéma de principe d'un capteur de monoxyde de carbone par spectroscopie optique d'absorption.	39
I.23	Schéma de principe de détection par SIBS de monoxyde de carbone dans la ligne d'échappement d'un moteur diesel. Crédit image [85]. . .	40
I.24	Tableau comparatif des différentes technologies de détection de monoxyde de carbone existantes.	42
I.25	Caractéristiques détaillées de l'explosivité du dihydrogène [100]. . . .	45
I.26	Caractéristiques qualitatives essentielles à un capteur de dihydrogène.	46
I.27	Répartition technologique du marché des capteurs de dihydrogène. . .	47
I.28	Schéma de principe d'un capteur catalytique (ou pellistor) de dihydrogène.	48
I.29	Schémas de principe d'un : a) capteur capacitif, b) capteur résistif de dihydrogène. Crédit image[113, 115].	50
I.30	Architecture commune des capteurs optiques de dihydrogène.	51
I.31	Schéma de principe d'un capteur photonique classique de type micromiroir de dihydrogène : a) fibré fonctionnant en réflexion, b) fibré fonctionnant en transmission, c) planaire fonctionnant en transmission.	53
I.32	Schémas de principe des principaux interféromètres : a) de Michelson, b) de Mach-Zhender, c) de Sagnac, d) de Fabry Pérot, e) réseau de Bragg, fibrés utilisés pour la détection de dihydrogène.	54
I.33	Schémas de principe d'un capteur fibré de dihydrogène s'appuyant sur le phénomène de SPR [130].	56
I.34	Tableau comparatif des différentes technologies de détection de dihydrogène existantes.	57
I.35	Schéma du principe de détection sur lequel s'appuie le capteur PEPS.	58
I.36	Proportions relatives des sites occupés par les atomes dans une structure cuboctaédrique, dont un exemple est montré dans l'image en haut à droite. Les courbes (111) et (100) correspondent aux faces. On note l'augmentation de la proportion d'atomes occupant des sites isolés avec la diminution du diamètre de la particule ³ . Crédit d'image [161]	60
I.37	Taux de génération de dioxyde de carbone (r_{CO_2}) et de vapeur d'eau (r_{H_2O}) sur 10mg de catalyseur Au/ZrO ₂ en fonction de la température. Débit total des gaz = 50cm ³ /min. Dans le cas où CO ₂ et H ₂ coexistent, les cercles et les rectangles représentent respectivement les taux de conversions du dihydrogène et du monoxyde de carbone. Crédit image [163].	61

I.38	Conversion de monoxyde de carbone en fonction de la température en présence d'une concentration variable de vapeur d'eau. Concentrations : [CO]= 1,7ppm, [O ₂]= 3,4ppm [He]=balance. Crédit image [165].	62
I.39	Images MEB montrant les étapes intermédiaires de l'obtention de la poudre catalytique.	63
I.40	Schéma de principe de la technique de dépôt par vaporisation laser employée par l'IRCELYON.	63
I.41	Taux de conversion de CO en CO ₂ en fonction de la température pour trois systèmes Au/MO _x . Paramètres : masse d'or dans chaque cas 6 mg, proportions des gaz : 2% CO, 2% O ₂ , 96% He. Nota Bene 3 cycles de chauffage/refroidissement (pas montrés) sont nécessaires afin d'activer les poudres. Crédit image : IRCELYON.	64
I.42	(a) : Enceinte pour essais sous atmosphère contrôlée et sa connectique, (b) : Exemple d'une image acquise par caméra thermique avec zones d'échantillonnage. Source : livrable tâche 5.1, projet PEPS, SYMME.	65
I.43	Elévation de la température en fonction du temps pour diverses concentrations de monoxyde de carbone diluées dans l'air sec. Crédit image : livrable tâche 5.1, projet PEPS, SYMME.	65
I.44	Taux de conversion de CO en CO ₂ en fonction de la température ; pour 0,8mg de poudre de Au/CeO ₂ avant et après dispersion dans une matrice organo-minéral. Le pouvoir catalytique de la poudre une fois intégrée dans ce matériau est quasiment nul. Crédit image : IRCELYON.	66
I.45	Photos des particules métalliques de la nanopoudre catalytique Pd/Pt/ γ -Al ₂ O ₃ , obtenues par microscopie électronique en transmission [cf. Livrable PEPS tâche 2].	67
I.46	Sensibilité de la nanopoudre catalytique Pd/Pt/ γ -Al ₂ O ₃ , pour différentes concentrations de dihydrogène dans l'air sec. Crédit image : SYMME.	68
I.47	Mesure de la sensibilité de la nanopoudre catalytique Pd/Pt/ γ -Al ₂ O ₃ selon le protocole suivant : des quantités de nanopoudre de l'ordre du mg ont été déposées sur des « wafers » de silicium. Ces « wafers » ont ensuite été placés dans le bâti de dépôt pour le recouvrement du parylène. Plusieurs épaisseurs de polymère ont été testées de manière à évaluer son influence sur la tenue mécanique et la perte des propriétés catalytiques du matériau. Crédit image : SYMME [cf. Livrable PEPS tâche 4.1].	69
I.48	Propriétés essentielles du capteur PEPS, au regard de la détection de CO et de H ₂	70
I.49	Evaluation et confrontation qualitatives des performances de détection (selon les critères retenus) des différentes architectures envisagées. L'échelle de valeur allant des couleurs chaudes vers les couleurs froides.	71
I.50	Principales activités de recherche de l'équipe ChV de l'ICGM autour de la thématique matériaux chalcogénures. Crédit image [166]	72
II.1	Représentation 3D d'un guide planaire à confinement 1D.	77
II.2	Réflexion, réfraction et transmission à l'interface entre deux milieux DLHIs d'indice de réfraction n_1 et n_2	78

II.3	Evolution de la distance à l'interface pour avoir une atténuation donnée du signal transmis en fonction du coefficient χ	80
II.4	Evolution du coefficient χ en fonction de la différence d'indice entre les deux milieux constituant l'interface ($\Delta n = n_1 - n_2 = n_1 - 1$) pour différentes valeurs de l'angle d'incidence (supérieures à l'angle d'incidence critique).	80
II.5	Interférence entre deux rayons transmis par une lame à faces parallèles ayant une épaisseur d et un indice de réfraction n	82
II.6	Illustration du phénomène de modes radiatifs dans une structure à confinement 1D.	83
II.7	Illustration du phénomène de modes de substrat dans une structure à confinement 1D.	84
II.8	Illustration du phénomène de modes guidés dans une structure à confinement 1D.	84
II.9	Profils d'indice de réfraction d'un guide à : a) saut d'indice, b) gradient d'indice, pour une structure à confinement 1D de type [Figure II.8].	85
II.10	Zoologie des différents guides planaires, vus en section transverse. . .	85
II.11	Modélisation par l'approche des rayons optiques du phénomène d'interférence dans une structure à confinement 1D.	86
II.12	Nature du mode de propagation d'ordre m en fonction de la valeur de sa constante de propagation β_m	89
II.13	Interprétation de l'équation de dispersion des modes guidés dans un guide planaire à saut d'indice (à confinement 1D) en terme de vecteurs d'onde.	90
II.14	Nature des solutions de l'équation de Helmholtz dans une structure à confinement 1D de type [Figure II.11], en fonction de la valeur de la constante de propagation $\beta (= \beta_{TE})$	92
II.15	Courbes de dispersion des modes guidés TE _s	98
II.16	Nombre de modes guidés dans un guide planaire symétrique à saut d'indice à confinement 1D en fonction de la largeur de la couche guidante d pour un contraste d'indice de réfraction $\Delta n = n_g - n_{sb} = 0.01$ u.i.r. et pour une longueur d'onde de 1550 nm.	99
II.17	Nombre de modes guidés dans un guide planaire symétrique à saut d'indice à confinement 1D en fonction du contraste d'indice de réfraction Δn pour une couche guidante de largeur $10\mu m$ et pour une longueur d'onde de 1550 nm.	99
II.18	Nombre de modes guidés dans un guide planaire symétrique à saut d'indice à confinement 1D en fonction de la longueur d'onde λ pour une largeur de couche guidante de $10\mu m$ et un contraste d'indice de réfraction $\Delta n = n_g - n_{sb} = 0.01$ u.i.r.	100
II.19	Courbes de dispersion des modes guidés dans un guide planaire symétrique à saut d'indice à confinement 1D en fonction de la largeur d pour un contraste d'indice de réfraction $\Delta n = n_g - n_{sb} = 0.01$ u.i.r. et une longueur d'onde de 1550 nm.	100

II.20 Exemples de profils transverses analytiques de modes guidés a) d'ordre pair, b) d'ordre impair ; d'un guide planaire symétrique à saut d'indice à confinement 1D.	101
II.21 Mise en oeuvre pratique de la méthode de l'indice effectif.	105
III.1 Comparaison des avantages et désavantages des matériaux minéraux et des matériaux organiques.	109
III.2 Mesures de dispersion des indices de réfraction des matériaux KLOE, du visible au proche infrarouge, par des techniques d'ellipsométrie et de m-lines. Crédit image [63]	110
III.3 Dispersion thermique de l'indice de réfraction du matériau guidant à la longueur d'onde de 1300nm. Crédit image [63].	111
III.4 Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la taille de la fenêtre de calcul sur la valeur des constantes de propagation du mode fondamental.	112
III.5 Différence entre les courbes de la [Figure III.4]	113
III.6 Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la taille de la fenêtre de calcul sur la constante de propagation du mode d'ordre supérieur horizontal (0,1) pour différentes largeurs (d).	113
III.7 Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la taille de la fenêtre de calcul sur le profil du mode fondamental pour différentes largeurs (d).	114
III.8 Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la résolution spatiale sur la valeur des constantes de propagation du mode fondamental pour différentes largeurs (d).	115
III.9 Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la résolution spatiale sur la valeur des constantes de propagation du mode d'ordre supérieur (1,0) pour différentes largeurs (d).	115
III.10 Solveur 2D transverse « FDGeneric » : influence de la résolution spatiale sur le profil d'indice pris en compte dans le calcul de la structure.	116
III.11 Etude comparative des méthodes de simulation 2D transverses disponibles vis-à-vis de l'évolution de la constante de propagation du mode fondamental en fonction de d.	117
III.12 Etude comparative des méthodes de simulation 2D transverses disponibles vis-à-vis de l'évolution de la constante de propagation du mode (1,0) en fonction de d.	117
III.13 Etude comparative des méthodes de simulation 2D transverses disponibles vis-à-vis de l'évolution relative des profils du mode fondamental en fonction de d.	118
III.14 Etude comparative des méthodes de simulation 2D transverses disponibles vis-à-vis de l'évolution relative des profils du mode (0,1) en fonction de d.	119
III.15 Analyse modale d'un guide droit enterré symétrique de hauteur $6\mu\text{m}$ et de largeur d variable ($\Delta d = 1\mu\text{m}$) avec les indices de réfraction KLOE.	119
III.16 Analyse modale d'un guide droit enterré symétrique de hauteur $6\mu\text{m}$ et de largeur d variable ($\Delta d = 1\mu\text{m}$) avec les indices de réfraction IM2NP.	120

III.17	Confrontation entre les analyses modales faites avec Olympios et une résolution graphique ($\Delta d = 0.1\mu m$), d'un guide droit enterré symétrique de hauteur $6\mu m$ et de largeur d variable, avec les indices de réfraction KLOE.	120
III.18	Confrontation entre les analyses modales faites avec Olympios et une résolution graphique ($\Delta d = 0.1\mu m$), d'un guide droit enterré symétrique de hauteur $6\mu m$ et de largeur d variable, avec les indices de réfraction IM2NP.	121
III.19	Observations microscopiques : a) transverse et b) de dessus, d'un guide droit de dimensions $6 \times 6 \mu m$ inscrit par photolithographie dynamique avant recouvrement. Crédit image KLOE (projet PEPS). . .	122
III.20	Profil d'intensité transverse de sortie d'un guide enterré symétrique de dimensions $6 \times 6 \mu m$ observé à la caméra infrarouge pour des longueurs d'onde : a) $655nm$, b) $1310nm$ accompagné du profil simulé du mode fondamental correspondant. Crédit image KLOE (projet PEPS). . . .	122
III.21	Guide d'onde SOI en arête associé aux paramètres opto-géométriques intervenant dans la formulation du critère monomode.	124
III.22	Visualisation des zones monomodes et multimodes induites par les principaux critères monomodes retenus.	125
III.23	Tableau récapitulatif des différentes architectures fabriquées.	126
III.24	Représentation des séries(H-h) de guides SOI en arête produites, en fonction de leurs paramètres géométriques; superposée aux principaux critères monomodes présents dans la littérature. Les couleurs identifiant les différentes séries sont identiques à celles utilisées sur la [Figure III.23]	126
III.25	Protocole expérimental de fabrication de guides SOI en arête à partir de « wafers » commerciaux.	127
III.26	Profil transverse d'intensité : a) brut, b) traité avec un filtre gaussien, c) de coupe selon l'axe horizontal, d) de coupe selon l'axe vertical, du faisceau laser de photolithographie.	128
III.27	Observation au microscope optique d'un profil de résine après révélation (étape 7) vue de coupe, réalisé : a) sans optimisation des paramètres de photolithographie de dimensions : $W= 6 \mu m$, $h= 1.2 \mu m$, c) avec optimisation des paramètres de photolithographie de dimensions : $W= 2.5 \mu m$, $h= 1.2 \mu m$, d) par coloriage avec optimisation des paramètres de photolithographie de dimensions : $W= 8.5 \mu m$, $h= 1.2 \mu m$ et vue de dessus réalisé : b) avec optimisation des paramètres de photolithographie de longueur $1 cm$	128
III.28	Observation au microscope optique d'un profil transverse de résine après révélation avec : a) un temps de révélation trop long, b) un temps de révélation adapté (25 secondes).	129
III.29	Observation tranverse au microscope optique, d'un guide SOI en arête de dimensions : $W= 2 \mu m$, $H= 5 \mu m$ et $h= 4.5 \mu m$	129
III.30	Comportement modal expérimental : monomode (MO), multimode (MU), des guides SOI en arête fabriqués. Les cases noircies correspondent à des guides pour lesquels le couplage n'a pu être réalisé (8.5% des guides).	130

III.31	Comportement modal expérimental : monomode (petit point), multimode (gros point), des guides SOI en arête fabriqués ; regroupés par série (couleurs cf [Figure III.23]) et confronté aux critères théoriques présentés précédemment.	131
III.32	Exemple de profil transverse d'intensité pour un guide du : a) groupe 1 de la série(0.5), b) groupe 3 de la série(0.75), c) groupe 2 de la série(1) monomode de largeur $W= 3 \mu\text{m}$ et d) du groupe 1 de la série(0.5) multimode de largeur $W= 21 \mu\text{m}$	131
III.33	Mesures des puissances optiques de sortie des guides monomodes de largeur $2 \mu\text{m} \leq W \leq 5 \mu\text{m}$ de la série : a) (0.5), b) (0.75), c) (1), associées à : d) leur traitement statistique (mesures de dispersion). . .	132
III.34	Guide d'onde chalcogénure en arête et paramètres opto-géométriques correspondant.	134
III.35	Détail des guides chalcogénures en arête fabriqués et caractérisés optiquement (monomode (MO) ou multimode (MU)). Les cases noircies correspondent à des guides pour lesquels le couplage n'a pu être réalisé.134	
III.36	Comportement modal expérimental : monomode (petit point), multimode (gros point), des guides chalcogénures en arête fabriqués, confronté aux critères théoriques présentés précédemment.	135
III.37	Profil d'intensité transverse simulé du mode d'ordre 1 horizontal d'un guide chalcogénure en arête de largeur : a) $W= 1 \mu\text{m}$, b) $W= 2 \mu\text{m}$, c) $W= 5 \mu\text{m}$, d) $W= 10 \mu\text{m}$ et de hauteurs $H= 1.5 \mu\text{m}$, $h= 1 \mu\text{m}$. .	135
III.38	Observation microscopique (vue de dessus) de : a) guide courbe, b) spirale, c) jonction Y, d) interféromètre de Mach-Zehnder. Crédit images [167].	136
III.39	Guides chalcogénures en arête vérifiant la condition de Pogossian. . .	137
IV.1	Henry Fox Talbot,1864.	141
IV.2	Tapis de Talbot[199].	141
IV.3	Architecture classique d'un interféromètre multimode $N \times N$ en trois dimensions.	142
IV.4	Schéma de principe d'un interféromètre multimode 1×1 , utilisé comme thermomètre.	147
IV.5	Evolution de la variation de la longueur de battement par rapport à la température (a)) en fonction du contraste d'indice Δn (c)) et du contraste thermo-optique $\Delta \alpha$ (b)).	148
IV.6	Mise en correspondance des motifs d'interférences (a), b)) dans la section multimode d'un interféromètre multimode 1×1 centré obtenu par BPM, avec leur fonction de transmission (c), d)) pour des largeurs : $W = 12 \mu\text{m}$ a),c) et $W = 25 \mu\text{m}$ b),d).	151
IV.7	Comparaison entre la période des fonctions de transmission issue d'un traitement Matlab et l'expression analytique (IV.20) pour différentes largeurs W	152
IV.8	Comparaison entre les fonctions de transmission obtenues par BPM et avec une méthode semi-analytique pour des largeurs W : a) $W=15 \mu\text{m}$; b) $W=25 \mu\text{m}$, c) $W=35 \mu\text{m}$, d) $W=40 \mu\text{m}$	153
IV.9	Résultats d'optimisation du produit $p \frac{dT}{dL}$ en fonction de W	154

IV.10 Points de fonctionnement maximisant le produit $p \frac{dT}{dL}$ sur leur courbe de transmission. 155

IV.11 Interpolation des courbes de transmission sur un intervalle de largeur $\Delta W = 4\mu\text{m}$ (arbitraire) autour de la largeur W et à la longueur L associées à chaque point de fonctionnement. 156

IV.12 Evolution de la variation de la longueur de battement par rapport à la température en fonction de la largeur de la section multimode W . . . 157

IV.13 Points de fonctionnement maximisant la sensibilité thermique : a) sensibilité thermique maximum en fonction de la largeur W , b) diagramme d'optimisation. 158

IV.14 Points de fonctionnement maximisant la sensibilité thermique replacés sur leur courbe de transmission. 159

IV.15 a) Evolution de la pente maximum de conversion $\frac{dT}{dL}$, b) évolution des coefficients d'excitation des modes guidés d'ordre pair, c) évolution de la différence relative entre les termes d'intensité des deux bras des modèles équivalents MZI et idéal, d) évolution du produit $C_m \cdot (\Delta\beta_2 - \Delta\beta_m)$; en fonction de la largeur de la section multimode W 160

IV.16 Exemple de profil d'injection pouvant potentiellement augmenter les pentes de conversion en régime de fonctionnement MZI. 162

IV.17 Architectures « optimisées » ayant servi de base à la seconde campagne de fabrication menée par KLOE. 162

IV.18 Comparaison entre les pics de transmission obtenus .0) en caractérisation et .1) en simulation pour les points de fonctionnement correspondant aux largeurs a.) $W=19$, b.) $W=18$. Crédit image KLOE 163

IV.19 Observation au microscope optique (vue de dessus) d'interféromètres multimodes SOI. 164

Bibliographie

- [1] Intechno Consulting. Sensors markets 2016. *www.intechnoconsulting.com*, 2013.
- [2] Frost and Sullivan. Global gas sensors, detectors, and analyzers markets. *www.frost.com*, 2013.
- [3] Frost and Sullivan. *HTA gas roadmap*, 2009.
- [4] Transparency Market Research. Gas sensors market : Global industry size, share, trends, analysis and forecast, 2012 - 2018. *www.transparencymarketresearch.com*, 2013.
- [5] DTI. The top 750 united kingdom and 1000 global companies by research and development investment. *www.webarchive.nationalarchives.gov.uk*, 2005.
- [6] *www.minigas.eu*.
- [7] *www.france-europe-innovation.fr/le-7eme-pcrd.php*.
- [8] *ec.europa.eu/programmes/horizon2020/*.
- [9] *www.agence-nationale-recherche.fr*.
- [10] *www.sciencedirect.com*.
- [11] Micro Nano Technology Network. Mnt gas sensor roadmap. 2006.
- [12] MarketsandMarkets. *www.marketsandmarkets.com/PressReleases/fire-protection-systems.asp*, 2014.
- [13] *www.apollo-fire.com/support/faqs/how-do-apollo-fire-detectors-work.aspx*.
- [14] *simplisafe.com/blog/smoke-detector-alarms-guide*.
- [15] *www.levitt-safety.com/systems/Products/AirSamplingDetectors/tabid/198/language/en-US/Default.aspx*.
- [16] *www.volkswagen.ch/fr/Volkswagen/InnovationTechnik/techniklexikon/luftguetesensor.html*.
- [17] Riegel J, Neumann H, and Wiedenmann HM. Exhaust gas sensors for automotive emission control. *Solid State Ionics*, 2002.
- [18] *www.mercedes-benz.fr*.

- [19] Ronald M. Heck, Robert J. Farrauto, and Suresh T. Gulati. *Catalytic Air Pollution Control : Commercial Technology*. Wiley, 2009.
- [20] Pascal Granger and Vasile Pârvulescu. *Past and Present in DeNOx Catalysis : From Molecular Modelling to Chemical Engineering*. Elsevier, 2007.
- [21] www.engineeringtoolbox.com/explosive-concentration-limits-d423.html.
- [22] Hadi AlQahtani, Mark Sugden, Delia Puzzovi, Lee Hague, Nic Mullin, Tim Richardson, and Martin Grell. Highly sensitive alkane odour sensors based on functionalised gold nanoparticles. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2011.
- [23] Lirong Zhaoa, Xinming Wang, Hao Wang, and Guoying Shenga. Exposure to hazardous volatile organic compounds, pm10 and co while walking along streets in urban guangzhou, china. *Atmospheric Environment*, 2004.
- [24] C. Pénard-Morand, C. Raheison, D. Charpine, C. Kopferschmitt, F. Lavaud, D. Caillaud, and I. Annesi-Maesano. Long-term exposure to close-proximity air pollution and asthma and allergies in urban children. *Eur. Respir. J.*, 2010.
- [25] Schaller E., Bosset J.O., and Escher F. Electronic noses and their application to food. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 1998.
- [26] P.-M. Schweizer-Berberich, S. Vaihinger, and W. Güipel. Characterisation of food freshness with sensor arrays. *Sensors and Actuators B*, 1994.
- [27] Naomi Funazaki, Akihide Hemmi, Satoshi Ito, Yasukazu Asano, Yukio, Yano, Norio Miura, and Noboru Yamazoe. Application of semiconductor gas sensor to quality control of meat freshness in food industry. *Sensors and Actuators B*, 1995.
- [28] Adriano Alimelli, Giorgio Pennazza, Marco Santonico, Roberto Paolesse, Daniel Filippini, Arnaldo D'Amico, Ingemar Lundstrom, and Corrado Di Natale. Fish freshness detection by a computer screen photoassisted based gas sensor array. / *Analytica Chimica Acta*, 2007.
- [29] Dr. Birgit Esser, Jan M. Schnorr, and Prof.Dr. Timothy M. Swager. Selective detection of ethylene gas using carbon nanotube-based devices : Utility in determination of fruit ripeness. *Angewandte Chemie International*, 2012.
- [30] Amita Sarkar. *Stem Cell Culture*. Discovery Publishing Pvt.Ltd, 2009.
- [31] Peter C. Thomas, Michael Halter, Alessandro Tona Srinivasa, R. Raghavan, Anne L. Plant, and Samuel P. Forry. A noninvasive thin film sensor for monitoring oxygen tension during in vitro cell culture. *Anal. Chem.*, 2009.
- [32] M Penza, R Rossi, M Alvisi, and E Serra. Metal-modified and vertically aligned carbon nanotube sensors array for landfill gas monitoring applications. *Nanotechnology*, 2000.
- [33] INERIS. *Exposition par inhalation au benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air*. 2004.

- [34] C. Wan, P.de B. Harrington, and D.M. Davis. Trace analysis of btex compounds in water with a membrane interfaced ion mobility spectrometer. *Talanta*, 1998.
- [35] Guangming Huang, Liang Gao, Jason Duncan, Jason D. Harper, Nathaniel L. Sanders, Zheng Ouyang, and R. Graham Cooks. Direct detection of benzene, toluene, and ethylbenzene at trace levels in ambient air by atmospheric pressure chemical ionization using a handheld mass spectrometer. *American Society for Mass Spectrometry*, 2010.
- [36] Vincent O'Malley. The integrated pollution prevention and control ippc directive and its implications for the environment and industrial activities in europe. *Sensors and Actuators*, 2000.
- [37] www.live2times.com/2002-etats-unis-un-nouveau-super-ministere-de-la-securite-interieure-est-cree-e-6981/.
- [38] Ping Lianga, Yongping Lia, Dazhen Jianga, and Yongbo Weia. Signal processing in portable ion mobility spectroscopy. *Procedia Engineering*, 2010.
- [39] F. Capron and J-L. Bourgain. Capnographie en anesthésie. *MAPAR*, 1999.
- [40] Thijs JC, van Zwet AA, Thijs WJ, Oey HB, Karrenbeld A, Stellaard F, Luijt DS, Meyer BC, and Kleibeuker JH. Diagnostic tests for helicobacter pylori : a prospective evaluation of their accuracy, without selecting a single test as the gold standard. *The American Journal of Gastroenterology*, 1996.
- [41] David G. Penny. *Carbon Monoxide toxicity*. CRC Press, 2000.
- [42] David G. Penny. *Carbon Monoxide poisoning*. CRC Press, 2000.
- [43] George F. Fine, Leon M. Cavanagh, Ayo Afonja, and Russell Binions. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors*, 2010.
- [44] Lindell K. Weaver. Carbon monoxide poisoning. *The new england journal of medicine*, 2009.
- [45] Peterson J.E. and Stewart R.D. Predicting the carboxyhemoglobin levels resulting from carbon monoxide exposures. *J. Appl. Physiol.*, 1975.
- [46] An introduction to indoor air quality (iaq). epa.gov.
- [47] S. Fred Singer. *The Changing Global Environement*. Kluwer Academic Publishers, 2013.
- [48] What do carbon monoxide levels mean ? alaska.edu.
- [49] Intoxications au monoxyde de carbone : les chiffres, la surveillance. [santé.gouv](http://sante.gouv).
- [50] Intoxication au monoxyde de carbone, incendies domestiques : A la maison, un réflexe en plus, c'est un risque en moins.,. inpes.sante.frr.
- [51] Les textes réglementaires, co, réglementation. sante.gouv.fr.

- [52] Proposition de loi visant à rendre obligatoire l'installation de détecteurs de monoxyde de carbone dans tous les lieux d'habitation.,. *senat.fr*.
- [53] <http://fr.espacenet.com/>.
- [54] K. Arshak, E. Moore, G.M. Lyons, J. Harris, and S. Clifford. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor Review*, 2004.
- [55] Pearce T.C., Nagle Schiffman S.S., H.T., and Gardner J.W. *Handbook of Machine Olfaction*. Wiley-VCH, 2003.
- [56] Schmid W., Barsan N., and Weimar U. Sensing of hydrocarbons with tin oxide sensors : possible reaction path as revealed by consumption measurements. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2003.
- [57] Hamakawa S., Li L., Li A., and Iglesia E. Synthesis and hydrogen permeation properties of membranes based on dense srce0.95yb0.05o3-[alpha] thin lms. *Solid State Ionics*, 2002.
- [58] Tao W-H. and Tsai C-H. Sh2s sensing properties of noble metal doped wo3 thin lm sensor fabricated by micromachining. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2002.
- [59] N. Barsan and U. Weimar. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors ; the example of co sensing with sno 2 sensors in the presence of humidity. *Journal of physics condensed matter*, 2003.
- [60] A. Labidi, M. Gaidi, J. Guérin, A. Bejaoui and M. Maaref, and K. Aguir. Alternating current investigation and modeling of the temperature and ozone effects on the grains and the grain boundary contributions to the wo3 sensor responses. *Thin Solid Films*, 2009.
- [61] George F. Fine, Leon M. Cavanagh, Ayo Afonja, and Russell Binions. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors*, 2010.
- [62] Naisbitt S.C., Pratt K.F.E., Williams D.E., and Parkin I.P. A microstructural model of semiconducting gas sensor response : The effects of sintering temperature on the response of chromium titanate (cto) to carbon monoxide. *Sens. Actuat. B-Chem*, 2006.
- [63] T. Wood. *Application des techniques d'optique guidée à la détection de gaz*. Université Aix Marseille, soutenue le 27 mars 2013.
- [64] Steffes H., Imawan C., Solzbacher F., and Obermeier E. Enhancement of no2 sensing properties of in2o3-based thin lms using an au or ti surface modification. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2001.
- [65] Barbi G.B., Santos J.P., Serrini P., Gibson P.N., Horrillo M.C., and Manes L. Ultrafine grain-size tin-oxide films for carbon monoxide monitoring in urban environments. *Sens. Actuat. B-Chem*, 1995.

- [66] Patel N.G., Patel P.D., and Vaishnav V.S. Indium tin oxide (ito) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature. *Sens. Actuat. B-Chem.*, 2003.
- [67] Korotcenkov G., Blino I., Brinzari V., and Stetter J.R. Effect of air humidity on gas response of sno 2 thin film ozone sensors. *Sens. Actuat. B-Chem.*, 2007.
- [68] Tischner A., Maier T., Stepper C., and Köck A. Ultrathin sno 2 gas sensors fabricated by spray pyrolysis for the detection of humidity and carbon monoxide. *Sens. Actuat. B-Chem.*, 2008.
- [69] Li X., Ramasamy R., and Dutta P.K. Study of the resistance behavior of anatase and rutile thick films towards carbon monoxide and oxygen at high temperatures and possibilities for sensing applications. *Sens. Actuat. B-Chem.*, 2009.
- [70] Galdikas A., Mironas A., and Setkus A. Copper-doping level effect on sensitivity and selectivity of tin oxide thin-film gas sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 1995.
- [71] Saha M., Banerjee A., Halder A.K., Mondal J., Sen A., and Maiti H.S. Effect of alumina addition on methane sensitivity of tin dioxide thick films. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2001.
- [72] Doleman B.J., Lonergan M.C., Severin E.J., Vaid T.P., and Lewis N.S. Quantitative study of the resolving power of arrays of carbon black-polymer composites in various vapor-sensing tasks. *Analytical Chemistry*, 1998.
- [73] Albert K.J. and Lewis N.S. Cross reactive chemical sensor arrays. *Chem. Rev.*, 2000.
- [74] Dickinson T.A., White J., Kauer J.S., and Walt D.R. Trends in biotechnology. *Current trends in 'artificial-nose' technology*, 1998.
- [75] C. Lu and A.W. Czanderna. *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*. Elsevier, 1984.
- [76] C.K. O'Sullivan and G.G. Guilbault. Commercial quartz crystal microbalances - theory and applications. *Biosensors Bioelectronics*, 1999.
- [77] Chia-Wen Kuo and Jeng-Shong Shih. Cryptand/metal ion coated piezoelectric quartz crystal sensors with artificial back propagation neural network analysis for nitrogen dioxide and carbon monoxide. *Sensors and Actuators B*, 2005.
- [78] Donald J. Cram. *The design of molecular hosts, guests, and their complexes*. Nobel lecture, 8 December 1987.
- [79] G.W. Sauerbrey. The use of quartz crystal oscillators for weighing thin layer and for microweighing. *Z. Phys.*, 1959.

- [80] Nguyen Van Quy, Vu Anh Minh, Nguyen Van Luan, Vu Ngoc Hung, and Nguyen Van Hieu. Gas sensing properties at room temperature of a quartz crystal microbalance coated with zno nanorods. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2010.
- [81] Carey P.W. and Kowalski B.R. Chemical piezoelectric sensor and sensor array characterisation. *Analytical chemistry*, 1986.
- [82] Carey P.W., Beebe K.R, and Kowalski B.R. Multicomponent analysis using an array of piezoelectric crystal sensors. *Analytical chemistry*, 1987.
- [83] Sandeep Kumar Vashist and Priya Vashist. Recent advances in quartz crystalmicrobalance-based sensors. *Journal of Sensors*, 2011.
- [84] Kim Y.H. and Choi K.J. Fabrication and application of an activated carbon coated quartz crystal sensor. *Sensors and Actuators B*, 2002.
- [85] M. Mello, M. De Vittorio, A. Passaseo, M.Lomascolo, and A. de Risi. Optical system for co and no gas detection in the exhaust manifold of combustion engines. *Energy Conversion and Management*, 2007.
- [86] M. Mello, M. De Vittorio, A. Passaseo, M.Lomascolo, and A. de Risi. Optical system for co and no gas detection in the exhaust manifold of combustion engines. *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, 2006.
- [87] D.A. Cremers and L.J. Radziemski. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley and Sons., 2006.
- [88] A.W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS), Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press., 2006.
- [89] J.P. Singh and S.N. Thakur. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Elsevier., 2007.
- [90] A.J.R. Hunter, S.J. Davis, L.G. Piper, K.W. Holtzclaw, and M.E. Fraser. Spark-induced breakdown spectroscopy : a new technique for monitoring heavy metals. *Appl. Spectrosc.*, 2000.
- [91] Amy J.R. Hunter, Richard T. Wainner, Lawrence G. Piper, and Steven J. Davis. Rapid field screening of soils for heavy metals with spark-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Opt.*, 2003.
- [92] Morgan S. Schmidt and Amy J. Ray Bauer. Preliminary correlations of feature strength in spark-induced breakdown spectroscopy of bioaerosols with concentrations measured in laboratory analyses. *Appl. Opt.*, 2010.
- [93] N. Kawahara, E. Tomita, S. Takemoto, and Y. Ikeda. Fuel concentration measurement of premixed mixture using spark-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009.

- [94] G.S. Senesi, R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, C. Zaccone, and M. Capitelli. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (libs), with special emphasis on chromium. *Environ. Res.*, 2009.
- [95] T. Hussain and M.A. Gondal. Monitoring and assessment of toxic metals in gulf war oil spill contaminated soil using laser-induced breakdown spectroscopy. *Environ. Monit. Assess.*, 2008.
- [96] Leon Radziemski and David Cremers. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy : From the concept of atoms to libs 2012. *Spectrochimica Acta Part B*, 2013.
- [97] E.D. McNaghten, A.M. Parkes, B.C. Griffiths, A.I. Whitehouse, and S. Palanco. Detection of trace concentrations of helium and argon in gas mixtures by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009.
- [98] A. Neftel, E. Moor, H. Oeschger, and B. Stauffer. Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric co2 in the past two centuries. *Nature*, 1985.
- [99] E. Bilgen. Solar hydrogen from photovoltaic-electrolyzer systems. *Energy Convers Manage*, 2001.
- [100] www.cea.fr/content/download/3093/14659/file/024a025alleau.pdf.
- [101] L. Boon-Brett, G. Black, P. Moretto, and J. Bousek. A comparison of test methods for the measurement of hydrogen sensor response and recovery times. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010.
- [102] G. Korotcenkov, S.D. Han, and J.R. Stetter. Review of electrochemical hydrogen sensors. *Chem. Rev.*, 2009.
- [103] V. Aroutiounian. Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007.
- [104] C. Christofides and C.A. Mandelis. Operating characteristics and comparison of photopyroelectric and piezoelectric sensors for trace hydrogen gas detection. *Piezoelectric quartz-crystal microbalance sensor, J. Appl. Phys.*, 1989.
- [105] K. Yamanaka. Principle and application of ball surface acoustic wave (saw) sensor. *Acoust. Sci. Tech.*, 2009.
- [106] N.L. Hung. Synthesis and hydrogen gas sensing properties of zno wirelike thin films. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2009.
- [107] Y.S. Huang, Y.Y. Chen, and T.T. Wu. A passive wireless hydrogen surface acoustic wave sensor based on pt-coated zno nanorods. *Nanotechnology*, 2010.
- [108] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K.G. Ong, and C.A. Grimes. Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements. *Thin Solid Films*, 2006.

- [109] Y. Sun and H.H. Wang. High-performance, flexible hydrogen sensor that use carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles. *Adv. Mat.*, 2007.
- [110] T.A. Jones J.G. Firth, A. Jones. The principles of the detection of flammable atmospheres by catalytic devices. *Combust. Flame*, 1973.
- [111] E. Jones. The pellistor catalytic gas detection. *Solid State Gas Sensors*, 1987.
- [112] [http://www.hysafe.org/download/1200/BRHS Chap5 V1p2.pdf](http://www.hysafe.org/download/1200/BRHS%20Chap5%20V1p2.pdf).
- [113] D.R. Baselt. Design and performance of a microcantilever-based hydrogen sensor. *Sens. Actuators B : Chem*, 2003.
- [114] T. Kiefer, A. Salette, L.G. Villanueva, and J. Brugger. Large arrays of chemo-mechanical nanoswitches for ultralow-power hydrogen sensing. *Micromech. Microeng.*, 2010.
- [115] D.J. Kirby. A differential capacitive thin film hydrogen sensor. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2009.
- [116] Y.I. Chou, H.C. Chiang, and C.C. Wang. Study on pd functionalization of microcantilever for hydrogen detection promotion. *Sens. Actuators B : Chem*, 2008.
- [117] P. Fedtke. Hydrogen sensor based on optical and electrical switching. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2004.
- [118] C. Wang, A. Mandelis, and K.P. Au-Keong. Physical mechanism of reflectance inversion in hydrogen gas sensor with pd/pvdf structures. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2001.
- [119] A. Yarai and T. Nakanishi. Optical fiber hydrogen sensor based on photothermal reflectance detection technique. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2010.
- [120] R.C. Hughes and W.K. Schubert. Thin films of pd/ni alloys for detection of high hydrogen concentrations. *J. Appl. Phys*, 1992.
- [121] R.C. Hughes, W.K. Schubert, and R.J. Buss. Solid-state hydrogen sensors using palladium-nickel alloys : effect of alloy composition on sensor response. *J. Electrochem. Soc.*, 1995.
- [122] D. Luna-Moreno, D. Monzón-Hernández, J. Villatoro, and G. Badenes. Optical fiber hydrogen sensor based on core diameter mismatch and annealed pd-au thin films. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2007.
- [123] Z. Zhao, Y. Sevryugina, M.A. Carpenter, D. Welch, and H. Xia. All-optical hydrogensensing materials based on tailored palladium alloy thin films. *Anal. Chem.*, 2004.
- [124] Z. Zhao, M.A. Carpenter, H. Xia, and D. Welch. All-optical hydrogen sensor based on a high alloy content palladium thin film. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2006.

- [125] L. Cui, Y. Chen, and G. Zhang. An optical fiber hydrogen sensor with pd/ag film. *Optoelectron. Lett.*, 2009.
- [126] M.A. Butler. Micromirror optical-fibre hydrogen sensor. *Sens. Actuators B : Chem.*, 1994.
- [127] R.D. Smith II, P. Liu, S.H. Lee, C.E. Tracy, and J.R. Pitts. Low-cost fiber optic hydrogen sensors. *Fuel Chem. Div.*, 2002.
- [128] P. Liu, S. Lee, H.M. Cheong, C.E. Tracy, J.R. Pitts, and R.D. Smith. Stable pd/v2o5 optical h2 sensor. *J. Electrochem. Soc.*, 2002.
- [129] C. Wang, A. Mandelis, and J.A. Garcia. Pd/pvdf thin film hydrogen sensor system based on photopyroelectric purely-thermal-wave interference. *Sens. Actuators B : Chem.*, 1999.
- [130] B. Chadwick, J. Tann, M. Brungs, and M. Gal. A hydrogen sensor based on the optical generation of surface plasmons in a palladium alloy. *Sens. Actuators B : Chem.*, 1994.
- [131] C.C. Chan, W.C. Hsu, C.C. Chang, and C.S. Hsu. Preparation and characterization of gasochromic pt/wo3 hydrogen sensor by using the taguchi design method. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2010.
- [132] T. Watanabe. A fiber-optic hydrogen gas sensor with low propagation loss. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2010.
- [133] S. Sekimoto. A fibre-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium supported tungsten oxide. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2000.
- [134] S. Okazaki, H. Nakagawa, S. Asakura, Y. Tomiuchi, N. Tsuji, H. Murayama, and M. Washiya. Sensing characteristics of an optical fiber sensor for hydrogen leak. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2003.
- [135] R.D. Smith. Interfacial stability of thin film fibre-optic hydrogen sensors. *Proc. 2002 US Hydrogen Program Review*, 2002.
- [136] J.Y. Shim, J.D. Lee, J.M. Jin, H. Cheong, and S. Leeh. Pd-pt alloy as a catalyst in gasochromic thin films for hydrogen sensors. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2009.
- [137] J. Hamagami, Y. Oh, Y. Watanabe, and M. Takata. Preparation and characterization of an optically detectable h2 gas sensor consisting of pd/moo3 thin films. *Actuators B : Chem.*, 1993.
- [138] M. Ando, T. Kobayashi, S. Iijimac, and M. Harutaa. Optical recognition of co and h2 by use of gas-sensitive au-co3o4 composite films. *J. Mater. Chem.*, 1997.
- [139] Y.Imai. Optically readable hydrogen sensor using pd/y double-layered thin films. *Adv. Technol. Mater. Mater. Process.*, 2004.

- [140] J.N. Huiberts, R. Griessen, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, J.P. Dekker, D.G. de Groot, and N.J. Koeman. Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties. *Nature*, 1996.
- [141] K. von Rottkay, M. Rubin, and P.A. Duine. Refractive index changes of pd-coated magnesium lanthanide switchable mirrors upon hydrogen insertion. *J. Appl. Phys.*, 1999.
- [142] M. Slaman. Fiber optic hydrogen detectors containing mg-based metal hydrides. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2007.
- [143] M.A. Butler. Fiber optic sensor for hydrogen concentrations near the explosive limit. *J. Electrochem. Soc.*, 1991.
- [144] X. Bevenot, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, and M. Clement. Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2000.
- [145] F. Farahi, P. Akhavan Leilabady, J.D.C. Jones, and D.A. Jackson. Interferometric fibreoptic hydrogen sensor. *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, 1987.
- [146] M.A. Butler. Optical fibre hydrogen sensor. *Appl. Phys. Lett.*, 1984.
- [147] A. Bearzotti, C. Caliende, E. Verona, and A. D'Amicor. Integrated optic sensor for the detection of h2 concentrations. *Sens. Actuators B : Chem.*, 1992.
- [148] A. Trouillet, E. Marin, and C. Veillas. Fibre gratings for hydrogen sensing. *Meas. Sci. Technol.*, 2006.
- [149] Byeong Ha Lee, Young Ho Kim, Kwan Seob Park, Joo Beom Eom, Myoung Jin Kim, Byung Sup Rho, and Hae Young Choi. Interferometric fiber optic sensors. *J. Opt. Soc. Korea*, 2008.
- [150] E. Maciak and Z. Opilsk. Transition metal oxides covered pd film for optical h2 gas detection. *Thin Solid Films*, 2007.
- [151] C.L. Tien, H.W. Chen, W.F. Liu, S.S. Jyu, S.W. Lin, and Y.S. Lin. Hydrogen sensor based on side-polished fiber bragg gratings coated with thin palladium film. *Thin Solid Films*, 2008.
- [152] K. Schroeder, W. Ecke, and R. Willsch. Optical fiber bragg grating hydrogen sensor based on evanescent-field interaction with palladium thin-film transducer. *Opt. Laser Eng.*, 2009.
- [153] M. Aleixandre, P. Corredera, M.L. Hernanz, and J. Gutierrez-Monreal. Development of fiber optic hydrogen sensors for testing nuclear waste repositories. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2005.
- [154] Y.H. Kim, M.J. Kim, M.S. Park, J.H. Jang, B.H. Lee, and K.T. Kim. Hydrogen sensor based on a palladium-coated long-period fiber grating pair. *J. Opt. Soc. Korea*, 2008.
- [155] S.Maier. *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.

- [156] K. Lin, Y. Lu, J. Chen, R. Zheng, P. Wang, and H. Ming. Surface plasmon resonance hydrogen sensor based on metallic grating with high sensitivity. *Opt Express.*, 2008.
- [157] P. Tobiska, O. Hugon, A. Trouillet, and H. Gagnaire. An integrated optic hydrogen sensor based on spr on palladium. *Sens. Actuators B : Chem.*, 2001.
- [158] J. Homola. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Springer, 2006.
- [159] D.K. Benson, C.E. Tracy, G.S Hishmeh, P.A. Ciszek, and D.P. Haberman. Low-cost, fiber-optic hydrogen gas detector using guided-wave surface-plasmon resonance in chemochromic thin films. *Report NREL/CP-590-25611*, 1998.
- [160] M. Morjan, H. Züchner, and K. Cammann. Contributions to a reliable hydrogensensor based on surface plasmon surface resonance spectroscopy resonance in chemochromic thin films. *Surface Sci.*, 2009.
- [161] Olivier Pluchery and Marie Carrière. *Nanoparticules d'or*. 2011.
- [162] H-T Chen, J-G Chang, S-P Ju, and H-L Chen. First-principle calculations on co oxidation catalyzed by a gold nanoparticle. *Journal of Computational Chemistry*, 2009.
- [163] Marc Lomello-Tafin, Abdel Ait Chaou, Franck Morfin, Valérie Caps, and Jean-Luc Rousset. Preferential oxidation of co in h2 over highly loaded au/zro2 catalysts obtained by direct oxidation of bulk alloy. *Chem Commun*, 2005.
- [164] Sanket K. Desai and Matthew Neurock. First-principles study of the role of solvent in the dissociation of water over a pt-ru alloy. *Physical Review B*, 2003.
- [165] Izabela Dobrosz-Gomez, Ireneusz Kocemba, and Jacek M. Rynkowski. Carbon monoxide oxidation over au/ce1-xzrxo2 catalysts : Effects of moisture content in the reactant gas and catalyst pretreatment. *Catal Letters*, 2009.
- [166] www.icgm.fr.
- [167] Vu Thi M. *Etude des couches minces du système ternaire Te-Ge-Se et fabrication de composants optiques IR, briques de base de micro-capteurs optiques de gaz*. Université de Montpellier 2, Soutenue le 4 novembre 2014.
- [168] Joëlle Surrel. *Optique instrumentale optique de Fourier*. Ellipses, 1998.
- [169] Born M. and Wolf E. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 1999.
- [170] Ward L. *The Optical Constant of Bulk Materials and Films, series on optics and optoelectronics*. Adam Hilger, 1988.
- [171] Raether H., in G. Hass, M.H. Francombe, and R.W. Hoffman's. *Physics of Thin Films, Advances in Research and Development*. Academic Press, 1997.
- [172] Adams M.J. *An introduction to optical waveguide*. John Wiley, 1981.
- [173] Yariv A. Coupled mode theory for guided wave optics. *IEEE*, 1973.

- [174] Soldano L.B. and Pennings E.C.M. Optical multi-mode interference device based on self-imaging : Principles and applications. *IEEE*, 1995.
- [175] B. Vincent. *Conversion de fréquences dans des guides d'ondes fabriqués par implantation ionique dans des structures périodiquement polarisées de LiNbO₃*. Université de Metz, soutenue le 30 octobre 2003.
- [176] Nishihara H., Masamitsu A., and Suhara T. *Optical integrated circuits*. McGraw Hill Professional, 1989.
- [177] Bachmann M., Besse P.A., and Melchior H. General self-imaging properties in nxn multimode interference couplers including phase relations. *Applied Optics*, 1994.
- [178] Kawano K. and Kitoh T. *Introduction to optical waveguide analysis*. John Wiley, 2001.
- [179] Coudray P., Etienne P., and Moreau Y. Integrated optics based on organo-mineral materials. *European material conference*, 1999.
- [180] Krug H., Tiefensee F., Oliveira P. W., and Schmidt H. Organic-inorganic composite materials : optical properties of laser patterned and protected coated waveguides. *S.P.I.E. Sol-gel optics II*, 1992.
- [181] Jabbour J. *Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique-inorganique à base d'un époxy silane : Application à la réalisation de circuits photoniques*. Université de Montpellier 2, Soutenue le 12 juillet 2007.
- [182] Brinker C.J. and Scherer G.W. *Sol-gel science*. Academic Press, 1990.
- [183] Orignac X. and Barbier D. Potential for fabrication of sol-gel derived integrated optical amplifiers. *Proceeding of SPIE 2997*, 1997.
- [184] Takada T., MacKenzie J.D., Yamane M., Kang K., Peyghambarian N., Reeves R.J., Knobbe E.T., and Powell R.C. Preparation and non-linear optical properties of cds quantum dots in na₂o-b₂o₃-sio₂ glasses by the sol-gel technique. *J. Mater.Sci.*, 1996.
- [185] Reed G. T. and Knight A. P. *Silicon Photonics an introduction*. Wiley, 2004.
- [186] Frey B. J., Leviton D. B., and Madison T. J. Temperature-dependent refractive index of silicon and germanium. *NASA Goddard Space Flight Center*, 2010.
- [187] Powell O. Single-mode condition for silicon rib waveguides. *Journal of Lightwave Technology*, 2002.
- [188] Lousteau J., Furniss D., Seddon A. B., Benson T. M., Vukovic A., and Sewell P. The single mode condition for silicon on insulator optical rib waveguides with large cross section. *Journal of Lightwave Technology*, 2004.
- [189] Reed G. T. and Knight A. P. *Design Concepts and Simulation Strategies of Integrated Optical Devices*. Università degli studi di Napoli Federica 2, 2007.

- [190] Wongcharoen T., Somasiri N., Rahman B. M. A., and Grattan K. T. V. Single mode operation of rib waveguides. *OSA*, 2005.
- [191] Soref R. A., Schmidtchen J., and Petermann K. Large single mode rib waveguides in gesi-si and si-on-sio2. *IEEE Journal of quantum electronics*, 1991.
- [192] Pogossian S. P., Vescan L., and Vonsovici A. The single mode condition for semiconductor rib waveguides with large cross section. *Journal of Lightwave Technology*, 1998.
- [193] Rickman A. G., Reed G. T., and Namavar F. Silicon-on-insulator optical rib waveguide loss and mode characteristics. *Journal of Lightwave Technology*, 1994.
- [194] Khan I., Islam Md. A., and Mahmood Z. H. Silicon optical waveguides : State of art. *Journal of Electronics and Informatics*, 2013.
- [195] Milosevic M. M., Matavulj P.S., Timotijevic B. D., Reed G. T., and Mashanovich G. Z. Design rules for single-mode and polarization-independent silicon-on-insulator rib waveguides using stress engineering. *Journal of Lightwave Technology*, 2008.
- [196] Mack C. *Fundamental Principles of Optical Lithography : The Science of Microfabrication*. Wiley, 2007.
- [197] Kribich K. *Développement et fabrication par écriture laser de circuits optiques intégrés pour les télécommunications*. Université de Montpellier 2, soutenue le 3 juillet 2002.
- [198] Talbot H. F. Facts relating to optical science. *London, Edinburgh Philosophical Mag., J.Sci.*, 1836.
- [199] Christopher R. Chapman, Michael S. Near-field imaging of atom diffraction gratings : The atomic talbot effect. *Physical Review A*, 1995.
- [200] Bryngdahl O. Image formation using self-imaging techniques. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1973.
- [201] Ulrich R. Image formation by phase coincidences in optical waveguides. *Optics Commun.*, 1975.
- [202] Ulrich R. Light propagation and imaging in planar optical waveguides. *Nouv. Rev. Optique*, 1975.
- [203] J.M. Heaton, R.M. Jenkins, D.R. Wight, J.T. Parker, and J.C.H. Birbeck and K.P. Hilton. *Appl. Phys. Lett.*, 1992.
- [204] J.M. Heaton R.M. Jenkins, R.W.J. Devereux. *Opt. Lett.*, 1992.
- [205] R.I. MacDonald M.R. Paiam. *Electron. Lett.*, 1997.
- [206] C.-W. Tsai S.-L. Tsao, H.-C. Guo. *Opt. Commun.*, 2004.

- [207] Yagi M., Nagai S., Inayoshi H., and Utaka K. *Electron. Lett.*, 2000.
- [208] May-Arrijoja D. A., Bickel N., and Likamwa P. *Opt. Quantum Electron.*, 2006.
- [209] Leuthold J. and Joyner C. H. *J. Lightw. Technol.*, 2001.
- [210] Thapliya R., Kikuchi T., and Nakamura S. *Appl. Opt.*, 2007.
- [211] Jiang X. Q., Li X., Zhou H. F., Yang J. Y., Wang M. H., Wu Y. Y., and Ishikawa S. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2005.

Publications de l'auteur

- C. Vigreux, M. Vu Thi, R. Escalier, G. Maulion, R. Kribich, A. Pradel, *Channel waveguides based on thermally co-evaporated Te-Ge-Se films for infrared integrated optics*, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 377, 1 October 2013, Pages 205–208.
- Thomas Wood, Judikaël Le Rouzo, François Flory, Raphael K. Kribich, Geoffrey Maulion, Philippe Signoret, Paul Coudray, Thomas Mazingue, *Study of the influence of temperature on the optical response of interferometric detector systems*, Sensors and Actuators A : Physical, Volume 203, 1 December 2013, Pages 37–46.
- C. Vigreux, M. Vu Thi, G. Maulion, R. Kribich, M. Barillot, V. Kirschner, and A. Pradel, *Wide-range transmitting chalcogenide films and development of micro-components for infrared integrated optics applications*, Optical Materials Express Vol. 4, Issue 8, pp. 1617-1631 (2014).
- T. Mazingue, M. Lomello-Tafin, C. Hernandez-Rodriguez, M. Passard, L. Goujon, J.-L. Rousset, F. Morfin, F. Bosselet, G. Maulion, R. Kribich, P. Coudray, B. Rolland, T. Wood, J. Le Rouzo, F. Flory, J.-F. Laithier, *Pellet photonic innovant gas sensor using catalysis and integrated photonics*, Sensors and Actuators B : Chemical, Volume 222, January 2016, Pages 133–140.
- Une publication en cours de rédaction dans vraisemblablement Optics Letter ou Optics Express.

