



HAL
open science

Développement d'une plateforme en optique intégrée en verres de chalcogénure pour des applications capteur pour le moyen infrarouge (OPTIMR)

Aldo Gutierrez

► To cite this version:

Aldo Gutierrez. Développement d'une plateforme en optique intégrée en verres de chalcogénure pour des applications capteur pour le moyen infrarouge (OPTIMR). Optique [physics.optics]. Université de Rennes, 2017. Français. ⟨NNT : 2017REN1S050⟩. ⟨tel-01686222⟩

HAL Id: tel-01686222

<https://theses.hal.science/tel-01686222v1>

Submitted on 17 Jan 2018

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.



HAL Authorization

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Physique

Ecole Doctorale Sciences de la Matière n° 254
Aldo Jorge Gutiérrez Arroyo

Préparée au sein du Laboratoire des Fonctions Optiques pour les
Technologies de l'information (Foton) UMR-CNRS n°6082

**Développement d'une
plateforme en optique
intégrée en verres de
chalcogénure pour
des applications
capteur dans le
moyen-infrarouge.**

**Thèse à soutenir à Lannion le 09 Mai
2017 :**

devant le jury composé de :

Delphine MARRIS-MORINI

Professeur à l'Université Paris Sud / *rapporteur*

Azzedine BOUDRIOUA

Professeur à l'Université Paris XIII / *rapporteur*

Patrice CAMY

Professeur à l'Université de Caen – Basse
Normandie / *examineur*

Virginie NAZABAL

Directrice de recherche CNRS / *examinatrice*

Loïc BODIQU

Maitre de conférences à l'Université de Rennes 1 /
co-directeur de thèse

Joël CHARRIER

Maitre de conférences à l'Université de Rennes 1 /
directeur de thèse

Table des matières

Introduction générale	2
1 Capteur Optique Intégré	1
1.1 Généralités sur les Capteurs	3
1.2 Capteurs optiques	3
1.2.1 Méthodes réfractométriques	4
1.2.1.1 Ellipsométrie et polarimétrie	5
1.2.1.2 Interférences	6
1.2.1.3 Onde évanescente	7
1.2.2 Méthodes spectroscopiques	9
1.2.2.1 Luminescence	9
1.2.2.2 Diffusion Raman	11
1.2.2.3 Absorption	12
1.2.3 Résonance et exaltation du paramètre physique	18
1.2.3.1 Structures résonantes	18
1.2.3.2 Phénomènes basés sur la Plasmonique	20
1.2.4 Conclusion	24
1.3 Capteurs en optique intégrée pour le Moyen Infrarouge	24
1.3.1 Sources lumineuses émettant dans le MIR	24
1.3.2 Photodétecteurs pour le MIR	27
1.3.3 Développement de plateformes en optique intégrée pour le MIR	29
1.3.3.1 Matériaux et structures guidantes performants dans le MIR	31
1.3.3.2 Transducteurs en optique intégrée	39
1.4 Conclusion	46
2 Conditions expérimentales et moyen de caractérisation pour le MIR	47
2.1 Introduction	49
2.2 Réalisation de la plateforme en optique intégrée à base de verres de chalcogénure	49
2.2.1 Couches minces en verres de chalcogénure	49
2.2.1.1 Définition des verres de chalcogénure	50
2.2.1.2 Système vitreux Ge-Sb-Se	52
2.2.1.3 Synthèse des verres sélénieux	53

2.2.1.4	Dépôt de couches minces Ge-Sb-Se	55
2.2.1.5	Indice de réfraction des verres Ge-Sb-Se dans le MIR	58
2.2.1.6	Absorption des verres Ge-Sb-Se	59
2.2.2	Fabrication des guides de type ridge	60
2.2.2.1	Photolithographie	61
2.2.2.2	Gravure Réactive Ionique (RIE)	62
2.3	Banc de couplage pour le MIR	66
2.3.1	Éléments du banc de couplage pour le MIR	67
2.3.1.1	Laser à cascade quantique (QCL)	67
2.3.1.2	Objectifs pour le MIR	67
2.3.1.3	Fibre optique en chalcogénure	67
2.3.1.4	Photodétecteurs pour le MIR	68
2.3.1.5	Caméra d'imagerie thermographique	69
2.3.2	Montage du banc d'injection pour le MIR et étalonnage	70
2.3.2.1	Caractérisation de la source lumineuse (QCL) pour le MIR	71
2.3.2.2	Caractérisation du photodétecteur (Caméra thermographique) pour le MIR	74
2.4	Conclusion	75
3	Optimisation du transducteur intégré pour la détection de molécules dans le MIR	77
	PRÉAMBULE : Étude spectrale de molécules absorbantes dans le MIR	79
3.1	Introduction	88
3.2	Méthode de l'Indice Effectif	88
3.3	Facteur de champ évanescent	101
3.4	Optimisation des dimensions du transducteur	102
3.5	Étude des caractéristiques du transducteur intégré	106
3.5.1	Sensibilité	106
3.5.2	Seuil de détection	109
3.6	Application à la détection de molécules cibles dans le MIR	110
3.6.1	Détection dans un milieu non-absorbant	110
3.6.1.1	Milieus gazeux	110
3.6.1.2	Milieus liquides	114
3.6.2	Détection dans un milieu absorbant	116
3.7	Conclusion	120
4	Caractérisation optique de la plateforme intégrée en verres de chalcogénure dans le MIR	121
4.1	Introduction	123
4.2	Propagation de la lumière dans les guides ridge en verres de chalcogénure dans le MIR	123

4.3 Étude des pertes optiques de la plateforme intégrée en verres de chalcogénure à 7.7 μm	126
4.4 Test de transduction pour la détection de substances liquides à 7.7 μm . . .	133
4.5 Conclusion	140
Conclusion	143
Bibliographie	149

Liste des figures

1.1	Schéma général d'un transducteur	3
1.2	Exemples de capteurs optiques.	4
1.3	Schéma de la réfraction de la lumière à l'interface entre deux milieux	4
1.4	Schéma du principe de l'ellipsométrie	5
1.5	Schéma général du principe de transduction par ellipsométrie	5
1.6	Schéma de l'expérience des fentes de Young	6
1.7	Schéma et réponse d'un interféromètre de Mach-Zehnder faisant office de transducteur optique	7
1.8	Schéma de détection par onde évanescente	8
1.9	Exemple des détections par onde évanescente	8
1.10	Diagramme basique d'un spectromètre	9
1.11	Schéma des niveaux d'énergie et du spectre des différents types de luminescence	10
1.12	Spectre de fluorescence pour la détection de gaz dans l'infrarouge	10
1.13	Schéma du principe de la diffusion Raman	11
1.14	Exemples de détection optique par spectroscopie Raman	12
1.15	Schéma de l'absorption d'un photon	13
1.16	Région spectrale du MIR	14
1.17	Exemples des capteurs optiques de gaz dans le MIR.	15
1.18	Diagramme schématique et spectre d'absorption d'une transduction par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	16
1.19	Représentation schématique du principe de l'Atténuation de Réflexion Totale (ATR)	16
1.20	Spektrés d'absorption de différentes substances mesurés par FTIR dont un plateau ATR est le transducteur	17
1.21	Représentation schématique des configurations d'un micro-résonateur	19
1.22	Représentation schématique des méthodes de transduction avec un micro-résonateur	19
1.23	Représentation schématique de la Résonance de Plasmon de Surface	20
1.24	Réponse d'un transducteur basé sur la Résonance de Plasmon de Surface	21
1.25	Schéma du principe de la diffusion Raman exaltée par surface (SERS)	21
1.26	Spectre SERS pour la caractérisation d'agents biologiques	22

1.27 Schéma du principe de la spectroscopie infrarouge exaltée de surface ou SEIRA (Surface Enhanced InfraRed Absorption)	23
1.28 Exemple du spectre infrarouge exalté de surface pour la détection de molécules	23
1.29 Émission spectrale des sources laser fonctionnant dans le MIR.	25
1.30 Schéma représentatif des transitions optiques des diodes laser et des QCL.	25
1.31 Réponse spectrale des détecteurs opérant dans le MIR	28
1.32 Capteur Optique Intégré	29
1.33 Représentation schématique de la gamme de transparence des matériaux utilisés pour l'optique Intégrée dans le MIR	30
1.34 Représentations schématiques de quelques plateformes en optique intégrée.	31
1.35 Exemples d'images obtenues par MEB : (a) Guide ridge à base de silicium sur isolant (SOI) [148]. (b) Guide sur piédestal fait en silicium [138].	32
1.36 Représentations schématiques de la fabrication d'un guide sur piédestal "entièrement" en silicium	33
1.37 Image obtenue par MEB des guides fabriqués en silicium sur saphir (SOS)	34
1.38 Images obtenues par MEB de guides ridge : (a) en germanium [156] et (b) en SiGe [157].	34
1.39 Image obtenue par MEB d'un guide ridge réalisé en nitrure de silicium	35
1.40 Exemples d'images obtenues par MEB des guides en arséniure de gallium (GaAs) pour différentes configurations : (a) Guide ridge [162] et (b) Guide ridge taperisé [6].	36
1.41 Image obtenue par MEB d'une guide plan fait en mercure-cadmium-tellure (MCT)	36
1.42 Exemples d'images obtenues par MEB des guides en verres de chalcogénure pour différentes configurations : (a) Jonction "Y" [163] et (b) Guide ridge [164].	37
1.43 (a) Image obtenue par MEB d'un guide sur piédestal en nitrure de silicium utilisé pour (b) la détection de glucose entre 2.7 et 2.81 μm [7].	39
1.44 (a) Image obtenue par MEB d'un guide ridge en verres de chalcogénure utilisé pour (b) la détection de méthane à 3.3 μm [9].	40
1.45 (a) Image obtenue par MEB d'un guide sur piédestal à base de nitrure de silicium utilisé pour (b) la détection de toluène à 3.3 μm [169].	41
1.46 (a) Image obtenue par MEB d'un guide slot en silicium utilisé pour (b) la détection d'éthanol à 3.3 μm	41
1.47 (a) Image obtenue par MEB d'un microrésonateur en silicium utilisé pour (b) la détection d'éthanol à 5.2 μm	42
1.48 (a) Image obtenue par microscope d'un microrésonateur en verres de chalcogénure utilisé pour (b) la détection d'éthanol à 5.2 μm	42

1.49 (a) Image obtenue par MEB d'un guide ridge en germanium utilisé pour (b) la détection de cocaïne à 5.8 μm	43
1.50 Réponse d'un transducteur intégré fait en mercure-cadmium-tellure en fonction de la concentration d'acétone à 5.8 μm	43
1.51 Résultats de détections de perchlorate d'ammonium à 9.1 μm et d'acétique anhydride à 10.3 μm	44
1.52 Détections effectuées dans le MIR utilisant des transducteurs en optique intégrée	44
2.1 Courbes comparatives du volume en fonction de la température selon l'état vitreux/cristallin	50
2.2 Exemples de photographies de verres de chalcogénure : (a) Séléniure [177]. (b) Tellure [178].	51
2.3 Domaine vitreux dans le système ternaire Ge-Sb-Se représenté par le contour de couleur rouge	52
2.4 Schéma du montage de synthèse des verres GeSbSe	54
2.5 Schéma d'un dispositif de pulvérisation RF Magnetron	57
2.6 (a) Photographie du bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron utilisé par l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. (b) Photographie de la cible de verre de chalcogénure.	57
2.7 (a) Image d'une vue en coupe obtenue par microscopie électronique à balayage d'une couche de Se6 déposée sur un substrat de silicium. (b) Image obtenue par Microscopie à Force Atomique (AFM) d'une couche de Se6. . .	58
2.8 Représentation de l'indice de réfraction des cibles de Se2 et de Se6 en fonction de la longueur d'onde	59
2.9 Spectres d'absorption des cibles de Se2 et de Se6	60
2.10 Représentation schématique d'un guide plan et des guides ridge en ChGs. .	61
2.11 Représentation schématique du principe de la photolithographie	61
2.12 Images obtenues par MEB des sections des guides ridge en verres de chalcogénure réalisés pour la mise au point du procédé de gravure RIE-ICP. . . .	63
2.13 Évolution de la vitesse et sélectivité de la gravure en fonction de la puissance ICP (P_{ICP}) appliquée	65
2.14 Images obtenues par MEB des sections des guides ridge en verres de chalcogénure fabriqués sous des paramètres optimaux de gravure RIE -ICP	65
2.15 Images obtenues au microscope optique des différentes configurations des guides ridge en verres de chalcogénure réalisés au sein du laboratoire FOTON	66
2.16 Spectre de transmission des objectives ZnSe dans le MIR	67
2.17 Atténuation des fibres optiques à base de AsSe en fonction de la longueur d'onde	68
2.18 Spectre d'absorption du rayonnement électromagnétique de la thermopile Ophir 7Z02621 en fonction de la longueur d'onde.	69

2.19 Réponse spectrale du photodétecteur MCT Horiba DSS-MCT14 020L	69
2.20 Surface active de détection de la caméra thermographique Optris PI400 . . .	70
2.21 Représentation schématique de la configuration expérimentale du banc de couplage dans le MIR.	71
2.22 Configuration expérimentale pour la caractérisation de la puissance optique de sortie du QCL en fonction du courant injecté à la puce.	72
2.23 Évolution de la puissance optique de sortie du QCL en fonction du courant injecté à la puce pour différentes valeurs de température	72
2.24 Configuration expérimentale pour la caractérisation spectrale du QCL en fonction de la température interne de la puce	73
2.25 Caractérisation spectrale du QCL en fonction de la température interne de la puce	73
2.26 Traitement par le logiciel Matlab de l'intensité imagée.	74
2.27 Évolution de la puissance calculée P_{cam} en fonction du courant noté I_{QCL} appliqué au QCL.	75
3.1 Spectre d'absorption du dioxyde de carbone (CO_2) dans le MIR	80
3.2 Spectre d'absorption du méthane (CH_4) dans le MIR	81
3.3 Spectre d'absorption du protoxyde d'azote (N_2O) dans le MIR	82
3.4 Section efficace d'absorption et spectre d'absorption de l'isopropanol (C_3H_8O) dans le MIR	83
3.5 Section efficace d'absorption et spectre d'absorption de l'acide acétique ($C_2H_4O_2$) dans le MIR	85
3.6 Spectre d'absorption de l'eau (H_2O) dans le MIR	86
3.7 Spectre d'absorption du toluène et spectre de transmission du diuron en fonction de la longueur d'onde	86
3.8 Schéma de la détection par onde évanescente en utilisant un guide ridge comme transducteur	88
3.9 Représentation géométrique d'un mode guidé suivant la direction z d'un guide d'onde plan	89
3.10 Représentation schématique des polarisations TM et TE	91
3.11 Représentation schématique de la géométrie d'un guide ridge pour le calcul de la méthode de l'indice effectif	94
3.12 Schéma des structures planaires utilisées successivement pour calculer l'indice effectif n_{eff} du guide ridge	95
3.13 Structure schématique du guide ridge à base de chalcogénure.	95
3.14 Représentation de l'indice effectif du mode fondamental pour la polarisation TM en fonction des dimensions du guide ridge.	96
3.15 Exemple des profils d'intensité des modes (a) fondamental et d'ordre supérieur en polarisation TM et TE propagés dans un guide ridge	97
3.16 Différences entre les indices effectifs calculés par le code <i>Matlab</i> et <i>OlympIOs</i>	97

3.17 Un exemple du procédé du calcul des limites de propagation monomodale et multimodale	98
3.18 Zone de propagation monomodale en fonction des tailles d'un guide ridge pour les polarisations TE et TM	99
3.19 Profil d'intensité du mode fondamental propagé TM calculé sur Matlab et Fimmwave	100
3.20 Profil d'intensité du mode fondamental en Y pour $w=0 \mu\text{m}$	100
3.21 Représentation schématique de la distance de pénétration dp	101
3.22 Profil d'intensité du mode TM ₀₀ propagé pour la polarisation TM et à $\lambda=7.7\mu\text{m}$ pour des guides ridges avec des indices de réfraction différents	102
3.23 Évolution du facteur de puissance de l'onde évanescente en fonction des dimensions géométriques de la couche guidante pour la propagation monomodale pour la détection des gaz dans le MIR pour les polarisations (a) TM et (b) TE	103
3.24 Comparaison entre le profil d'intensité du mode fondamental TM et TE . .	104
3.25 Géométrie d'un guide rib et l'évolution du facteur de champ évanescent en fonction de l'épaisseur h_{rib} calculée pour un guide rib	105
3.26 Profil d'intensité du mode propagé TM dans un guide rib et ridge	105
3.27 Sensibilité du capteur intégré à onde évanescente en fonction de la longueur du guide pour la détection des gaz ou liquides à $7.7 \mu\text{m}$	107
3.28 Évolution de la longueur optimale du guide en fonction des pertes de propagation	107
3.29 Schéma du transducteur en configuration spirale	108
3.30 Pertes radiatives à 90° en fonction du rayon de courbure d'un guide et profile du mode propagé dans la courbe du guide	108
3.31 Spectre d'absorption du méthane (CH_4), du dioxyde de carbone (CO_2) et du protoxyde d'azote (N_2O) dans le MIR	111
3.32 Évolution du facteur de puissance de l'onde évanescente en fonction des dimensions géométriques de la couche guidante pour la propagation monomodale et pour la détection de gaz dans le MIR	112
3.33 Évolution de la concentration minimale des gaz détectés dans le MIR en fonction de l'absorption molaire	113
3.34 Spectre d'absorption du cyclohexane dans le MIR	115
3.35 Spectre d'absorption de l'eau et du toluène dans le MIR et l'évolution de η en fonction des dimensions géométriques d'un guide ridge monomode pour la détection des molécules dissoutes dans l'eau à $6.68 \mu\text{m}$	116
3.36 Décroissance de la puissance optique causée par l'absorption de l'eau dans le MIR en fonction de la longueur du guide ridge	117
3.37 Spectre d'absorption du PIB dans le MIR et l'absorption du PIB en fonction de l'épaisseur de la couche à $7.7 \mu\text{m}$	118

3.38	Schéma du principe de fonctionnalisation du guide ridge pour la détection des polluants dans les milieux aqueux et l'évolution de η en fonction des dimensions géométriques d'un guide ridge monomode pour la détection des molécules diffusées dans le PIB à 6.68 μm	119
4.1	Couplage du faisceau émis par le QCL dans une fibre optique microstructurée en verres de chalcogénure	123
4.2	Photographies des conditions expérimentales pour le couplage de la lumière entre la fibre optique et la plateforme intégrée à 7.7 μm	124
4.3	Images prises par la caméra MIR lors du couplage à la sortie du guide ridge à 7.7 μm : (a) Franges d'interférences	125
4.4	Affichage du mode propagé à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$ dans les guides d'onde en verres de chalcogénure en configuration spirale, guide "S" et (c) jonction "Y"	126
4.5	Test de répétabilité du couplage de la lumière à l'entrée du guide intégré à 7.7 μm	127
4.6	Évolution de la puissance de sortie P_{out} mesurée en fonction de la longueur L des guides ridge en ChGs pour trois largeurs différentes à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$	128
4.7	Évolution des pertes par diffusion en fonction de la rugosité de surface des guides à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$	130
4.8	(a) Évolution du coefficient imaginaire de l'indice de réfraction complexe du fluoro-polymère en fonction de la longueur d'onde. (b) Représentation schématique de la partie du facteur de champ évanescent dans la couche de fluoro-polymère	131
4.9	Évolution des pertes par absorption à 7.7 μm en fonction de l'épaisseur de la couche du fluoro-polymère	132
4.10	Représentation schématique du guide ridge utilisé pour la mesure de détection	133
4.11	Évolution de la section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde du (a) cyclohexane, (b) de l'acide acétique et (c) de l'isopropanol	134
4.12	Photographie lors du dépôt d'une micro-goutte de solution sur l'échantillon.	135
4.13	Test de répétabilité : évolution de la puissance mesurée à la sortie du capteur intégré en fonction du temps lors du dépôt d'une goutte de cyclohexane pur à la surface du guide.	136
4.14	Test de réversibilité pour la détection de solution d'isopropanol dissous dans le cyclohexane pour obtenir une concentration volumique égale à 2 %v/v à 7.7 μm	137
4.15	Images prises par la caméra MIR du mode propagé lors de la détection de l'isopropanol pour différentes concentrations.	137
4.16	Réponse du capteur optique intégré en fonction des différentes concentrations de l'isopropanol et l'acide acétique à 7.7 μm	138

4.17 Évolution de la réponse du capteur optique intégré en fonction des concentrations de l'isopropanol et l'acide acétique en mol/L à 7.7 μm 138

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des matériaux pour la fabrication de dispositifs en optique intégrée dans le MIR	30
1.2	Plateformes en optique intégrée pour le MIR	38
1.3	Détections effectuées dans le MIR en utilisant des transducteurs optique intégrée	45
2.1	Compositions théoriques des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$	53
2.2	Concentrations de Se-H en ppm des verres $(\text{GeSe}_2)_{60}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{40}$ avec et sans purification du Se de grande pureté (5N)	54
2.3	Indice de réfraction des cibles et des couches de Se2 et de Se6 à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$.	59
2.4	Évolution des vitesse de gravure des couches en chalcogénure et de la résine, en fonction de la puissance ICP appliquée	64
3.1	Distance de pénétration d_p et facteur de champ évanescent η des guides ridge avec différents indices de réfraction	102
3.2	Facteur de champ évanescent calculé sur Matlab et sur Fimmwave	113
3.3	Limite de détection du capteur intégré en verres de chalcogénure pour la mesure de gaz dans le MIR	114
3.4	Limite de détection du capteur intégré en verres de chalcogénure pour la mesure des liquides dissous dans un solvant optiquement non-absorbant dans le MIR	115
3.5	Comparaison du seuil de détection des liquides dissous dans une matrice absorbante et non-absorbant dans le MIR en utilisant un guide ridge et un guide ridge optimisé par fonctionnalisation de surface	119
4.1	Pertes d'absorption en fonction de l'épaisseur de la couche de fluoro-polymère à $7.7 \mu\text{m}$	132
4.2	Concentrations minimales des substances détectées dans le MIR en utilisant des transducteurs en optique intégrée	139

Introduction

Le Moyen Infrarouge (MIR) est la région spectrale comprise entre 2 et 20 μm . Cette gamme de longueurs d'onde présente un fort intérêt scientifique et technologique en raison de la présence de deux fenêtres de transmission atmosphérique (3-5 μm et 8-13 μm) et des bandes d'absorption de nombreuses substances en phase gazeuse, et en phase liquide rendant ainsi possible des détections sélectives et quantitatives, effectuées à haute résolution [1, 2].

Le moyen-infrarouge, couvre ainsi les empreintes moléculaires de nombreuses substances polluantes gazeuses, liquides et solides impliquées dans des problématiques sociétales et industrielles aussi diverses que les gaz à effet de serre, les polluants des sites et des sols pollués, les produits pétroliers, les produits pharmaceutiques voire même des tissus biologiques. . . . Par ailleurs, la distribution des polluants dans l'eau saline ou douce, les sols, les nappes phréatiques et des dépôts sont quasiment analogues. Sept familles de polluants ont été identifiées dans les eaux, les sols ou dans les nappes des sites pollués. Les familles d'hydrocarbures sont impliquées dans 65 % de l'ensemble des pollutions des sols ou des nappes (Hydrocarbures 33 %, Hydrocarbures aromatiques (HAP) 13 %, Hydrocarbures chlorés 19 %). Quant aux cyanures, aux BTEX (somme de Benzène, Toluène, Ethylbenzène et xylène) et autres contaminants (Ammonium, Chlorures, Pesticides, Solvants non halogénés, Sulfates), ils représentent chacun moins de 7 % des pollutions des sols ou des nappes des sites pollués [3]

Les disponibilités récentes de plateformes optiques présentant de faibles pertes de propagation et de sources émettant dans le MIR, ont été la clé du développement d'études destinées à la réalisation de capteurs optiques fonctionnant dans la gamme spectrale du MIR [4]. Les capteurs en optique intégrée sont devenus une excellente alternative pour la détection in situ car ils présentent certains avantages sur les autres types de capteurs, tels que l'intégration des éléments dans un appareil de dimensions très compactes, l'immunité au bruit électromagnétique et la potentialité de détection en milieux liquides ou gazeux [5, 6]. Ils sont actuellement utilisés dans divers domaines sociétaux tels que la santé [7], la défense [8] et l'environnement [9].

Parmi les différentes technologies performantes dans le MIR (silicium, germanium, arséniure de gallium, nitrure de silicium, etc.), les verres de chalcogénure (considérés comme des semi-conducteurs amorphes contenant principalement du sélénium, du tellure ou du soufre) sont des matériaux prometteurs pour la photonique notamment grâce

à leurs caractéristiques intrinsèques de transparence dans le MIR, leurs propriétés non linéaires, leur potentialité d'être dopés par des ions terres rares et l'accordabilité de leur indice de réfraction en fonction de la composition. Ces propriétés peuvent être optimisées pour la fabrication de capteurs optiques [10].

C'est dans ce contexte que deux laboratoires de l'Université de Rennes 1, l'un en chimie avec l'ISCR- équipe Verres et Céramiques et l'autre en optique avec le laboratoire FOTON, dans des champs disciplinaires complémentaires, collaborent ensemble pour développer des capteurs miniaturisés pour le MIR. Concernant les aspects environnementaux, l'IFREMER (Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer) et le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) sont également fortement impliqués. Ce consortium doit permettre le développement d'un outil analytique visant la détection sensible de molécules dans un milieu aqueux par un capteur à onde évanescente et de réaliser des essais de mesures résolues spatialement et temporellement dans des conditions environnementales. L'expertise complémentaire de l'ensemble des laboratoires impliqués permet de tirer profit et d'acquérir des compétences communes dans plusieurs domaines pertinents pour le développement d'un tel capteur tels que : (i) la synthèse de verres et couches minces de chalcogénures transparents dans le moyenne IR , (ii) la conception de structures guidantes à base de chalcogénure pour des applications de détection, (iii) la fabrication de micro-capteur et des tests de détection, (iv) l'intégration de capteur à base de chalcogénure pour des mesures environnementales en laboratoire et sur sites en milieux gazeux ou liquides.

Ainsi, les travaux de cette thèse ont été entrepris comme une première brique pour développer le transducteur optique avec comme objectif à moyen terme la détection de polluants dans l'eau à $7.7 \mu\text{m}$. Il est cependant à noter que les études réalisées sur les polluants ciblés pourront être transposées par la suite à toute autre molécule polluante ayant une signature vibrationnelle à d'autres longueurs d'onde dans le MIR détectable par les capteurs développés. La spectroscopie MIR peut donc jouer un rôle réellement déterminant dans cette action grâce au développement de capteurs optiques MIR permettant une surveillance des agents de pollution et de la microbiologie associée ainsi que le suivi de la (dé)contamination des eaux en temps réel.

L'objectif de ce projet de thèse est d'exploiter la transparence des verres de chalcogénure, afin de fabriquer un capteur spectroscopique à onde évanescente performant dans le MIR et en visant des détections dans des milieux liquides. Le but est également de présenter un transducteur en optique intégrée, qui, d'une part, puisse être considéré comme une alternative aux capteurs volumineux et d'une autre part, qui soit capable d'atteindre des faibles limites de détection. Ces travaux doctoraux représentent, par ailleurs, un nouvel axe de recherche pour le MIR au sein du laboratoire Foton.

Ainsi, ce manuscrit de thèse est composé de 4 chapitres qui détaillent les différentes étapes de ce travail.

Le premier chapitre est consacré à l'étude non-exhaustive des diverses techniques de détection optique. Le classement proposé, présente des méthodes de transduction réfractométriques et spectroscopiques. Ensuite, les phénomènes physiques permettant d'exalter la détection optique sont également décrits. Dans le cadre des techniques spectroscopiques, la pertinence de la gamme de longueurs d'onde associée au MIR pour développer des applications capteurs dans cette gamme spectrale est introduite. Les différents matériaux adaptés à la fabrication de plateformes optiques dans le MIR sont ensuite présentés. Ce chapitre 1, présente finalement l'état de l'art des transducteurs intégrés, qui ont permis des démonstrations de détection de molécules absorbantes dans le MIR.

Le chapitre 2 présente les étapes de fabrication de la plateforme intégrée en verres de chalcogénure, qui fera office de transducteur optique. Le dépôt des structures planaires en verres de chalcogénure par pulvérisation cathodique RF Magnétron, réalisé au sein de l'Institut de Sciences Chimiques de Rennes est tout d'abord décrit. Par la suite, la mise au point du procédé technologique pour la fabrication des guides de type ruban est présentée. Cette partie vise notamment à détailler le processus de photolithographie et de gravure RIE-ICP avec un plasma de CHF₃ développé en parallèle à ces travaux de thèse. Enfin, la mise en place et l'étalonnage du nouveau banc de caractérisation optique pour le MIR, sont présentés à la fin de ce chapitre.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude théorique de la détection optique de molécules par onde évanescente dans MIR, en utilisant un transducteur intégré. Les performances du transducteur sont évalués afin de déterminer la configuration optimale des paramètres opto-géométriques vis-à-vis de la sensibilité et du seuil de détection. Ces simulations permettent ainsi d'augmenter la sensibilité et de réduire les seuils de détection des substances cibles. De plus, une étude de l'absorption de différentes substances dans le MIR est abordée, dans l'objectif de déterminer les molécules adaptées pour une détection à l'aide du transducteur intégré en verres de chalcogénure dans la partie expérimentale notamment en milieu liquide.

Le quatrième chapitre est consacré à la validation expérimentale de la détection de substances liquides dans le MIR. La caractérisation optique de la plateforme intégrée en verres de chalcogénure est d'abord présentée. Ainsi, la propagation guidée et la mesure des pertes de propagation à 7.7 μm est menée. La dernière partie de ce chapitre présente la détection des solutions liquides (l'isopropanol et l'acide acétique dissous dans le cyclohexane) à 7.7 μm .

Chapitre 1

Capteur Optique Intégré

Sommaire

1.1 Généralités sur les Capteurs	3
1.2 Capteurs optiques	3
1.2.1 Méthodes réfractométriques	4
1.2.1.1 Ellipsométrie et polarimétrie	5
1.2.1.2 Interférences	6
1.2.1.3 Onde évanescente	7
1.2.2 Méthodes spectroscopiques	9
1.2.2.1 Luminescence	9
1.2.2.2 Diffusion Raman	11
1.2.2.3 Absorption	12
1.2.3 Résonance et exaltation du paramètre physique	18
1.2.3.1 Structures résonantes	18
1.2.3.2 Phénomènes basés sur la Plasmonique	20
1.2.4 Conclusion	24
1.3 Capteurs en optique intégrée pour le Moyen Infrarouge	24
1.3.1 Sources lumineuses émettant dans le MIR	24
1.3.2 Photodétecteurs pour le MIR	27
1.3.3 Développement de plateformes en optique intégrée pour le MIR . .	29
1.3.3.1 Matériaux et structures guidantes performants dans le MIR	31
1.3.3.2 Transducteurs en optique intégrée	39
1.4 Conclusion	46

1.1 Généralités sur les Capteurs

Les capteurs sont des dispositifs qui convertissent des stimuli externes (variable physique ou chimique) en un signal adéquat à leur traitement, généralement en un signal électrique (figure 1.1).

Les domaines d'application des capteurs sont aussi nombreux que variés, parmi lesquels nous pouvons citer la santé, l'environnement, le contrôle de qualité des aliments, les communications optiques, les applications domestiques ou la défense. La tendance est de fabriquer des capteurs qui présentent des dimensions de plus en plus compactes et des dispositifs portables, permettant d'effectuer une mesure sélective avec une sensibilité élevée et une grande résolution [11]. L'élément actif d'un capteur est le transducteur, qui convertit le mesurande (variable physique) en indication (mesure ou détection).

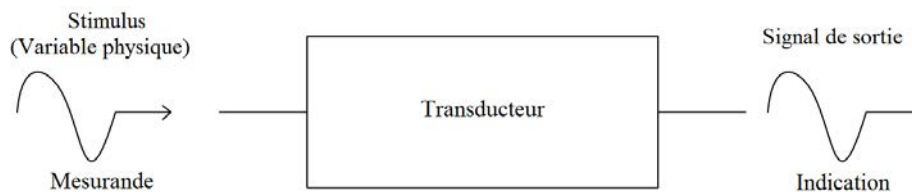


FIGURE 1.1 – Schéma général d'un transducteur.

De nos jours, la croissance mondiale du marché des capteurs est estimée autour de 8-9% concernant toutes les technologies. Les biocapteurs présentent une tendance supérieure à la moyenne d'environ 12.5%.

Selon la nature du phénomène à détecter, il existe des capteurs biologiques, chimiques et physiques. Pratiquement tous les capteurs biologiques sont ciblés sur les transformations biochimiques et sur les effets dépendants des processus de microorganismes. Les capteurs chimiques répondent aux stimuli causés par des transformations ou par des recompositions atomiques de la matière. Les capteurs physiques détectent des changements de l'état de la matière sans que sa structure moléculaire ne soit modifiée.

Parmi la vaste gamme de capteurs physiques, il est possible de citer quelques exemples : électriques, thermiques, magnétiques et optiques. Dans ce travail de thèse, nous ciblerons plus particulièrement les capteurs optiques. Dans la suite du chapitre, diverses techniques de détection optique seront donc présentées.

1.2 Capteurs optiques

Au cours des vingt dernières années, l'industrie optoélectronique et des communications optiques a connu un développement très rapide et qui a facilité l'émergence de dispositifs tels que les scanners de code à barres, les imprimantes laser, les disques compacts et les pointeurs laser dans notre vie quotidienne (figure 1.2a). Cette révolution technologique a été rendue possible en grande partie grâce aux capteurs optiques et à leur

compatibilité avec les instruments électroniques [12].

Quelle que soit la variable physique à détecter ou la complexité du système, tous les capteurs optiques sont composés d'une source lumineuse, d'éléments optiques (lentilles, miroirs, prismes, ...) et de photodétecteurs (figure 1.2b) [13].

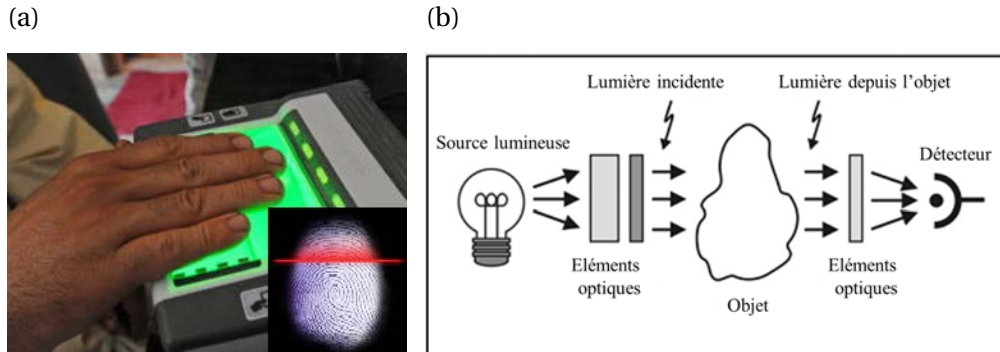


FIGURE 1.2 – (a) Exemple d'un capteur optique dans la vie quotidienne : Scanner d'empreintes digitales. (b) Schéma général d'un capteur optoélectronique [13].

Les diverses techniques de détection optique rapportées récemment dans la littérature opèrent sur une large gamme de paramètres mesurables. Aussi, nous allons présenter dans la suite, une compilation non-exhaustive de ces techniques en classant les transducteurs optiques en deux catégories, suivant les méthodes de détection : l'une réfractométrique et l'autre spectroscopique. La dernière partie de cette section est consacrée aux phénomènes physiques permettant d'exalter la détection optique.

1.2.1 Méthodes réfractométriques

Lorsqu'un faisceau de lumière se propage d'un milieu homogène et transparent dans un autre, la direction de propagation changera en raison des propriétés optiques des milieux (figure 1.3). Ce phénomène est appelé réfraction.

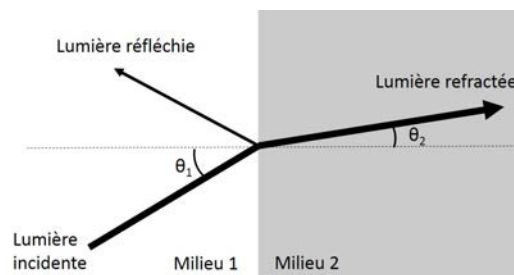


FIGURE 1.3 – Schéma de la réfraction de la lumière à l'interface entre deux milieux.

Le phénomène de réfraction est déterminé par les indices de réfraction des deux milieux, qui représentent le rapport entre la vitesse de la lumière se propageant dans le vide et la vitesse de la lumière dans les milieux considérés. Les techniques réfractométriques sont donc associées à la variation de l'indice de réfraction induite par le mesurande.

Dans ce qui suit, nous allons présenter quelques techniques de détection optique basées sur la réfractométrie.

1.2.1.1 Ellipsométrie et polarimétrie

L'ellipsométrie est une technique réfractométrique qui étudie le caractère vectoriel du champ électromagnétique. Essentiellement, cette technique mesure la variation de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface d'un échantillon. Lorsqu'un faisceau de lumière polarisée atteint une surface, il est réfléchi et voit sa polarisation modifiée. Cette modification dépend des propriétés structurales et optiques du milieu (figure 1.4). L'analyse du changement de polarisation permet de remonter aux propriétés optiques du milieu [14].

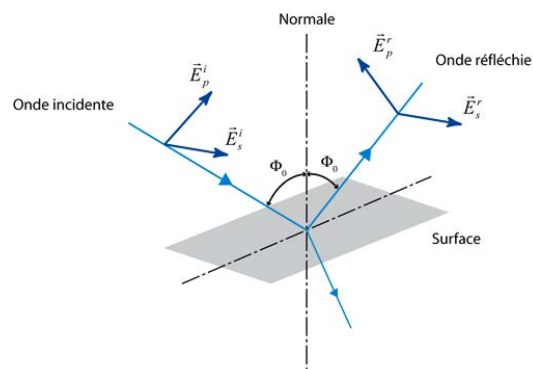


FIGURE 1.4 – Schéma du principe de l'ellipsométrie [15].

L'ellipsométrie est essentiellement utilisée pour déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur d'un matériau lorsqu'il est déposé en couche mince sur un substrat à partir de la mesure de l'état de polarisation [16]. Typiquement l'ellipsométrie permet d'atteindre des limites de détection de 10^{-3} RIU (Refractive Index Unit) et de 0.1 nm, pour la mesure de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'une couche mince respectivement [15, 17, 18].

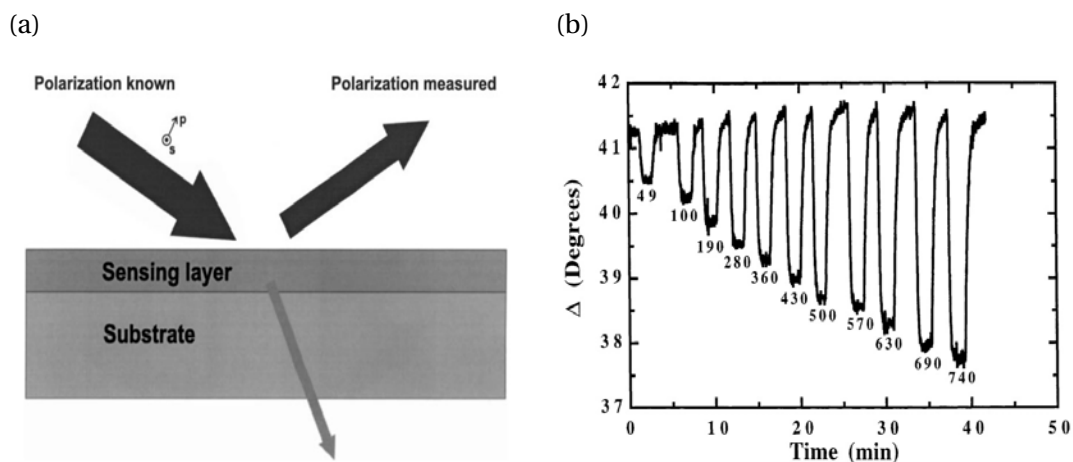


FIGURE 1.5 – (a) Schéma général du principe de transduction par ellipsométrie [17]. (b) Réponse temporelle d'un transducteur ellipsométrique pour la détection de gaz [16].

Cette technique peut également être employée pour la détection de gaz permettant de surveiller les vapeurs de solutions volatiles de l'ordre du ppm. Dans ce cas, le principe est de mesurer la variation de l'indice de réfraction donnée par l'effet de condensation capillaire et de l'absorption de surface, en utilisant une couche d'un matériau poreux [19].

Une autre application des capteurs ellipsométriques, est celle de la détermination de l'expansion thermique en temps réel, à partir de la mesure de l'épaisseur d'une couche étudiée. Des variations de température égales à 0.25 °C qui induisent des expansions thermiques de l'ordre de 295 nm, ont été démontrées pour des couches minces de benzocyclobutène [20].

1.2.1.2 Interférences

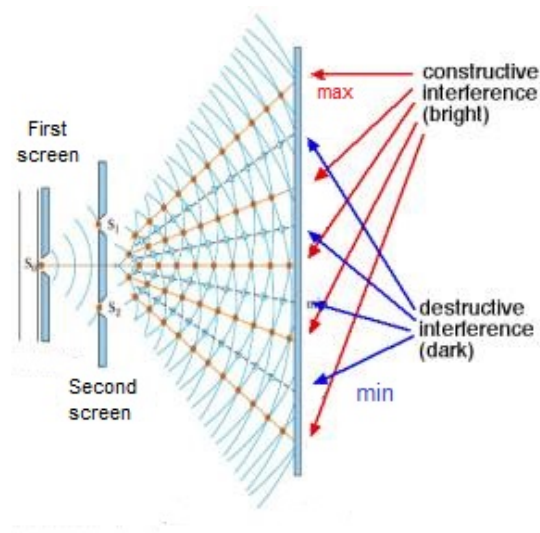


FIGURE 1.6 – Schéma de l'expérience des fentes de Young [21].

Une autre technique de transduction est basée sur la nature ondulatoire de la lumière par le phénomène d'interférence. Cette théorie repose sur l'hypothèse fondamentale suivant laquelle chaque rayonnement monochromatique est associé à une vibration sinusoïdale $E = E_0 \exp [j(\omega t + \phi)] \vec{r}$ parfaitement déterminée, et que l'intensité en un point est proportionnelle au carré de l'amplitude de vibration. De l'expression précédente, ω représente la pulsation angulaire, t le temps et ϕ la phase. Le phénomène d'interférence, représenté sur la figure 1.6, résulte de la superposition en un point de l'espace de deux ondes émises par des sources synchrones et spatialement cohérentes [22].

Ce phénomène d'interférences d'onde est très employé actuellement pour le développement de capteurs à partir de la mesure de la phase. Ainsi, les interféromètres sont actuellement utilisés essentiellement dans l'instrumentation de divers domaines tels que l'astronomie, l'océanographie, la sismologie, la mécanique quantique, la détection biochimique, la détection à distance, la mesure de contrainte ou encore la déformation mécanique [21–23].

Parmi les multiples configurations, l'interféromètre de Mach-Zehnder, schématisé sur la figure 1.7a, est l'un des plus utilisés pour les techniques de détection optique, puisqu'il est hautement sensible en terme d'intensité de phase. Ces interféromètres sont composés d'un élément d'entrée qui divise la lumière entre deux guides différents (appelés bras de référence et de détection), et la différence entre les deux bras constitue le principe de détection. Ainsi, l'un des bras est exposé à un agent cible (typiquement un agent biologique ou chimique), provoquant une variation de l'indice de réfraction du milieu évalué, et apportant la différence de phase du faisceau optique par rapport à celle du faisceau parcourant le bras de référence (bras de l'interféromètre non modifié), comme il est représenté sur la figure 1.7b.

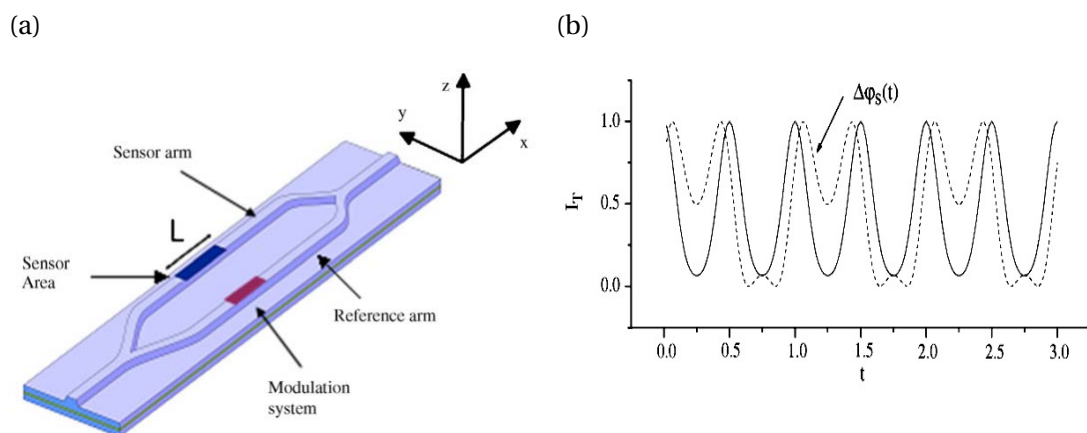


FIGURE 1.7 – (a) Schéma d'un interféromètre de Mach-Zehnder utilisé comme transducteur optique [24]. (b) Réponse d'un interféromètre de Mach Zehnder pour la détection de liquide [24].

En tant que capteur, l'interféromètre de Mach-Zehnder est fréquemment utilisé pour la quantification de l'indice de réfraction. Dans ce cas, la mesure de l'intensité lumineuse permet de remonter à la différence de phase liée à la variation d'indice. Les limites de détection mesurées dans les dernières années varient entre 10^{-6} et 10^{-8} RIU [24–29]. Cependant, l'utilisation de ce type de transducteur a pour inconvénient une sensibilité élevée aux perturbations externes non-contrôlées.

1.2.1.3 Onde évanescente

Cette section présente une méthode de modulation de l'intensité basée sur l'interaction directe du mesurande et de l'onde électromagnétique. Cette modulation est le résultat du phénomène de la réflexion totale interne, dont le principe repose sur le fait que les rayons arrivant sous certaines incidences sont totalement réfléchis à l'interface entre un milieu plus réfringent (n_c) et un milieu moins réfringent ($n_{sup} < n_c$). Néanmoins, la lumière va franchir l'interface et pénétrer plus ou moins profondément dans le milieu d'indice de réfraction inférieur. Cette partie du champ électromagnétique est appelée champ évanescent (figure 1.8) et est caractérisée par une décroissance exponentielle de son am-

plitude. Le principe de fonctionnement des capteurs à champ évanescent est de faire interagir la substance à détecter et cette partie du champ électromagnétique. Il est donc nécessaire que l'onde évanescente pénètre le plus profondément possible dans le milieu pour obtenir une sensibilité suffisante [30].

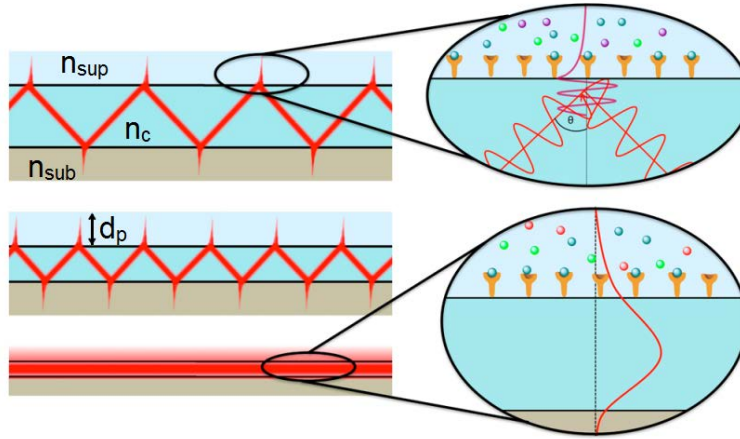


FIGURE 1.8 – Schéma de détection par onde évanescente [30].

Les capteurs optiques à onde évanescente sont réalisés en utilisant des fibres optiques effilées, des plateaux ATR ou des guides d'onde en optique intégrée [31–35]. Notamment, les capteurs bio-chimiques représentent l'application la plus courante utilisant cette méthode de transduction. Ainsi, l'interaction bio-moléculaire est effectuée entre le milieu à détecter (superstrat) et le milieu guidant, ce qui modifie les propriétés de la lumière transmise, notamment sa puissance du fait par exemple des propriétés d'absorption de molécules à détecter. Cette diminution de puissance transmise est associée à la concentration de la molécule à détecter, comme il est représenté sur la figure 1.9a.

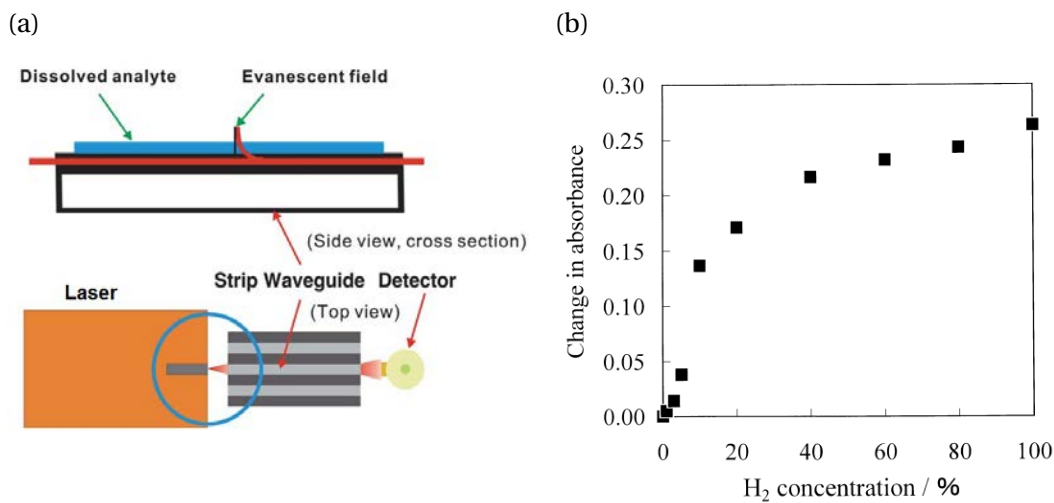


FIGURE 1.9 – (a) Schéma de la configuration expérimentale d'une détection par onde évanescente [34]. (b) Exemple de réponse d'une transduction par onde évanescente en fonction de la concentration d'une substance [35].

L'inconvénient principal de ce type de transduction est la faible interaction entre le champ évanescent et la molécule à détecter. Pour les guides d'onde, cette interaction est proportionnelle à la profondeur de pénétration (d_p) dans le superstrat, présentant des valeurs de quelques centaines de nanomètres. Cette profondeur est reliée aux paramètres opto-géométriques de la fibre optique ou du guide d'onde.

1.2.2 Méthodes spectroscopiques

La spectroscopie est l'étude des rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. Les techniques spectroscopiques permettent de sonder la matière en fonction de la longueur d'onde, pour en déduire des informations sur la structure des molécules qui composent cette matière. Notamment, la spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les vibrations des liaisons des atomes d'une molécule. Un spectre est obtenu en faisant passer un rayonnement infrarouge à travers un échantillon et en déterminant quelle fraction du rayonnement incident est absorbée à une énergie particulière (figure 1.10). L'énergie à laquelle un pic dans le spectre d'absorption apparaît correspond à la fréquence de vibration de la substance testée [36].

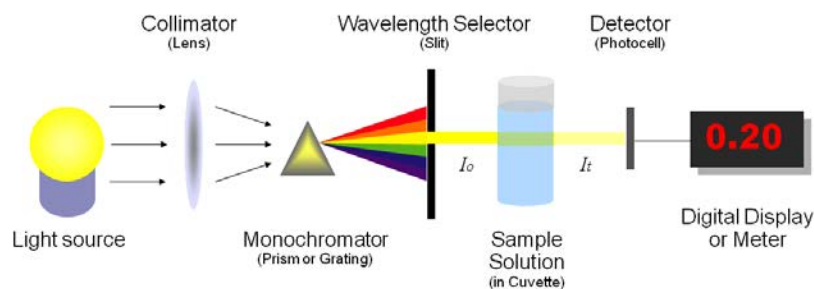


FIGURE 1.10 – Diagramme basique d'un spectromètre [37].

Cette technique est devenue l'une des techniques d'analyse les plus importantes dont disposent les scientifiques actuellement. Un des grands avantages de la spectroscopie infrarouge est que pratiquement toute substance peut être examinée avec une technique d'échantillonnage très sélective quel que soit sa longueur d'onde ou son état physique (liquides, solutions, poudres, sous forme de couches, fibres, gaz et surfaces) [38, 39].

Cette section a donc pour objectif de présenter quelques méthodes spectroscopiques qui sont utilisées pour la détection optique.

1.2.2.1 Luminescence

Le terme de luminescence fait référence à l'émission d'un rayonnement électromagnétique d'origine non thermique. Certaines substances présentent en effet cette propriété de restituer, sous la forme de photons (visible, proche ultraviolet ou infrarouge), une partie de l'énergie qu'elles ont absorbée suite à une excitation qui peut être d'origine

chimique, électrique ou autre. Ces photons se trouvent en excès par rapport à l'émission thermique classiquement associée à la température de la substance [40].

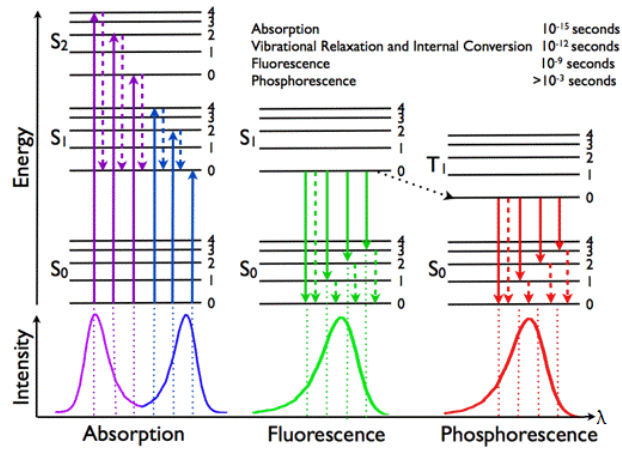


FIGURE 1.11 – Schéma des niveaux d'énergie et du spectre des différents types de luminescence [41].

Le diagramme de Jablonski représente les niveaux d'énergie et les spectres de différents types de luminescence (figure 1.11). Sur cette figure il est d'abord représenté l'effet d'absorption (violet et bleu), suivi des transitions radiatives qui se produisent par émission d'un photon (vert pour la fluorescence et rouge pour la phosphorescence). Les flèches pointillées représentent les transitions non radiatives.

Le processus de luminescence peut être optimisé pour la conception de capteurs optiques. Ces types de capteurs utilisent la détection avec marquage, pour laquelle les molécules cibles sont repérées grâce à une interaction avec les molécules nommées marqueurs. La transduction est réalisée lorsque les molécules fluorescentes absorbent de l'énergie lumineuse à une certaine longueur d'onde, et ensuite la restituent sous forme de lumière fluorescente à une autre longueur d'onde. La détection de la molécule unique est basée sur ce principe [42].

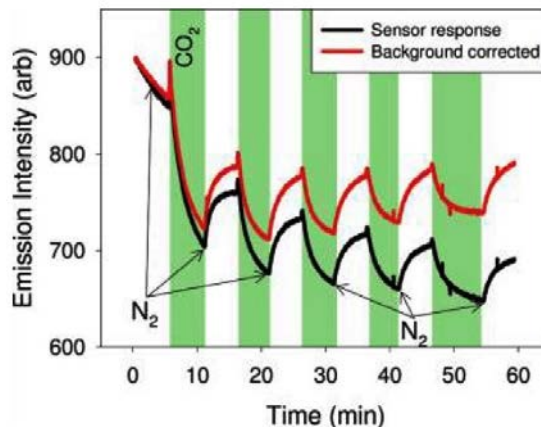


FIGURE 1.12 – Spectre de fluorescence pour la détection de gaz dans l'infrarouge [43].

Des détections par luminescence ont été démontrées à l'aide de fibres optiques ou bien de plateformes intégrées [42–44]. Notamment, pour des applications capteurs de gaz, des travaux récents ont démontré des limites de détection inférieures au ppm [45, 46]. Par contre, le principal facteur limitant de ce type de transducteur est le compromis qui existe entre la faible intensité de lumière émise (typiquement de l'ordre du nW ou μW) et les pertes optiques. Une autre contrainte qui rend difficile la détection, est la fluctuation du signal émis (figure 1.12) [43].

1.2.2.2 Diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique optique basée sur le phénomène de diffusion Raman qui vise l'analyse vibrationnelle de la matière. En considérant une interaction d'un faisceau lumineux avec la matière, différents phénomènes se produisent : une partie du faisceau lumineux est réfléchi, une autre partie est diffusée et enfin une dernière partie est transmise à travers l'échantillon. Au cours de la propagation dans un milieu dense, différents phénomènes apparaissent : la réfraction, l'absorption et la diffusion [47]. Cette diffusion de la lumière se manifeste par la déviation d'une partie du faisceau lumineux dans des directions multiples. Le phénomène de diffusion élastique, nommé diffusion Rayleigh, est caractérisé par le fait que les photons diffusés ont la même énergie que la lumière incidente. Cependant, une petite partie de la lumière diffusée (environ un photon sur 10^6) présente un gain ou une perte d'énergie par rapport à la lumière incidente. C'est le phénomène de diffusion Raman de type Stokes ou Anti-Stokes. Dans une approche classique, ce phénomène de diffusion inélastique s'explique par la création d'un dipôle induit qui oscille à une fréquence différente de celle de la lumière incidente (figure 1.13) [48].

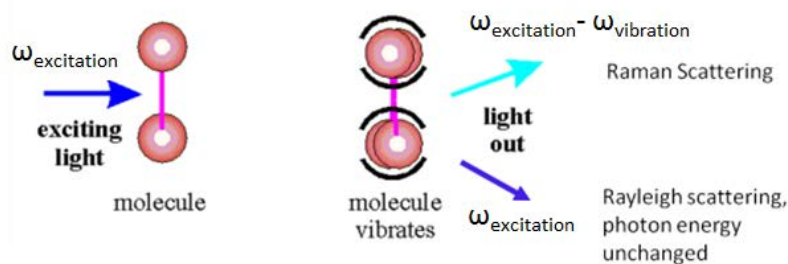


FIGURE 1.13 – Schéma de la diffusion Raman due à l'excitation d'une molécule par un rayon laser [49].

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour identifier et caractériser la nature chimique d'une espèce à partir de l'acquisition d'un spectre de surface (figure 1.14a). Ce spectre présente donc l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé. La position (fréquence du mode de vibration), la largeur et l'intensité d'une raie Raman peuvent être analysées pour les

applications capteurs. Ces types de capteurs sont utilisés pour une grande variété de domaines tels que la surveillance de l'environnement, la chimie alimentaire, les applications biomédicales et l'identification de drogues entre autres [50, 51].

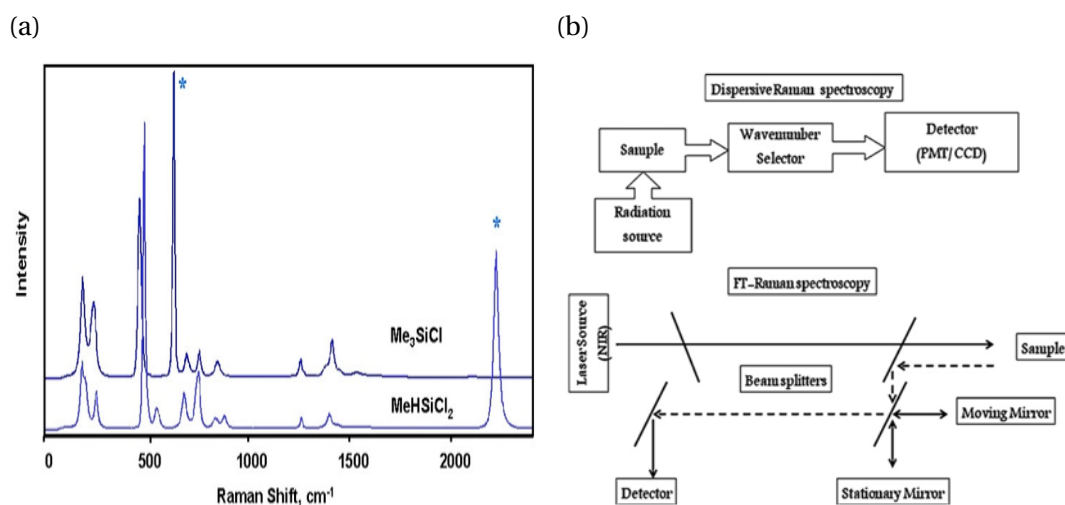


FIGURE 1.14 – (a) Spectres Raman pour l'identification de substances [52]. (b) Configurations expérimentales pour la détection par spectroscopie Raman [49].

Toutefois, certains phénomènes peuvent gêner la détection par spectroscopie Raman, par exemple la fluorescence qui est plus intense que l'effet Raman lorsqu'elle se produit. Cette fluorescence peut être évitée en changeant de longueur d'onde. Des autres phénomènes qui gênent la détection sont l'émission du corps noir (par échauffement de l'échantillon), les réactions photochimiques (décomposition des substances colorées...) et les réactions multiphotoniques [49].

1.2.2.3 Absorption

Le principe de fonctionnement de la spectroscopie comme présenté précédemment, est basé sur l'interaction rayonnement - matière. Par l'action d'un rayonnement incident, une molécule est capable de passer d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau supérieur d'énergie E_2 . On parle de spectroscopie infrarouge lorsque le rayonnement incident a une longueur d'onde de l'ordre du micromètre et que seules les énergies vibrationnelles des molécules sont modifiées. Afin que le rayonnement soit absorbé, une condition nécessaire d'absorption doit être satisfaite, selon l'expression suivante :

$$h\nu_0 = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (1.1)$$

avec ν_0 la fréquence du rayonnement incident, h la constante de Planck, et ΔE la différence entre les deux niveaux d'énergie caractérisés par des nombres quantiques différents.

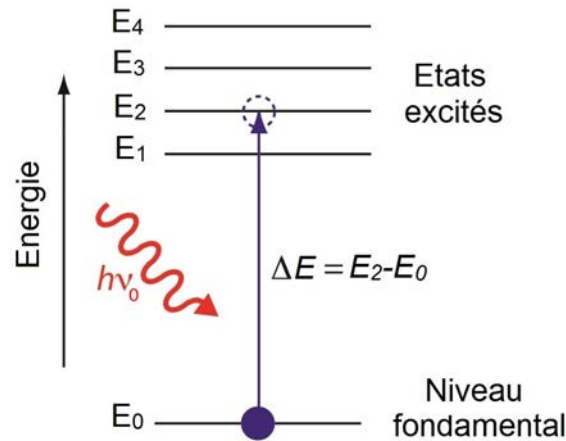


FIGURE 1.15 – Schéma de l'absorption d'un photon.

Il existe différents modes de vibration dus à la géométrie de la molécule. Ils peuvent être classés en deux groupes, d'une part les vibrations de valence ou d'élongation symétriques ou antisymétriques (qui correspondent à une variation de la longueur de la liaison) et d'autre part les modes de déformation correspondant à une variation des angles formés par les liaisons. Les molécules sont alors assimilées à des oscillateurs harmoniques et la fréquence de vibration dépend de la masse des atomes et des forces de liaison. Un mode de vibration donné est donc caractéristique d'un groupe chimique de la molécule. On parle de spectre résolu de vibration-rotation lorsque les raies du spectre mettent en jeu les niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels [53].

Par ailleurs, les matériaux présentent des propriétés d'absorption optique à certaines fréquences, c'est pourquoi le coefficient d'absorption α est une fonction de la longueur d'onde. Les molécules peuvent donc être caractérisées par leurs spectres d'absorption dans l'infrarouge. Plus spécifiquement, la position de la fréquence des transitions de vibration peut fournir des informations sur la composition chimique d'un milieu étudié. Ce principe de fonctionnement est exploité dans le domaine des capteurs chimiques [5].

Dans ce contexte, il est possible d'associer l'intensité du signal optique à la concentration d'une substance analysée à travers la loi de Beer-Lambert qui peut être exprimé selon la expression suivante :

$$P = P_0 \exp(-\alpha L) \quad (1.2)$$

où P et P_0 sont les intensités de lumière à la fin et au début du chemin optique respectivement, L représente la longueur du chemin optique traversant l'échantillon analysé et α est le coefficient d'absorption précédemment décrit. Le mécanisme de détection des capteurs spectroscopiques par absorption consiste donc à mesurer la variation de l'intensité du signal optique en fonction de la concentration d'une espèce chimique dans certaines gammes spectrales.

Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est une propriété physique unique,

c'est pourquoi le spectre est souvent appelé empreinte digitale d'une molécule. Dans le paragraphe suivant, nous allons introduire la définition, l'intérêt d'étude et les applications actuelles de cet intervalle de longueur d'onde, qui est le Moyen Infrarouge.

Moyen Infrarouge (MIR)

Le Moyen Infrarouge (MIR) est la région spectrale comprise entre 2 et 20 μm . Cette gamme de longueur d'onde est connue pour fournir des informations très discriminantes en raison de l'excitation inhérente des transitions vibrationnelles fondamentales qui sont caractéristiques des espèces moléculaires en phase liquide ou gazeuse. En particulier, des molécules organiques ou des composants atmosphériques peuvent être caractérisés par leur spectre (figure 1.16) [2, 54]. Ces caractéristiques offrent un énorme potentiel pour la conception de capteurs.

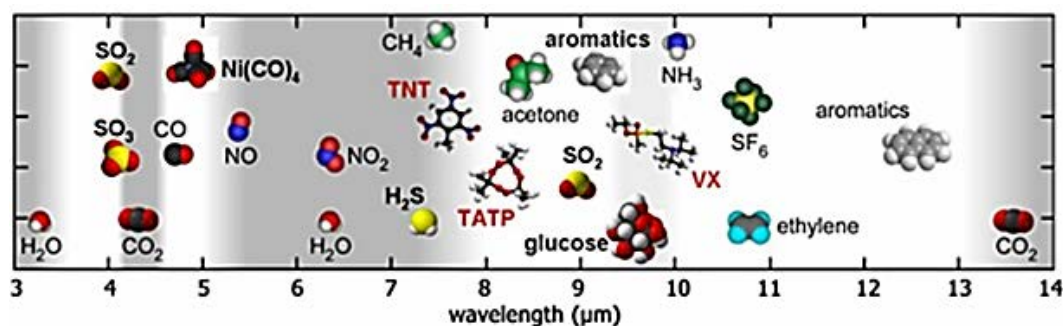


FIGURE 1.16 – Région spectrale du Moyen Infrarouge [55].

L'intérêt d'étude du MIR est également basé sur la présence de deux fenêtres de transmission atmosphérique présentes entre 3-5 μm et 8-13 μm . Ces fenêtres sont importantes pour les applications environnementales [56], de défense (détection d'explosifs) [57] et d'analyse (par exemple l'identification d'œuvres d'art) [58] [4, 59, 60]. En plus, il existe une tendance actuelle dans la recherche pour développer des applications dans le MIR pour différents domaines tels que la santé [61, 62], la chimie alimentaire [63], l'astronomie [64, 65] et aussi l'optique non-linéaire (visant la conception de sources émettant dans cette gamme spectrale) [66–68].

La spectroscopie moyen infrarouge mesure l'absorption du rayonnement dans la gamme de fréquences comprises entre 500 et 4000 cm^{-1} (ou des longueurs d'onde entre 2.5 et 20 μm) [69]. Cette technique a une longue histoire dans la chimie et la physique et elle est devenue indispensable pour la recherche dans le domaine des capteurs optiques au cours des dernières décades. De nombreuses molécules organiques et non-organiques sont caractérisées par leur réponse spectroscopique unique résultant des transitions vibrationnelles excitées dans ce domaine de fréquences, ce qui permet de les identifier par leur spectre pour des applications de détection de substances [70]. Ainsi il est possible de détecter qualitativement la présence de molécules dans le MIR et simultanément l'analyse quantitative est possible parce que l'intensité de l'absorption est proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes [71].

L'une des applications les plus récurrentes en spectroscopie MIR concerne la détection de polluants dans l'air. Dans ce but, différentes configurations à base de fibre optique (figure 1.17a) [72, 73] ou fonctionnant en l'espace libre (figure 1.17b) [74–76] ont démontré des limites de détection de l'ordre du ppm ou encore du ppb.

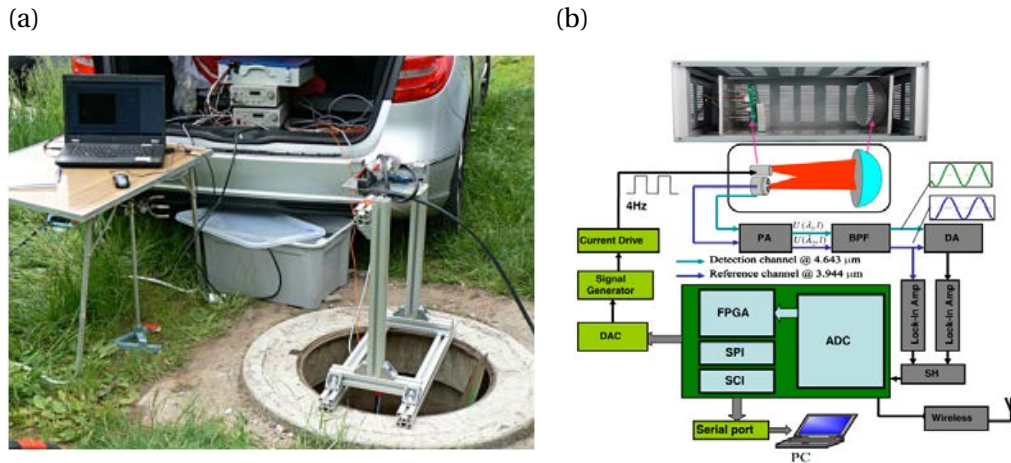


FIGURE 1.17 – (a) Capteur optique en fibre optique pour la détection *in situ* de dioxyde de carbone dans le MIR [72]. (b) Représentation schématique pour l'instrumentation de la mesure du monoxyde de carbone dans le MIR [74].

Un élément crucial de l'instrumentation utilisée pour l'analyse spectroscopique est le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Par la suite, nous allons présenter brièvement cet instrument.

Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectromètres infrarouges ont été disponibles dans le commerce depuis les années 1940. A cette époque, ces instruments étaient basés sur l'utilisation de prismes comme éléments de dispersion. Au milieu des années 1950, ils ont été remplacés par des réseaux de diffraction. Les progrès les plus significatifs en spectroscopie ont résulté de l'introduction du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Comme son nom l'indique, le principe est basé sur une transformée de Fourier. Une source émet un faisceau infrarouge qui traverse un interféromètre de Michelson classique, qui est formé d'une lame séparatrice semi-transparente divisant le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile (figure 1.18a). Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, se déplace à une vitesse constante le long de son axe. Ainsi, un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause du miroir mobile. Ces deux faisceaux se recombinaient alors sur la lame séparatrice. Le faisceau qui sort de l'interféromètre est ensuite réfléchi vers l'échantillon et son intensité est mesurée par un détecteur. Puis, un traitement informatique basé sur la transformée de Fourier convertit le signal en un

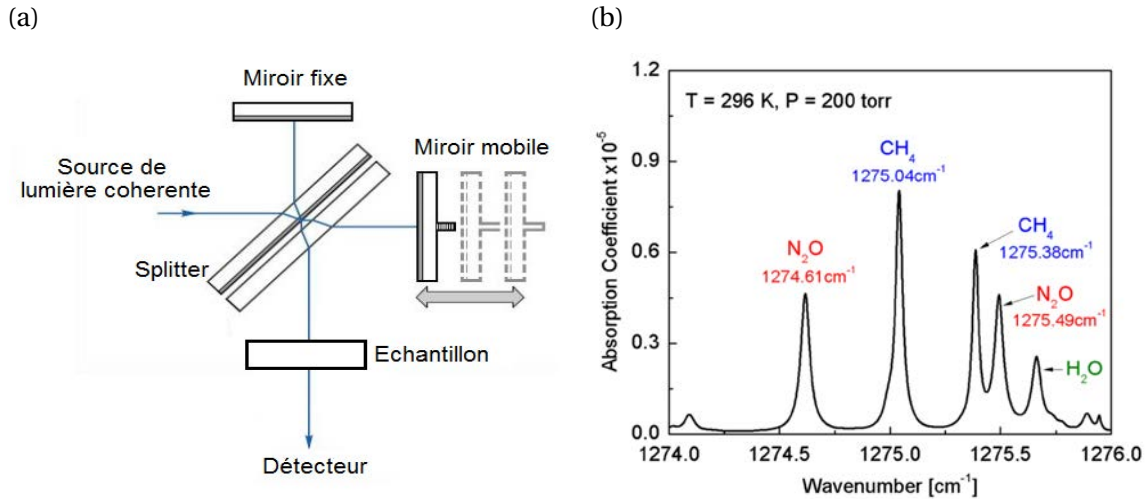


FIGURE 1.18 – (a) Diagramme schématique de l’interféromètre de Michelson configuré pour la spectroscopie FTIR [39]. (b) Spectre d’absorption d’un mélange de gaz mesuré par FTIR [39].

spectre infrarouge [77]. Actuellement la plupart des techniques spectroscopiques incorporent un dispositif FTIR dans leur configuration expérimentale.

Pour l’analyse et l’identification de substances dans le MIR à l’aide du spectromètre FTIR, un des transducteurs les plus utilisés actuellement est le plateau ATR (figure 1.18b). Son principe de fonctionnement et ses applications en tant que capteur optique sont présentés ci-après.

Atténuation de la Réflexion Totale (ATR)

Une autre technique mettant en œuvre la spectroscopie infrarouge est la réflexion totale atténuée ou ATR (Attenuated Total Reflexion). Le principe de l’ATR consiste à propager le rayonnement infrarouge dans un cristal, et à observer les modifications du rayonnement. Pour cela, les parois du cristal (d’indice de réfraction élevé) sont en contact avec l’échantillon analysé (d’indice plus faible). Lorsque le rayonnement arrive à l’interface cristal/échantillon, une partie du signal, appelée onde évanescente, est transmise dans l’échantillon, ce qui donne lieu à des absorptions de l’énergie par les molécules du matériau [78]. Une représentation schématique du principe d’ATR est montrée sur la figure 1.19

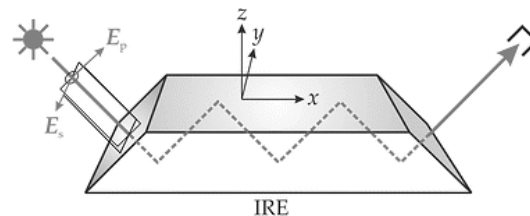


FIGURE 1.19 – Représentation schématique du principe de l’Atténuation de Réflexion Totale (ATR) [78].

Les systèmes ATR utilisent des cristaux de section parallélépipédique ou trapézoïdale dont les dimensions sont autour de quelques cm. Ces systèmes permettent des multi-

réflexions à l'interface cristal - échantillon, dans le but d'augmenter la sensibilité de la mesure [79]. Ils sont particulièrement efficaces pour l'étude de poudres ou de solutions avec lesquelles il est aisé d'obtenir un bon contact sur toute la surface de l'échantillon [80].

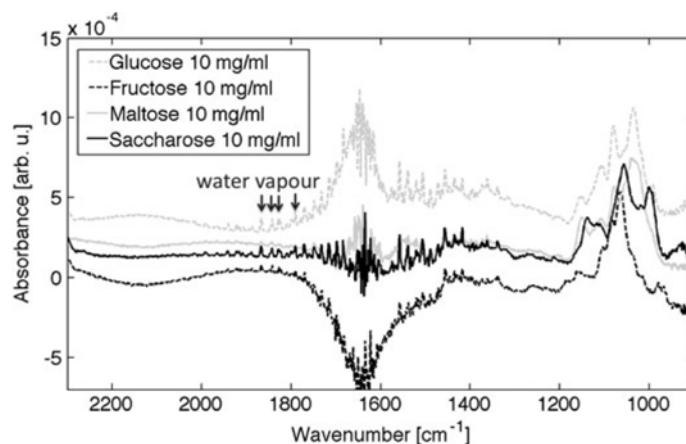


FIGURE 1.20 – Spectres d'absorption de différentes substances mesurés par FTIR avec un plateau ATR qui est le transducteur [81].

Actuellement, plusieurs projets de spectroscopie dans le MIR se basent sur des éléments ATR, dans le domaine de la santé et de la détection du glucose dans le sang. Il est possible de citer un projet [80] qui utilise un laser CO_2 autour de $9.2 \mu\text{m}$ de longueur d'onde, correspondante à la bande d'absorption du glucose. Un autre travail présente la détection de substances dissoutes dans la salive à une longueur d'onde autour de $5.55 \mu\text{m}$ [81]. Ce prototype a atteint une limite de détection de 15 mg/dL (en notant qu'un patient diabétique court le risque d'être inconscient en dessous de 0.3 g/L de glucose dans le sang). Un plateau ATR en Ge-As-Te, a été également utilisé pour la détection de microorganismes (*Escherichia Coli* et *Staphylococcus Aureus*) entre $3.3 \mu\text{m}$ et $12 \mu\text{m}$ [82]. Concernant le domaine de la surveillance de l'environnement, la qualité de l'eau est fréquemment analysée à l'aide des plateaux ATR; des travaux ont ainsi démontré la détection de très faibles concentrations de polluants dans l'eau : 20 ppb de xylène à $13 \mu\text{m}$, 45 ppb de benzène à $14.8 \mu\text{m}$ et 80 ppb de toluène à $14.5 \mu\text{m}$ [83]. Dans le même domaine de recherche, une configuration expérimentale similaire a montré des mesures de 23 ppb de PMCH (perfluoro - methylcyclohexane) à $10.3 \mu\text{m}$ et 79 ppb de PDCH (perfluoro - 1,3 dimethylcy - cyclohexane) à $11 \mu\text{m}$ [84]. Quant au secteur agroalimentaire, certains travaux ont démontré la détection de substances altérantes dans le lait avec un cristal ATR de ZnSe pour la gamme spectrale entre $2.5 \mu\text{m}$ et $10.0 \mu\text{m}$, en atteignant des limites de détection de 0.5 \%w/v (pourcentage masse - volume) [85].

En conclusion, la spectroscopie par transduction à l'aide d'un élément ATR est une technique de haute sensibilité pour les applications dans divers domaines tels que la surveillance de l'environnement [86, 87], l'identification biochimique [88, 89] et la défense [81]. Néanmoins, l'un des inconvénients de cette méthode est d'obtenir un bon contact

entre le cristal et certains objets de formes diverses qui ne présentent généralement pas de surfaces parfaitement planes de la taille du cristal. De plus, la sensibilité est dépendante de la distance de pénétration de l'onde évanescente.

1.2.3 Résonance et exaltation du paramètre physique

La sensibilité des capteurs optiques est directement liée à la distance d'interaction de la lumière transmise avec les molécules cibles. Ceci représente une contrainte pour la miniaturisation des transducteurs. Dans ce contexte, l'une des solutions pour augmenter la distance parcourue par la lumière et pour obtenir des dimensions assez compactes, est d'utiliser une structure résonante.

Une autre solution associée pour l'amélioration de la sensibilité des capteurs optiques, est de tirer profit des phénomènes physiques qui permettent d'exalter la détection optique, notamment les phénomènes basés sur les effets plasmoniques, tels que la résonance des plasmons de surface (SPR), la diffusion Raman exaltée par surface (SERS) et la spectroscopie infrarouge exaltée de surface (SEIRA).

Nous présentons ensuite une brève description des méthodes de détection basées sur l'effet de résonance et sur l'exaltation du paramètre physique.

1.2.3.1 Structures résonantes

Nous nous intéressons particulièrement aux structures résonantes en optique intégrée. Elles sont aussi appelées micro-résonateurs en raison de leurs dimensions micrométriques. Les micro-résonateurs sont des dispositifs qui stockent un signal optique lorsque la condition de résonance est vérifiée par un signal optique d'entrée. Cet effet de résonance permet à la lumière de parcourir une distance importante dans un dispositif assez compact.

La configuration des structures résonantes en optique intégrée est constituée d'une cavité couplée à un guide d'onde, qui sert d'entrée et de sortie pour la lumière d'excitation (figure 1.21a,c). A l'intérieur de la cavité, la lumière est confinée par réflexion totale interne. Le spectre de transmission, déterminé par la puissance optique transmise en fonction de la longueur d'onde, représente la réponse du résonateur (figure 1.21b,d).

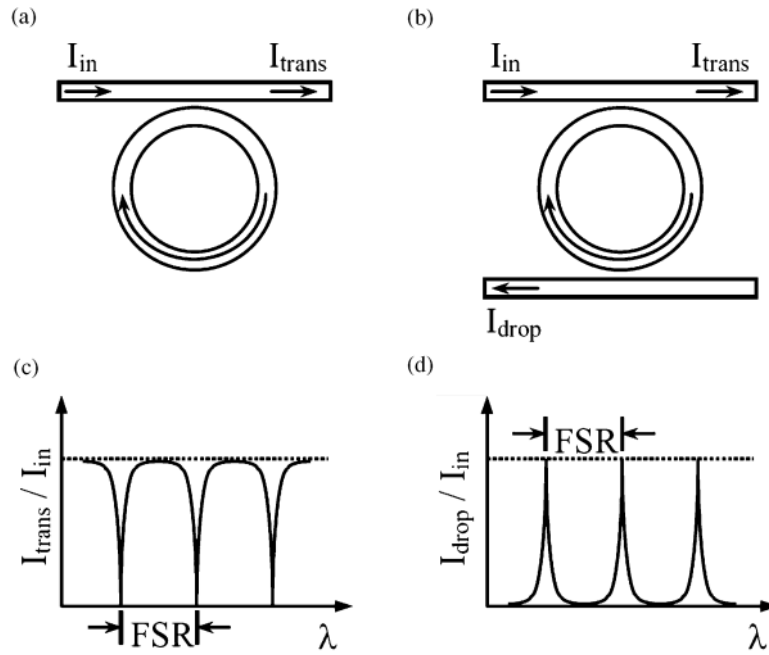


FIGURE 1.21 – Configurations d’un micro-résonateur en optique intégrée : (a) Résonateur de couplage simple et (b) résonateur à double couplage. (c) Spectre de transmission pour le micro-résonateur de couplage simple et (d) pour le micro-résonateur à double couplage [90].

Les capteurs qui utilisent des micro-résonateurs comme transducteurs, sont basés sur l’interaction entre l’onde optique évanescente et les molécules à détecter [70, 90]. Ainsi, la présence de molécules immobilisées ou réparties dans une solution déposée sur la surface du micro-résonateur, modifie la propagation de la lumière. Cette modification est le résultat de la variation de l’indice de réfraction ou de l’absorption des molécules présentes dans le superstrat, permettant alors d’obtenir un décalage spectral du pic de résonance ou l’atténuation de l’intensité lumineuse transmise, respectivement.

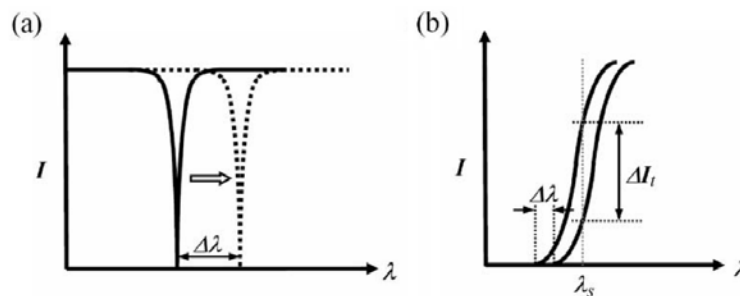


FIGURE 1.22 – Représentation schématique des méthodes de transduction avec un micro-résonateur : (a) Décalage de la longueur d’onde de résonance. (b) Variation de la puissance transmise [91].

La méthode de détection par balayage spectral (figure 1.22a) consiste à suivre l’évolution spectrale d’un pic de résonance pour différentes concentrations de la substance à détecter. Cette technique est limitée par la finesse du micro-résonateur et il est donc possible que la variation de l’indice de réfraction soit tellement faible que le décalage spectral

résultant soit négligeable [92]. Les limites de détection démontrées en utilisant cette méthode sont comprises entre 10^{-5} et 10^{-7} RIU [90, 93–95].

La méthode de détection par variation de la puissance transmise (figure 1.22b) est basée sur l'absorption spectroscopique de la molécule analysée, ce qui implique que la longueur d'onde soit fixe. Cette méthode étudie l'évolution de l'intensité optique en fonction de la concentration de la molécule à détecter. Les limites de détection rapportées récemment sont de l'ordre du ppm [96][97].

1.2.3.2 Phénomènes basés sur la Plasmonique

La plasmonique est un axe de la physique qui est apparu au siècle dernier. Ce nouveau domaine étudie l'effet de confinement d'un champ électromagnétique dans des dimensions égales ou inférieures à la longueur d'onde. Lorsque ce champ électromagnétique interagit avec les électrons de conduction d'une surface métallique, une exaltation du champ proche optique est alors obtenue [98].

Résonance Plasmon de Surface (SPR)

Le plasmon de surface correspond à l'oscillation d'électrons à l'interface entre deux milieux possédant des constantes diélectriques opposées, typiquement, un métal et un diélectrique. Cette oscillation collective des électrons au sein des nanoparticules ou des couches métalliques, est connue sous le nom de résonance plasmon de surface (SPR) [99].

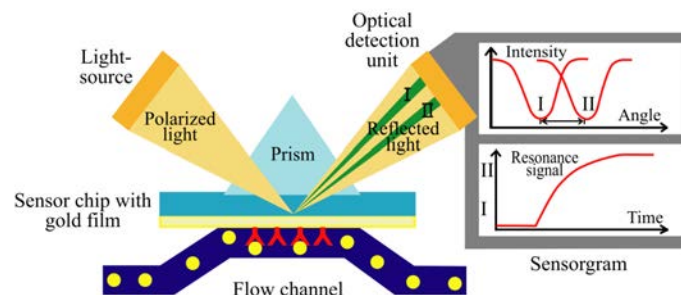


FIGURE 1.23 – Représentation schématique de la Résonance Plasmon de Surface [100].

Le couplage par un prisme de la lumière à l'interface diélectrique-métal, représenté sur la figure 1.23, crée une onde évanescente qui pénètre de quelques centaines de nanomètres dans la couche métallique. Pour un certain angle dit de résonance, la constante de propagation du champ évanescent correspond à celui des plasmons de surface. Les photons sont alors couplés avec les électrons de la bande de conduction du métal. L'angle de résonance correspond ainsi à un minimum d'intensité du faisceau lumineux réfléchi à l'interface (figure 1.24).

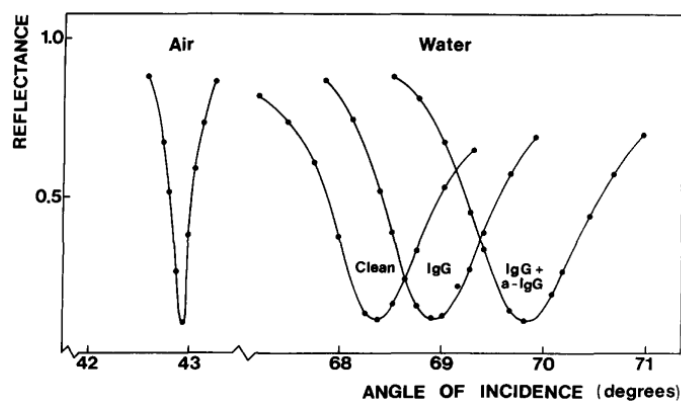


FIGURE 1.24 – Réponse d'un transducteur basé sur la Résonance Plasmon de Surface pour la détection de biomolécules [101].

La variation de l'indice de réfraction du milieu environnant induit un décalage de l'angle de résonance, ce qui est utilisé pour des détections optiques. Dans ce cas, la présence de molécules à la surface est déterminée en faisant varier l'angle d'incidence à une longueur d'onde fixe [102]. Cette technique de détection a été utilisée pour l'identification de solutions chimiques, toutefois sa principale application vise la détection de biomolécules et d'agents pathogènes dans les domaines de la biochimie et de la santé [101, 103]. Dans ce contexte, certains travaux ont rapporté des limites de détection comprises entre 10^{-5} et 10^{-8} RIU [101, 104, 105].

Diffusion Raman exaltée de surface (SERS)

Une autre application de la plasmonique est la diffusion Raman exaltée de surface ou SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). L'effet Raman exalté de surface permet d'obtenir une amplification du signal Raman des molécules qui sont absorbées sur des surfaces métalliques. Cet effet s'observe notamment pour des métaux, dont la fréquence de résonance électromagnétique se localise dans le visible, tels que l'or, l'argent et le cuivre. L'interprétation de l'exaltation du signal Raman considère l'existence simultanée de phénomènes électromagnétiques et chimiques. Le mécanisme chimique provenant d'un transfert de charge entre le métal et la molécule, alors que le mécanisme électromagnétique fait intervenir l'excitation de plasmons de surface sur le substrat. Néanmoins, la contribution électromagnétique est prépondérante au niveau de l'exaltation globale du signal Raman [106].

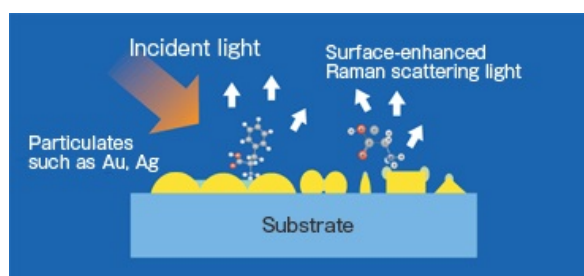


FIGURE 1.25 – Schéma du principe de la diffusion Raman exaltée par surface (SERS) [107].

Les capteurs basés sur l'effet SERS sont considérés parmi les outils de caractérisation les plus performants dans les domaines de la médecine et de la biochimie, puisque la gamme d'amplification de l'intensité Raman comprise entre 10^2 et 10^5 , permet d'améliorer remarquablement la sensibilité. Ainsi, deux des limitations de la spectroscopie Raman conventionnelle et résonante ont été résolues à partir de cette technique, d'une part, la faible intensité du signal (qui rend difficile l'examen des composants chimiques des mélanges complexes) est amplifiée, d'autre part la résolution spatiale typique de la spectroscopie Raman d'environ $1\ \mu\text{m}$, est diminuée à l'ordre du nanomètre par l'utilisation du champ proche [108].

L'effet SERS est principalement utilisé pour la détection de protéines, de substances organiques et pour l'identification de différents agents biologiques tels que des virus, des champignons et des bactéries [109]. Des limites de détection comprises entre 10^{-6} et 10^{-9} mol/L ont été démontrées au cours des dernières années [110–112].

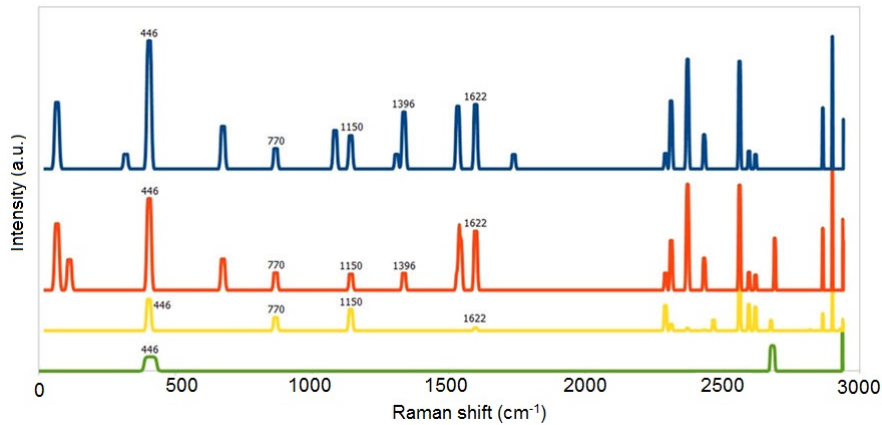


FIGURE 1.26 – Spectre SERS pour la caractérisation d'agents biologiques [112].

En outre, la diffusion Raman exaltée par surface possède un potentiel de marquage de molécules, ce qui est considéré comme un avantage de sélectivité dans le domaine des capteurs, surtout dans le domaine de la biochimie [109]. Néanmoins, une contrainte commune des structures présentant l'effet SERS est le besoin d'une étape de fonctionnalisation de surface, ce qui augmente considérablement la complexité de fabrication.

Spectroscopie infrarouge exaltée de surface (SEIRA)

La spectroscopie infrarouge exaltée de surface ou SEIRA (Surface Enhanced InfraRed Absorption) est une technique dérivée des phénomènes plasmoniques, où l'absorption infrarouge d'un analyte est amplifiée lorsqu'il est en contact avec un film métallique de quelques nanomètres d'épaisseur. Le principal objectif de cette technique de détection, est d'augmenter la sensibilité par rapport à la spectroscopie classique à partir de l'amplification des empreintes digitales dans l'infrarouge avec des facteurs d'amplification pouvant aller jusqu'à 10^5 [113].

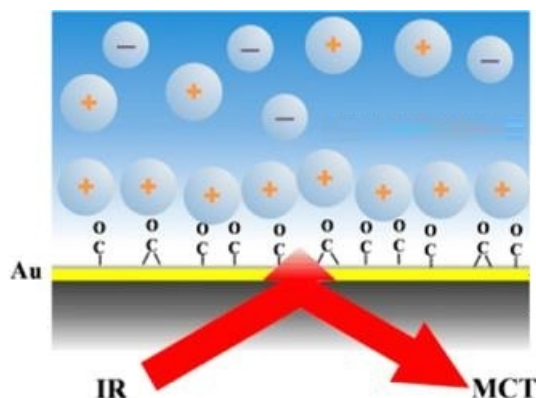


FIGURE 1.27 – Schéma du principe de la spectroscopie infrarouge exaltée de surface ou SEIRA (Surface Enhanced InfraRed Absorption) [114].

Parmi les différentes configurations possibles, un des transducteurs qui utilise le plus fréquemment cette technique d'exaltation est le plateau ATR. Ainsi, une couche de métal (Au ou Ag) avec une épaisseur de l'ordre du nm est déposée, par pulvérisation cathodique ou par évaporation thermique, sur la surface du plateau ATR, comme schématisé sur la figure 1.27. Les plateaux ATR présentant l'effet SEIRA sont bien adaptés pour la détection de molécules dans les milieux aqueux car ils amplifient l'interaction de l'onde évanescente et des molécules à détecter grâce aux effets plasmoniques, ce qui permet de s'affranchir de l'absorption de l'eau dans l'IR [114–116].

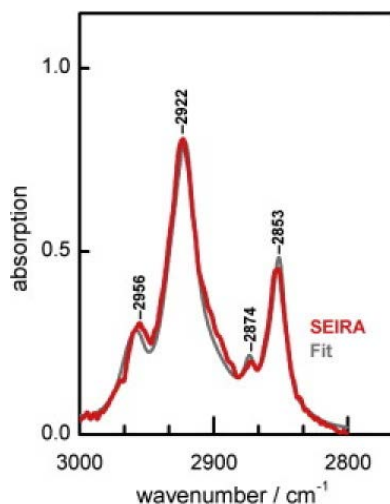


FIGURE 1.28 – Exemple du spectre infrarouge exalté de surface pour la détection de molécules [117].

L'effet SEIRA est actuellement utilisé dans de nombreux domaines tels que le biomédical [117–119] (figure 1.28), la biochimie pour l'identification de substances [113, 115] et l'environnement [120]. En terme de résolution, les détections basées sur cet effet sont capables de mesurer des concentrations de l'ordre du ppb [113, 117–119]. Comme dans le cas de l'effet SERS, la complexité de fabrication résultant de la fonctionnalisation de surface par des structures métalliques, représente la principale contrainte.

1.2.4 Conclusion

Les capteurs optiques sont actuellement utilisés dans plusieurs domaines sociétaux, notamment dans la défense, la santé et la surveillance de l'environnement. Le défi actuel est donc de concevoir des dispositifs plus performants en termes de sensibilité et de résolution.

Un classement proposé dans ce manuscrit, a permis de présenter différentes techniques de détection à partir de leur principe physique. Parmi ces techniques de détection optique, la spectroscopie présente un fort potentiel de sélectivité. Ainsi, les techniques spectroscopiques sont notamment bien adaptées pour opérer dans la gamme spectrale du MIR, en raison de la présence des bandes d'absorption de nombreuses substances, ce qui permet de réaliser leur identification et la quantification de ces molécules. Dans ce contexte et avec une tendance de miniaturisation des systèmes de détection, la suite de ce chapitre est alors dédiée à présenter les capteurs fabriqués en optique intégrée pour des applications spectroscopiques dans le MIR.

1.3 Capteurs en optique intégrée pour le Moyen Infrarouge

Au cours des dernières années, le domaine des capteurs optiques a été exploité dans le but de concevoir des instruments de plus en plus performants. Notamment les capteurs fonctionnant dans le proche infrarouge, ont repris l'instrumentation déjà développée dans le domaine des télécommunications. Toutefois, la trace des substances chimiques est localisée principalement dans la gamme du MIR, dont les composants opto-électroniques (sources lumineuses, détecteurs, etc.) sont en cours de développement. L'évolution des performances de ces composants (sources et détecteurs) permettent simultanément le développement des plateformes en optique intégrée pour le MIR afin de les tester, pour fabriquer par la suite des laboratoires sur puce fonctionnant dans le MIR. Ainsi, dans cette section les sources émettant dans le MIR et ensuite les détecteurs seront présentés. Cette section sera complétée par la description des différentes plateformes en optique intégrée transparentes dans le MIR et les tests de détection réalisés à l'aide de ces plateformes.

1.3.1 Sources lumineuses émettant dans le MIR

Les sources lumineuses fonctionnant dans le proche infrarouge ou dans le visible sont développées commercialement et se trouvent sur le marché à des prix abordables, avec une gamme variée de fonctionnements (accordable, impulsionnel, etc.). Cependant, les applications dans le MIR se confrontent souvent au problème de la disponibilité des sources lumineuses. L'une de ces sources est le laser CO₂, toutefois il présente des inconvénients tels que l'émission à une forte puissance (jusqu'à plusieurs centaines de Watts)

qui peut produire des effets non-linéaires et une faible variété de longueurs d'onde limitées entre 9.0 et 10.6 μm . De nos jours, il existe de nombreuses nouvelles technologies émergentes pour les lasers : les sources laser à cascade quantique (QCL), les sources par luminescence, les oscillateurs paramétriques optiques et les sources supercontinuum (figure 1.29) [121].

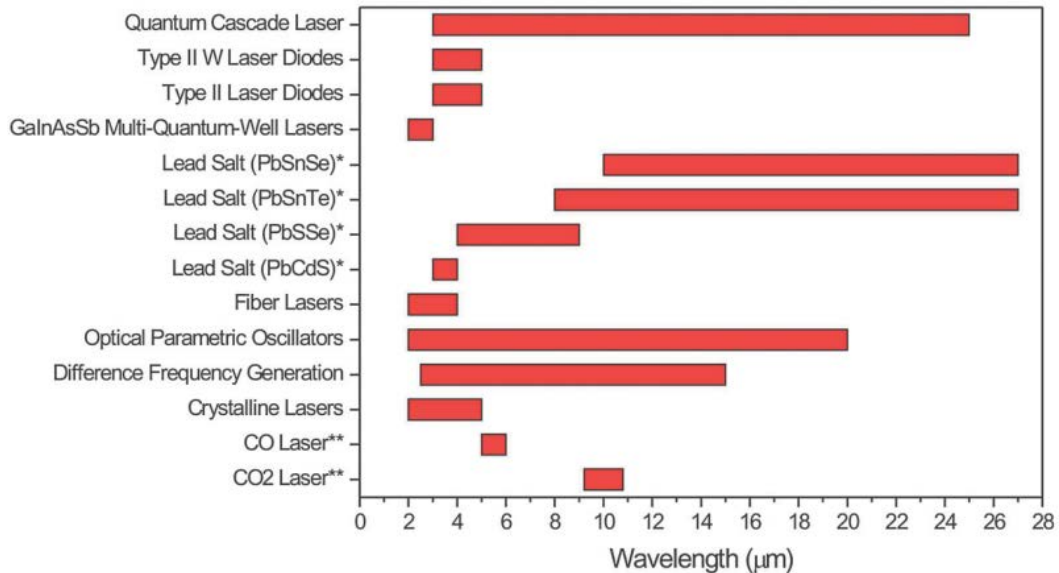


FIGURE 1.29 – Émission spectrale des sources laser fonctionnant dans le MIR [4].

Le développement des QCL est relativement récent. Ce principe d'émission a été introduit au début des années 70, toutefois ils ont été mis au point à Bell Labs depuis 1994 [122]. Contrairement aux lasers typiques à semi-conducteurs à base de transitions interbandes (caractérisées par les recombinaisons électrons - trous entre la bande de conduction et la bande de valence), les QCL sont unipolaires, puisque uniquement un type de porteur, les électrons, interviennent dans les transitions optiques.

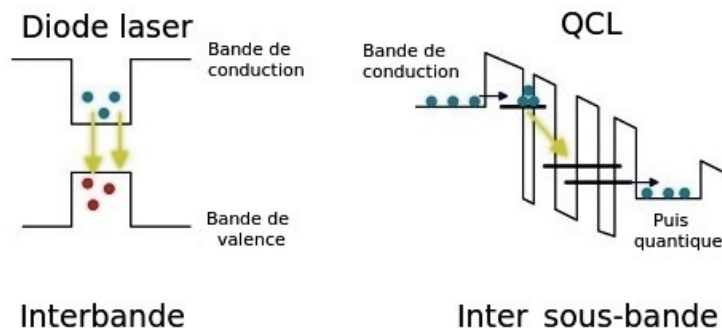


FIGURE 1.30 – Schéma représentatif des transitions optiques des diodes laser et des QCL.

Pour les QCL, les transitions optiques s'effectuent à l'intérieur de la bande de conduction. Dans ce cas, un électron de haute énergie de la bande de conduction est piégé dans

le puits quantique sur une sous-bande inférieure, puis il est relaxé en tombant sur la sous-bande inférieure de la bande de conduction en émettant un photon d'énergie équivalente à l'énergie entre les deux sous-bandes (inférieure et supérieure) de la bande de conduction, donc elle est considérée comme une transition inter-sous-bande (figure 1.30). Cette structure se compose de multipuits quantiques en forme de cascade, en offrant une flexibilité de conception (émission de multiples longueurs d'onde). La gamme d'émission des QCL oscille entre 3 et 25 μm , c'est la raison pour laquelle ils deviennent rapidement des sources incontournables dans le MIR pour une grande variété d'applications, telles que la détection de traces de produits chimiques, la surveillance de la santé et des contre-mesures infrarouges [123] (figure 1.29).

Une autre source émettant dans le MIR est obtenue en utilisant la luminescence émise par des ions de terres rares tels que Dy^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} or Er^{3+} . Ce type de source a été étudié ces dernières années en structures intégrées et en fibre optique [124–126], toutefois la puissance émise reste très faible et limitée à des longueurs d'onde inférieures à 3 μm pour les laser.

Par ailleurs, il existe des sources pour le MIR qui se basent sur des effets non-linéaires, notamment les oscillateurs paramétriques optiques et les sources par génération de supercontinuum.

Les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) sont des sources de lumière pour le MIR, basées sur le gain optique d'une amplification paramétrique d'un cristal non-linéaire, au lieu de l'émission stimulée. Comme les lasers, ces dispositifs présentent un seuil inférieur à la puissance de pompe. Cependant, un des principaux points forts des OPO, est l'accordabilité des longueurs d'onde du signal et des idlers, qui sont déterminés par une condition d'accord de phase (phase-matching) [127, 128]. Il est également possible de générer des peignes de fréquences à partir du battement entre deux sources pulsées stabilisées, ce qui permet de réaliser des expériences de spectroscopie ultrarapides.

La génération de supercontinuum, qui consiste à utiliser les effets non-linéaires d'un matériau, afin de créer un spectre considérablement élargi et à obtenir ainsi, une source pour le MIR avec un certain degré de cohérence spatiale [129]. Un avantage qui caractérise ce type de sources, est que la largeur du spectre peut être finement contrôlée en variant la puissance ou le taux de répétition de la pompe utilisée.

Cet effet non-linéaire a été démontré avec des systèmes de fibre optique et avec des plateformes en optique intégrée [60, 130, 131]. Il existe plusieurs équipes de recherche qui travaillent actuellement pour le développement de sources de lumière intégrées monolithiques émettant dans le MIR, néanmoins cette thématique ne fait pas partie de ces travaux doctoraux.

1.3.2 Photodétecteurs pour le MIR

Un détecteur optique est un dispositif électronique qui permet la conversion d'énergie optique en énergie électrique par absorption des photons incidents. Pour qu'un rayonnement lumineux incident d'énergie $h\nu$ soit absorbé par un semiconducteur, il est nécessaire que la relation suivante soit vérifiée :

$$E_g < h\nu \quad (1.3)$$

Avec E_g qui est la largeur de la bande interdite, h représente la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde électromagnétique. Par ailleurs, en terme de longueur d'onde notée λ , cette relation s'écrit :

$$E_g < (hc)/\lambda \quad (1.4)$$

L'absorption des photons incidents s'effectue selon la loi exponentielle suivante :

$$\Phi = \Phi_0[1 - R]e^{-a_m x} \quad (1.5)$$

Avec Φ et Φ_0 sont les flux des photons total et incident, respectivement, R et a_m les coefficients de réflexion et d'absorption du matériau [132].

D'après la nature de la transduction, les photodétecteurs utilisés pour l'infrarouge peuvent être thermiques ou photoélectriques. La différence basique entre les deux catégories est donnée par la dépendance de la longueur d'onde qui est typique des photoélectriques [133]. Les détecteurs thermiques n'ont pas besoin de refroidissement, mais leur réponse est très lente.

En ce qui concerne les détecteurs photoélectriques, ils offrent une performance élevée et une réponse rapide, mais typiquement ils doivent être refroidis pour une performance optimale.

Les paramètres de performance d'un photodétecteur quantique sont la bande passante (B), la puissance équivalente de bruit (NEP - Noise Equivalent Power) et la détectivité (D). La NEP est associée à la résolution, puisqu'elle représente la quantité de lumière incidente qui est équivalente au bruit intrinsèque du détecteur et elle est définie par l'expression suivante :

$$NEP = \frac{P_i A}{SNR \sqrt{\Delta f}} \quad (1.6)$$

avec P_i qui est la puissance optique incidente en W, SNR qui est le rapport signal à bruit et A en cm^2 qui est la surface active du photodétecteur.

Par ailleurs, la détectivité est la photo-sensibilité par unité de surface (A) et elle est fréquemment utilisée pour comparer les différents détecteurs [134]. La détectivité s'exprime selon l'expression :

$$D = \frac{\text{SNR} \sqrt{\Delta f}}{P_i \sqrt{A}} = \frac{\sqrt{A}}{\text{NEP}} \quad (1.7)$$

avec Δf qui est le bruit de la bande passante en Hz.

La figure 1.31 montre la réponse spectrale des principaux photodétecteurs quantiques qui se trouvent actuellement sur le marché.

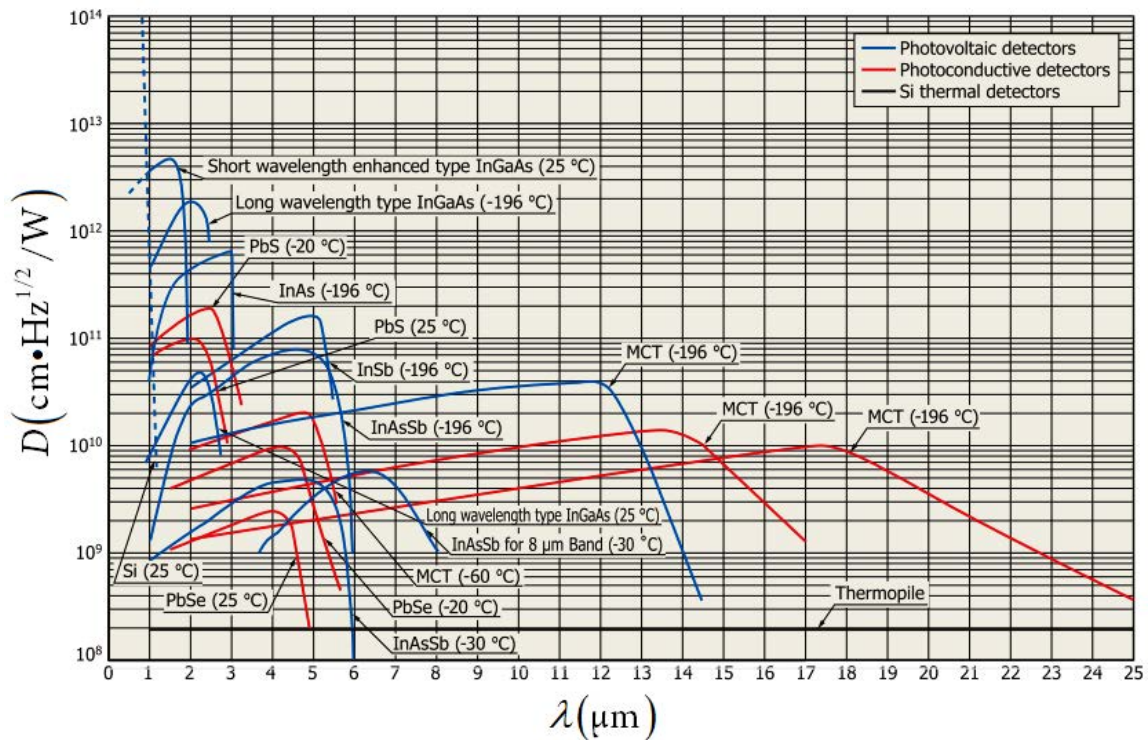


FIGURE 1.31 – Réponse spectrale des détecteurs opérant dans le MIR [133]

La figure 1.31 permet d'apprécier les différentes alternatives pour des détecteurs quantiques performants au delà de 3 μm : PbS, PbSe, InSb, MCT. Les détecteurs InSb restent les plus couramment utilisés pour la fabrication des photodétecteurs pour la gamme de 3 à 5 μm [135]. Les détecteurs MCT ou aussi nommés HgCdTe, font partie de la classe des détecteurs photoconductifs.

Un photoconducteur est en effet, une sorte de résistance qui peut varier sous éclairage. Donc, si le photoconducteur est excité, la variation de conductivité induite par l'éclairage se traduit par une variation de courant électrique. Les MCT sont capables d'opérer dans la gamme de 1 à 20 μm , leur coupure spectrale sera alors déterminée en ajustant leurs pourcentages de composition [136].

Par ailleurs, les thermopiles sont des détecteurs thermiques constitués d'un disque noir fonctionnant comme un corps noir qui absorbe le rayonnement électromagnétique dans une fenêtre en longueur d'onde entre 0.2 μm et 50 μm . Le rayonnement absorbé chauffe les soudures chaudes d'une succession de thermocouples mis en série; la référence de température est donnée par la monture extérieure, qui est à la température

ambiante. Lorsque l'équilibre est atteint, une tension proportionnelle à la différence de température entre le disque noir et la monture extérieure est délivrée [137].

1.3.3 Développement de plateformes en optique intégrée pour le MIR

La révolution technologique que l'électronique a connu à partir du développement des circuits intégrés, a émulé d'autres domaines tels que la photonique. En ce qui concerne ce dernier domaine, divers dispositifs ont été réalisés à l'échelle microscopique grâce à l'optique intégrée, qui est définie comme l'assemblage de dispositifs optiques monolithiques ou hétérolithiques fabriqués sur la même plateforme, à savoir la source lumineuse, des guides d'onde (servant à véhiculer le signal optique et servant comme transducteur) et les détecteurs (figure 1.32). L'intérêt à l'utilisation des dispositifs optiques intégrés est basé sur de nombreux avantages : les tailles compactes, la stabilité mécanique et le faible coût de fabrication (potentialité de production de masse) [5].

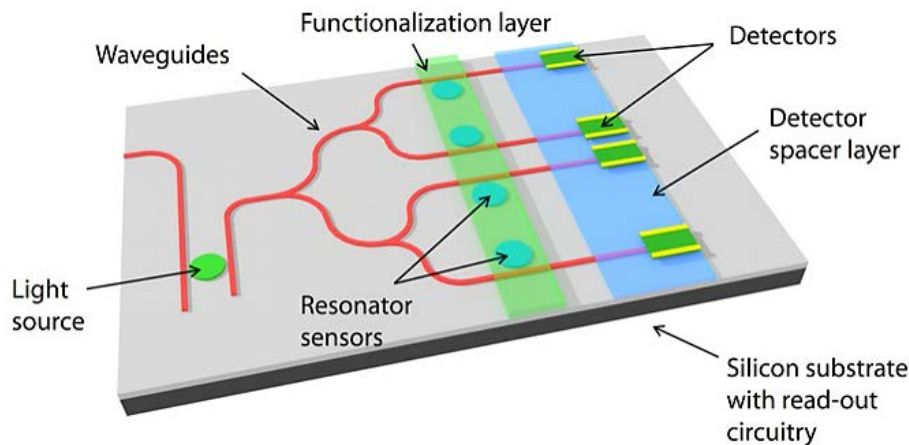


FIGURE 1.32 – Schéma d'un capteur optique intégré composé par une source lumineuse, des guides d'onde et des détecteurs sur une plateforme monolithique en silicium [138].

Cependant dans le domaine des capteurs optiques, les techniques de détection performantes dans le MIR, sont encore limitées aux environnements de laboratoire en raison des dimensions des équipements conventionnels. Cette limitation peut être résolue en envisageant d'utiliser des capteurs optiques intégrés (*Lab-on-chip*), toutefois ce concept d'intégration n'a pas encore été complètement démontré, puisque dans les configurations expérimentales, les sources de lumière ou les photodétecteurs sont souvent des éléments non-intégrés, comme cela a été présenté auparavant.

Par ailleurs, les guides d'onde sont des structures qui confinent la lumière afin de la propager [139]. Pourtant, les guides d'onde ne sont pas utilisés que pour la propagation passive entre les éléments d'un dispositif intégré, ils peuvent fonctionner comme éléments actifs tels que les filtres et les transducteurs. Ainsi, il existe actuellement certains défis dans ce domaine communément liés à la fabrication, puisque les matériaux de fabrication des dispositifs en optique intégrée sont limités à fonctionner dans une gamme

spectrale déterminée.

La gamme de transparence des matériaux pour la fabrication de dispositifs en optique intégrée dans le MIR est schématisée sur la figure 1.33.

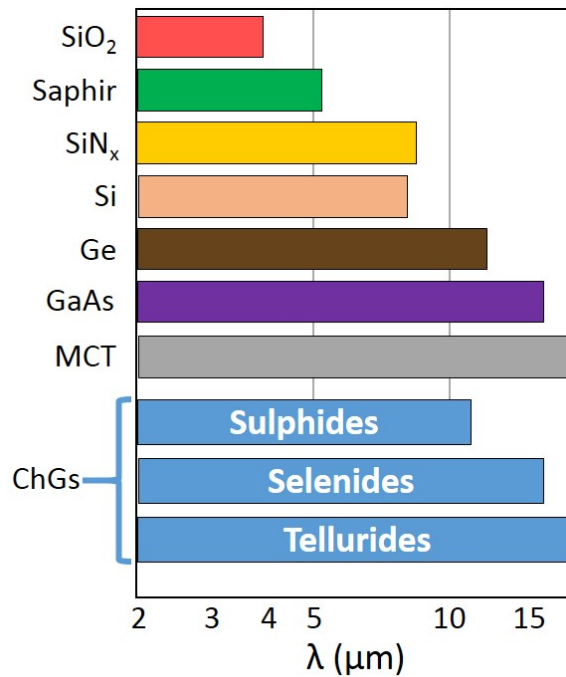


FIGURE 1.33 – Représentation schématique de la gamme de transparence des matériaux utilisés pour l'optique Intégrée dans le MIR.

Le tableau 1.1 regroupe en complément, les caractéristiques principales des différents matériaux utilisés pour la fabrication de dispositifs en optique intégrée performants dans le MIR, notamment l'indice de réfraction et leurs gammes de transparence.

Matériaux	Gamme de transparence (μm)	Indice de réfraction	Réf.
Silice (SiO ₂)	2.0 - 3.5	1.41 à 3.5 μm	[140]
Saphir	1.5 - 6.6	1.52 à 5.0 μm	[140]
Nitru de silicium (Si ₃ N ₄)	2.0 - 8.5	2.03 à 7.7 μm	[141]
Silicium	1.0 - 8.0	3.42 à 7.7 μm	[142]
Germanium	2.0 - 12.0	4.01 à 7.7 μm	[6, 143]
Arsenure de Galium (GaAs)	2.0 - 16.0	3.28 à 7.7 μm	[6, 144]
MCT	2.0 - 24.0	4.00 à 7.7 μm	[6, 145]
Verres de chalcogénure (ChGs)	1.5 - 20.0	2.0 - 3.0 à 7.7 μm	[10]

TABEAU 1.1 – Caractéristiques des matériaux pour la fabrication de dispositifs en optique intégrée dans le MIR.

Dans le cadre de ce projet, nous nous sommes intéressés à des plateformes en optique

intégrée à partir des matériaux présentés dans le tableau 1.1, ainsi quelques exemples seront introduits dans la sous-section suivante.

1.3.3.1 Matériaux et structures guidantes performants dans le MIR

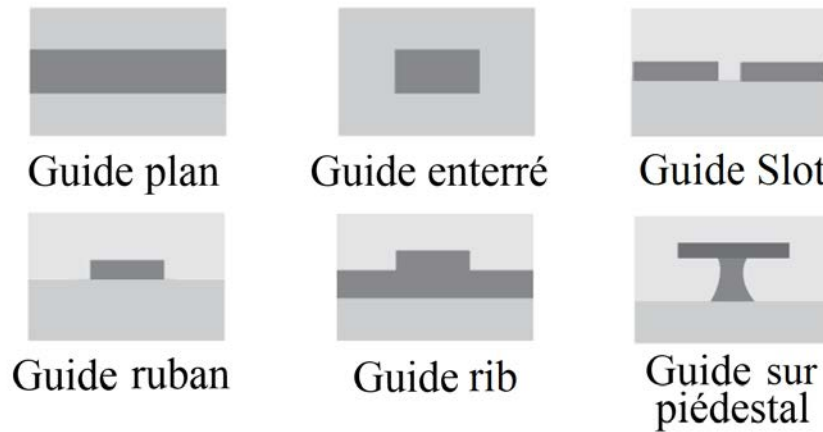


FIGURE 1.34 – Représentations schématiques de quelques plateformes en optique intégrée. La région sombre est celle qui présente la couche du guide d’onde ayant un indice de réfraction le plus élevé.

Les guides plans représentent la plateforme basique des dispositifs en optique intégrée, puisqu’ils sont composés d’un empilement de couches minces dont les indices de réfraction sont différents afin d’accomplir la condition de propagation. Cependant, pour que la lumière soit guidée sur ces plateformes, elle doit être confinée à deux dimensions en modifiant latéralement la structure. Cette modification est possible grâce aux techniques de photolithographie et de gravure. Différents types de guides (enterré, slot, ridge, rib ou sur piédestal) peuvent être réalisés comme le montre la figure 1.34 et pour lesquels les régions plus sombres représentent les matériaux d’indice de réfraction plus élevé. Ci-après sont présentés les différents matériaux utilisés pour ces plateformes.

Silice (SiO_2)

La silice, est un constituant très répandu dans le monde minéral. Typiquement ce matériau se présente sous une forme vitreuse et il est utilisé dans de nombreuses applications dans les domaines de l’industrie verrière (emballage, verre trempé, fibres d’isolation, abrasifs...) et de la technologie de pointe (télécommunications optiques à base de fibre en silice, capteurs à fibres pour la santé, etc.). Sa compatibilité avec les dispositifs basés sur le silicium a aidé à son développement et à la réduction de son coût de production. Cette technologie, présente également l’avantage de pouvoir doper la silice par certaines molécules telles que Al_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 et TiO_2 , pour obtenir des phénomènes physiques particuliers [140, 146].

Étant donné sa faible gamme de transparence optique limitée aux longueurs d’onde inférieures à $3.5 \mu\text{m}$, la fabrication de dispositifs en silice est quasi-inexistante.

Silicium (Si)

La photonique sur **silicium** est un domaine de recherche mature mais également en expansion, qui prétend intégrer la photonique avec la microélectronique. Cette technologie est ciblée pour l'obtention de solutions à bas coût dans le domaine des télécommunications optiques grâce à l'intégration de composants optiques avec l'électronique, dans le but de transporter une information à haut débit et qui soit compatible avec la technologie CMOS. Cependant les propriétés physiques du silicium permettent d'envisager l'utilisation de cette technique en dehors des longueurs d'onde des télécommunications, notamment pour la conception de circuits optoélectroniques à base de Si pour le MIR : amplificateurs optiques paramétriques, modulateurs électro-optiques, des filtres et des détecteurs [147]. L'indice de réfraction du silicium à la longueur d'onde de $7.7 \mu\text{m}$ est égal à 3.422 et sa transparence a été démontrée jusqu'à $8 \mu\text{m}$ [142].

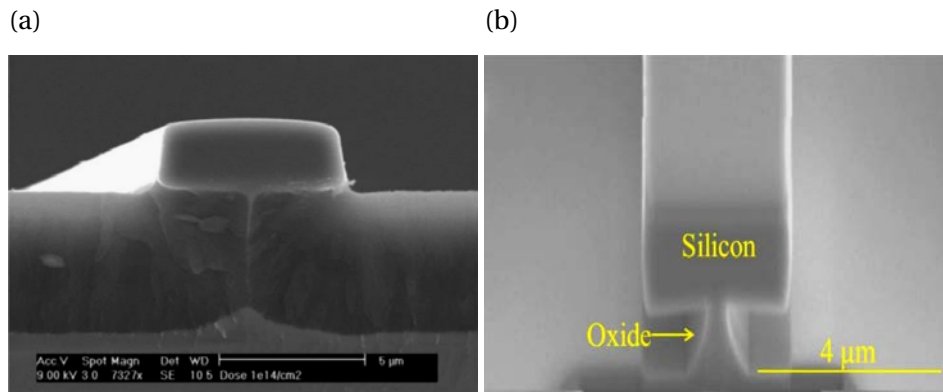


FIGURE 1.35 – Exemples d'images obtenues par MEB : (a) Guide ridge à base de silicium sur isolant (SOI) [148]. (b) Guide sur piédestal fait en silicium [138].

Le **silicium sur isolant (SOI)** est devenu la technologie de fabrication prédominante pour l'optique intégrée à 1550 nm . Cette technologie est constituée de couches minces en silicium déposées par pulvérisation sur un buffer de dioxyde de silicium préalablement obtenu par oxydation thermique d'un substrat de silicium [149]. Des structures guidantes de type ridge sont représentées sur la figure 1.35a. Les pertes optiques mesurées sur cette structure sont de l'ordre de $0.6\text{-}0.7 \text{ dB/cm}$ à $3.39 \mu\text{m}$ [148]. Par contre, ces structures ne peuvent pas être utilisées pour des longueurs d'onde supérieures à $3.5 \mu\text{m}$ à cause de l'absorption de la silice. Pour s'affranchir de cette limitation, deux configurations ont été étudiées à partir de structures guidantes en SOI. L'une utilisant des guides slot avec une couche guidante en silicium dans laquelle une fente de 78 nm a été réalisée pour mieux confiner la lumière dans la fente et afin d'éviter des pertes par absorption de la silice. Des pertes de 1.4 dB/cm à $3.8 \mu\text{m}$ ont été rapportées [150]. L'autre configuration consiste à réaliser des guides sur piédestal en gravant partiellement par voie humide la couche de silice comme illustrée sur la figure 1.35b, permettant là aussi un meilleur confinement de

la lumière dans la couche guidante. Dans cette étude, aucune mesure de pertes optiques n'a été rapportée, seule la propagation de la lumière guidée a été observée à la sortie de cette structure [138].

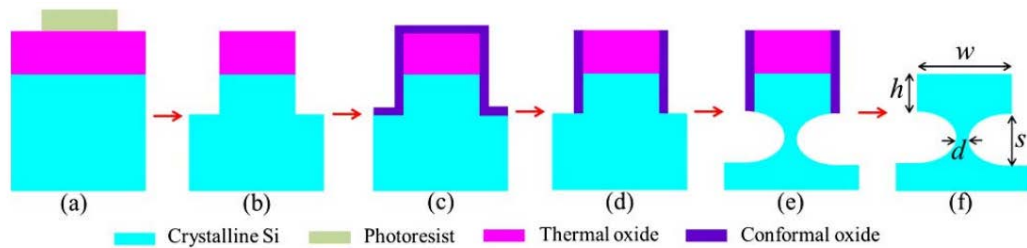


FIGURE 1.36 – Représentations schématiques de la fabrication d'un guide sur piédestal "entièrement" en silicium [151].

Enfin, la dernière structure étudiée utilisant le silicium comme couche guidante est celle d'un guide sur piédestal réalisé à partir de la gravure partielle du substrat de silicium [151], comme illustré sur la figure 1.36. Ceci permet de tirer profit de la plus grande largeur de transparence du silicium dans le MIR. Des pertes de propagation égales à 2.7 dB/cm ont été démontrées dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 3.2 et 3.7 μm .

Une autre technologie de fabrication optique pour le MIR est le **Silicium Sur Saphir (SOS)**, cette structure consiste à un substrat de saphir sur lequel une couche de silicium est déposée. Ensuite, cette couche est gravée pour obtenir des guides de type ridge (figure 1.37a). L'avantage d'utiliser un substrat de saphir est que ce matériau a une grande stabilité mécanique et thermique qui permet d'utiliser cette structure guidante pour les applications dans les atmosphères corrosives et à pression et température élevées, grâce à son haut point de fusion. Plusieurs travaux ont été rapportés sur cette structure intégrée dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 1.5 μm et 6.6 μm [140, 152].

Quant à la fabrication de dispositifs en saphir, des guides ridge en SOS présentant des pertes de propagation de 4.3 ± 0.6 dB/cm à 4.5 μm [152] ou des pertes égales à 2.0 dB/cm à 3.4 μm [153] et à 4.23 μm [154] ont ainsi été démontrées avec ces dispositifs en silicium sur saphir.

Des guides slot ont été également fabriqués avec une fente de largeur égale à 130 nm pour augmenter l'interaction de la lumière propagée avec le superstrat pour des applications de détection, détaillées dans la partie suivante. Les pertes de propagation mesurées sont égales à 11 dB/cm à 3.4 μm [153].

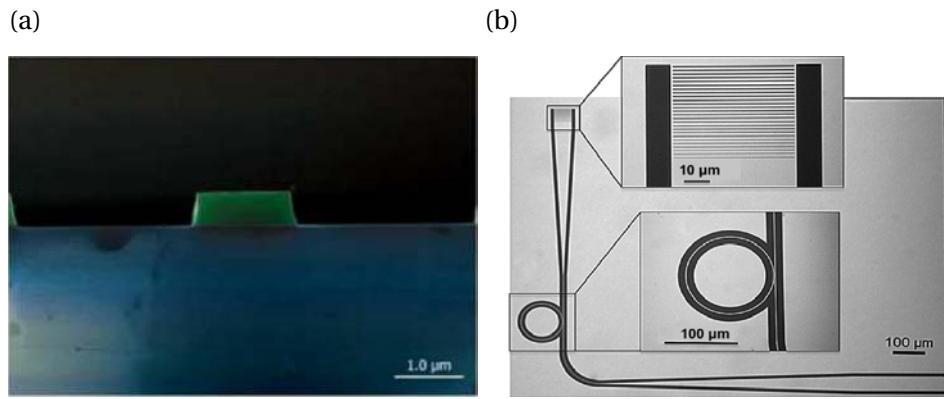


FIGURE 1.37 – (a) Image obtenue par MEB d'un guide ridge fait en silicium sur saphir (SOS) [152]. (b) Image obtenue par microscopie d'un microrésonateur en SOS [155].

Enfin, des micro-résonateurs basés sur cette technologie ont été récemment introduits (figure 1.37b). Ils présentent des pertes de propagation autour de 1 dB/cm entre 4.3 et 4.6 μm et un facteur de qualité de l'ordre de 10^5 [155].

Germanium (Ge)

Le **germanium** peut être aussi utilisé dans une plateforme alternative pour la fabrication de dispositifs performants dans le MIR, puisque sa transparence a été caractérisée entre 2 et 12 μm [6, 143]. Une couche de germanium d'épaisseur égale à 2 μm est épitaxiée sur un substrat de silicium, cette couche déposée servira de couche guidante tandis que le substrat de silicium servira de couche de confinement.

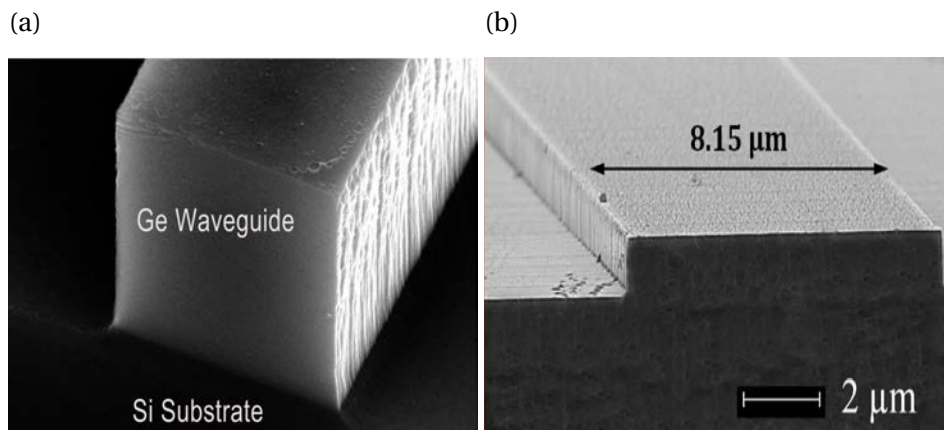


FIGURE 1.38 – Images obtenues par MEB de guides ridge : (a) en germanium [156] et (b) en SiGe [157].

Quant aux dispositifs rapportés en germanium, un travail présente des guides ridges dont la lumière se propage avec des pertes comprises entre 2.5 et 3.5 dB/cm pour des longueurs d'onde entre 5.15 et 5.4 μm (figure 1.38a) [156]. Un autre travail sur la même

structure, dont la couche de germanium est déposée par PCVD, rapporte des pertes de propagation de l'ordre de 2.5 dB/cm à 5.8 μm [158].

Alliage SiGe

Une technologie de fabrication récente se développe à base d'un alliage SiGe, d'une part pour éteindre la largeur spectrale du silicium et d'autre part pour envisager la génération de supercontinuum à partir de cet alliage. Ces couches sont obtenues par épitaxie sur un substrat de silicium faisant office de couche de confinement. L'indice de SiGe varie suivant la composition de ce matériau [159].

Des guides de type ridge et de type rib présentent respectivement des pertes de l'ordre de 1.5 dB/cm à 4.6 μm (figure 1.38b) [157] et de 2.0 dB/cm à 7.4 μm [159].

Nitrure de Silicium (SiN_x)

Des couches de **nitrure de silicium** (Si_3N_4) enrichies en silicium et déposées sur silice, peuvent être fabriquées par LPCVD et présentent une gamme de transparence élargie jusqu'à 8.5 μm . Des guides ridge en nitrure de silicium (Si_3N_4) sur silice sont alors obtenus par gravure (figure 1.39). Des pertes de 0.2 dB/cm pour des longueurs d'onde comprises entre 2.45 et 2.75 μm [160] et des pertes de 2.1 dB/cm à 3.7 μm [161] ont été mesurées par la même équipe (MIT - L. C. Kimerling). Cependant, l'utilisation de cette plateforme est limitée pour des longueurs d'onde inférieures à 4.0 μm à cause de l'absorption de la silice, comme dans le cas de la plateforme en SOI.

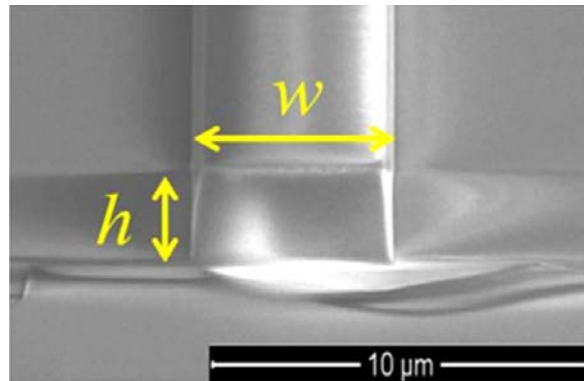


FIGURE 1.39 – Image obtenue par MEB d'un guide ridge réalisé en nitrure de silicium [160].

Arséniure de Gallium (GaAs)

Les semiconducteurs binaires (GaAs) et ternaires (AlGaAs) à base **d'arséniure de gallium** peuvent constituer une plateforme en optique intégrée grâce à leur large transparence spectrale comprise entre 2 et 16 μm [6, 144]. Ces couches obtenues par épitaxie, possédant des indices de réfraction égaux à 3.3 pour le GaAs et 3.2 pour l'AlGaAs, permettant de réaliser de structures guidantes de type ridge de 6.0 μm d'épaisseur, comme illustré sur la figure 1.40a et 1.40b [6].

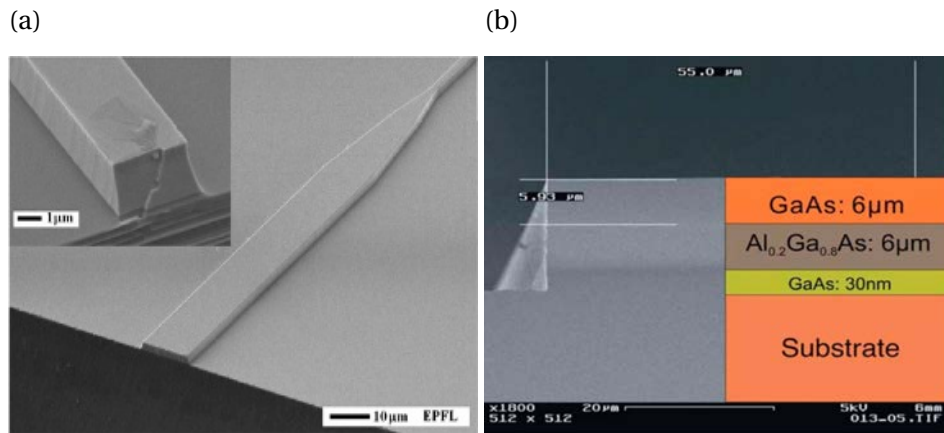


FIGURE 1.40 – Exemples d’images obtenues par MEB des guides en arséniure de gallium (GaAs) pour différentes configurations : (a) Guide ridge [162] et (b) Guide ridge taperisé [6].

Différents dispositifs en optique intégrée à base de GaAs ont été réalisés, tels que des interféromètres Mach-Zehnder et des jonctions "Y" pour des longueurs d’onde comprises entre 5.7 et 6.35 μm [162]. Des guides ridges ont été également fabriqués pour des longueurs d’onde jusqu’à 11 μm [6]. Malheureusement, aucune valeur de pertes n’est indiquée.

mercure-Cadmium-tellure (MCT)

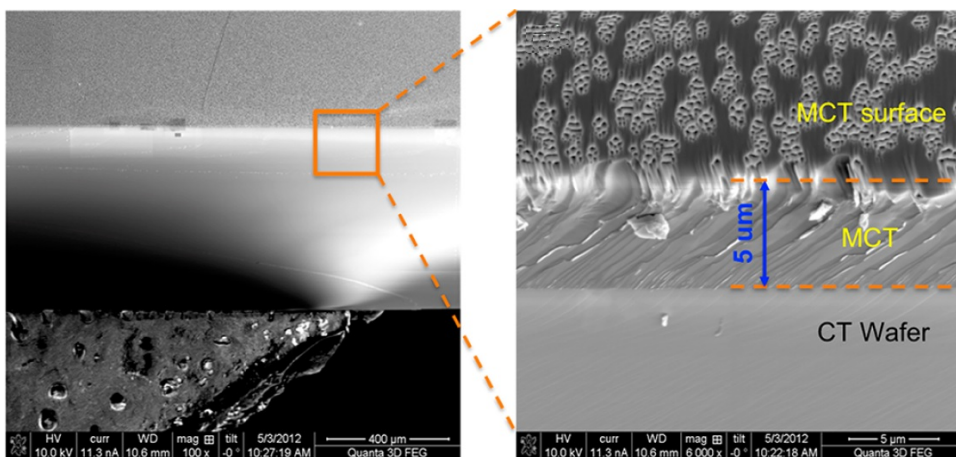


FIGURE 1.41 – Image obtenue par MEB d’un guide plan fait en mercure-cadmium-tellure (MCT) [145].

Une nouvelle technologie pour la fabrication des guides d’onde a été obtenue très récemment à base de couches en **MCT** (Mercure-Cadmium-Tellure) épitaxiées sur un substrat de CdZnTe. Les indices de réfraction sont respectivement égaux à 4.0 et 2.7 pour des longueurs d’onde autour de 6.0 μm . La propagation du mode guidé a été observée dans des structures planaires dans le MIR (figure 1.41). Cette plateforme permettrait d’incorporer de façon monolithique le détecteur en MCT avec le transducteur [6, 145].

Verres de Chalcogénure(ChGs)

Les **verres de chalcogénure** ont permis la fabrication de nombreux dispositifs photonics ces dernières années [10]. Ils sont composés d'éléments du groupe VIA (sélénium (Se), tellure (Te) ou soufre (S)) et ils adoptent la forme des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IIIa (gallium (Ga), indium (In)), IVa (germanium (Ge), silicium (Si)), Va (antimoine (Sb), arsenic (As)) ou VIIa (fluor (F), chlore (Cl), brome (Br) ou iode (I)). Ces matériaux se distinguent par leur transparence étendue dans l'infrarouge : certaines compositions transmettent au-delà de $15\ \mu\text{m}$: jusqu'à $12\ \mu\text{m}$ pour les sulfures, à $16\ \mu\text{m}$ pour les séléniures et à $20\ \mu\text{m}$ pour les tellures [10]. L'indice de réfraction des ChGs peut varier entre 2.0 et 3.0 dans le MIR. Grâce à leurs propriétés de non-linéarité et leur potentiel d'être dopés par des ions terres rares, la fabrication de composants émissifs à large bande en ChGs est envisageable [10].

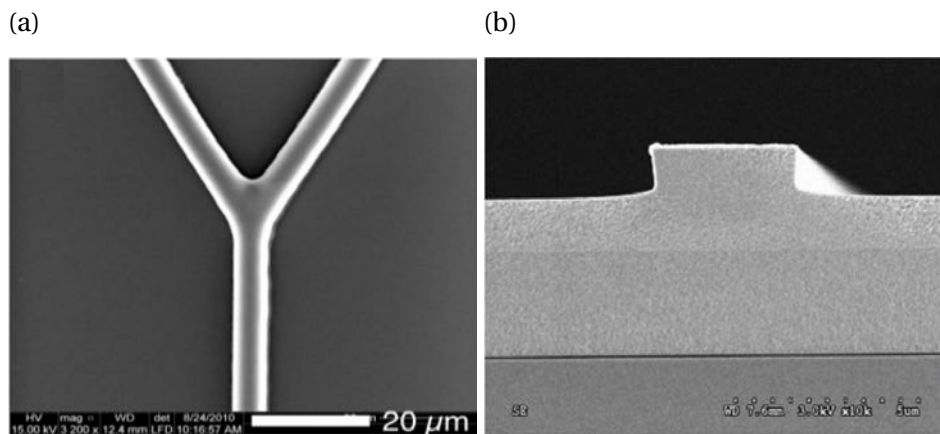


FIGURE 1.42 – Exemples d'images obtenues par MEB des guides en verres de chalcogénure pour différentes configurations : (a) Jonction "Y" [163] et (b) Guide ridge [164].

De nombreuses compositions de ChGs ont été utilisées avec différents substrats. Cette section se focalise sur les dispositifs passifs opérant dans le MIR. À titre d'exemple, une couche de ChGs d' As_2Se_3 d'indice de réfraction égal à 2.41 a été déposée par évaporation thermique [163] ou par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat de LiNbO_3 d'indice de réfraction égal à 2.1 [165]. Des pertes de propagation de l'ordre de 4.5 à 6.7 dB/cm ont été mesurées à $4.8\ \mu\text{m}$ (figure 1.42a)) [163]. D'autres structures "tout" ChGs ont également été réalisées, par exemple des multi-couches de As_2Se_3 ($n=2.78$) sur As_2S_3 ($n=2.39$) ont été déposées sur un substrat de silicium pour obtenir des guides enterrés [166]. Sur cette structure, des pertes de l'ordre de 0.5 à 1.0 dB/cm ont été mesurées à $8.4\ \mu\text{m}$ suivant la polarisation utilisée. De la même façon, des guides utilisant du $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ comme couche guidante et $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{S}_{64.5}$ comme couche de confinement, obtenues par évaporation thermique présentent des pertes entre 0.5 et 1.2 dB/cm pour la gamme spectrale comprise entre 3.0 et $7.5\ \mu\text{m}$ [164]. Des jonctions "Y" présentant

des pertes de 4.5 dB/cm à 4.8 μm [167] ont été également réalisées. Enfin, des micro-résonateurs ont été réalisés par lift-off en utilisant des couches d'As₂Se₃ déposées sur une couche de Ge₂₃Sb₇S₇₀, obtenues par évaporation thermique. Des pertes de 0.7 dB/cm ont été mesurées à 5.2 μm et un facteur de qualité égal à 2×10^5 a été obtenu [168].

Le tableau 1.2 présente le résumé des travaux décrits ci-dessous.

Matériaux	Structure	λ (μm)	Pertes de propagation (dB/cm)	Réf.
Si	Piédestal	3.2-3.7	2.7	[151]
Si	Ridge	3.39	0.6-0.7	[148]
Si	Slot	3.8	1.4	[150]
SiGe	Rib	4.6	1.5	[157]
SiGe	Ridge	7.4	2.0	[159]
SOS	Ridge	3.4	2.0	[153]
SOS	Slot	3.4	11.0	[153]
SOS	Ridge	4.0	1.0	[130]
SOS	Ridge	4.23	2.0	[154]
SOS	Ridge	4.3 - 4.6	1.0	[155]
SOS	Ridge	4.5	4.3	[152]
Si ₃ N ₄	Ridge	3.0	0.2	[160]
Si ₃ N ₄	Jonction Y	3.7	2.1	[161]
Ge	Ridge	5.15 - 5.4	2.5 - 3.5	[156]
Ge	Ridge	5.8	2.5	[158]
GaAs	M-Z	5.7	Non rapporté	[162]
GaAs	Jonction Y	5.0 - 11.0	Non rapporté	[6]
MCT	Plain	6.0	Non rapporté	[145]
GeAsSe	Microring	3.0 - 7.5	0.5 - 1.2	[164]
As ₂ S ₃	Ridge	4.8	4.5-6.7	[163]
As ₂ S ₃	Ridge	4.8	0.33	[165]
As ₂ S ₃	Jonction Y	4.8	4.5	[167]
As ₂ S ₃	Microring	5.2	0.7	[168]
As ₂ S ₃	Enterré	8.4	0.5	[166]

TABLEAU 1.2 – Plateformes en optique intégrée pour le MIR.

Les nombreux travaux sur ces plateformes en optique intégrée présentés préalablement, ont permis de développer divers systèmes de détection. La dernière section de ce chapitre 1, présente l'état de l'art des transducteurs intégrés fonctionnant dans le MIR. Elle est présentée suivant les longueurs d'onde croissantes de détection.

1.3.3.2 Transducteurs en optique intégrée

Un défi actuel de la photonique est la mise en œuvre de capteurs optiques, pour une plateforme portable, de coût réduit, de faible consommation de puissance, intégrés et associant le traitement du signal électronique sur la même puce en utilisant des composants opto-électroniques qui complètent le système optique [6]. Avec l'avènement de matériaux transparents (tableau 1.1) et de composants performants dans le MIR (tableau 1.2), l'histoire des capteurs optiques intégrés dans le domaine spectral du MIR a été initiée au début des années 2000 [1]. Le développement de plateformes optiques présentant de faibles pertes de propagation et de sources émettant dans le MIR (en particulier les lasers à cascade quantique) ont permis de fabriquer des capteurs intégrés pour la détection des substances en milieux liquides ou gazeux.

L'objectif de cette partie est donc de réaliser une description des travaux de recherche qui ont démontré la détection par onde évanescente de substances dans le MIR à l'aide de transducteurs optiques intégrés.

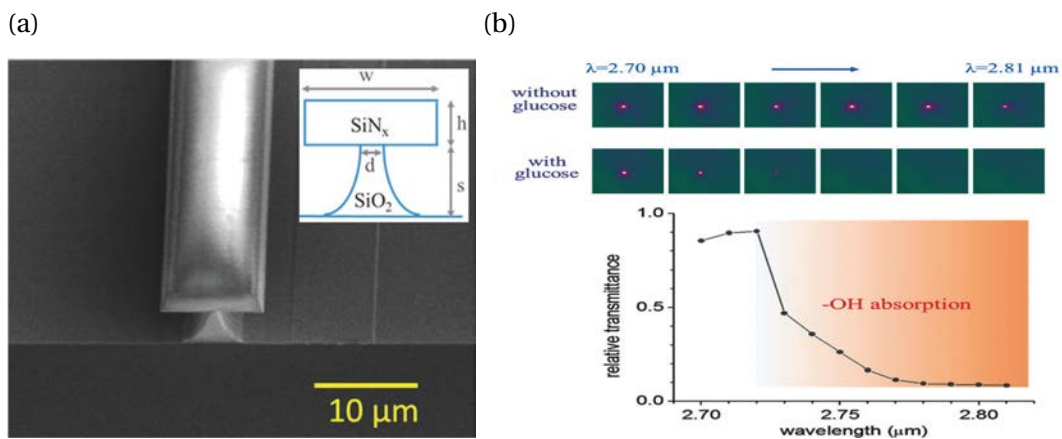


FIGURE 1.43 – (a) Image obtenue par MEB d'un guide sur piédestal en nitrure de silicium utilisé pour (b) la détection de glucose entre 2.7 et 2.81 μm [7].

La détection de glucose qui présente une bande d'absorption dans l'intervalle spectral compris entre **2.7 μm** et **2.81 μm** a été démontrée [7]. Le transducteur est un guide monomode sur piédestal réalisé en nitrure de silicium, dont la géométrie est présentée sur la figure 1.43a. Pour fabriquer ce transducteur, le SiN_x a été déposé par évaporation thermique sur un substrat de silicium oxydé thermiquement préalablement. Puis le guide a été réalisé à partir d'une gravure RIE - ICP sous CHF₃ et CF₄ avec une vitesse de gravure 150 nm·min⁻¹. Pour obtenir la structure sur piédestal, la couche de silice thermique servant de couche "buffer" a été enfin gravée de façon isotrope par gravure humide en utilisant une solution de BOE (buffered oxide etch).

La détection par évanescence a été possible grâce au dépôt de micro-gouttes de solution aqueuse contenant une certaine concentration de glucose sur la surface des guides. La limite de détection obtenue est égale à 150 mg/dL, équivalent à 9.7×10^{-2} %v/v (figure 1.43b) [7]. Ce travail a pour objectif l'utilisation de ce capteur dans le domaine de la santé, afin de l'utiliser comme outil pour la surveillance des niveaux de glucose de patients diabétiques.

La détection du méthane (CH_4), qui présente une bande d'absorption à $3.3 \mu\text{m}$, dissous dans l'azote (N_2) comme milieu non-absorbant a été présentée. Un guide ridge en configuration spirale réalisé en chalcogénures (GeSbS) représente le transducteur (figure 1.44a). Pour sa fabrication, la couche de verres de chalcogénure a d'abord été déposée par évaporation thermique et ensuite le guide ridge a été fabriqué par la technique de lift-off.

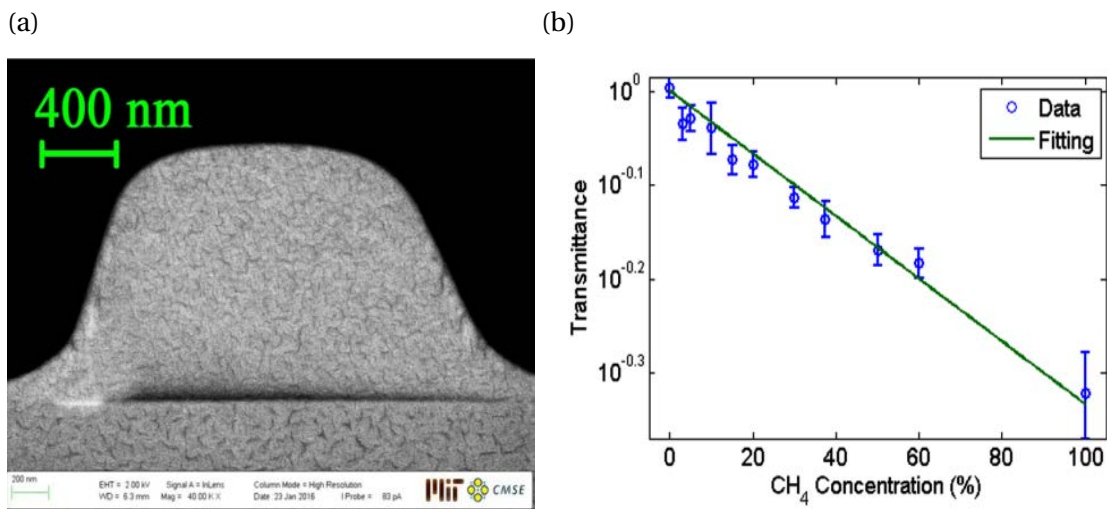


FIGURE 1.44 – (a) Image obtenue par MEB d'un guide ridge en verres de chalcogénure utilisé pour (b) la détection de méthane à $3.3 \mu\text{m}$ [9].

La détection du méthane a été effectuée pour une gamme de concentrations comprises entre 100 %v/v et 2.5 %v/v (figure 1.44b). La concentration minimale égale à 2.5 %v/v a été rapportée comme la limite de détection [9]. Ce travail de recherche est le seul qui a démontré une détection de substances en milieux gazeux dans le MIR, en utilisant un transducteur en optique intégrée.

En outre, des détections de plusieurs substances organiques telles que l'hexane, le méthanol, le toluène et l'acétone pour des longueurs d'onde comprises entre $3.3 \mu\text{m}$ et $3.55 \mu\text{m}$ ont été démontrées. Le transducteur intégré est un guide sur piédestal à base de nitrure de silicium (figure 1.45a) présentant des pertes de propagation de 2.7 dB/cm [169]. Un procédé de gravure sèche (RIE - ICP sous SF_6) suivi d'une gravure humide, comme il a été expliqué précédemment, a permis de fabriquer des guides sur piédestal, permettant une propagation monomodale. La détection par onde évanescente a été réalisée en déposant la solution cible sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une micro-pipette. Pour le test de toluène, le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone (CCl_4), puisqu'il présente

une transparence élevée à 3.3 μm . Les limites de détection rapportées sont égales à 0.2 %v/v pour le toluène et a 5 ppm pour l'hexane (figure 1.45b) [169].

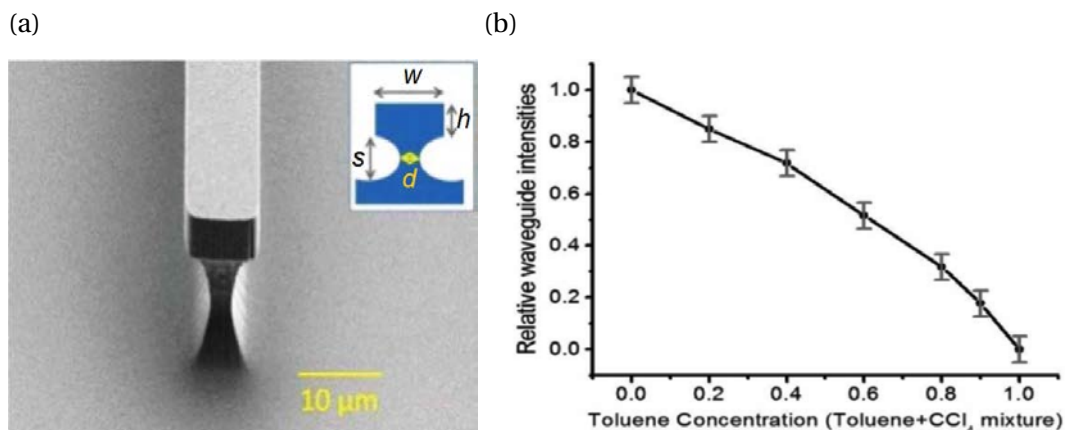


FIGURE 1.45 – (a) Image obtenue par MEB d'un guide sur piédestal à base de nitrure de silicium utilisé pour (b) la détection de toluène à 3.3 μm [169].

Enfin, dans cette même gamme de longueurs d'onde entre 3.25 μm et 3.45 μm , une détection de n-bromohexane, d'isopropanol et de toluène a été rapportée. Dans ce cas, le transducteur est un guide slot réalisé en silicium sur SiO_2 . La détection effectuée en volume est obtenue lorsque la solution cible est déposée dans la fente du guide slot de 100 nm de largeur (figure 1.46a). Le travail présente une amélioration de la sensibilité, qui est 50 fois plus importante que celle présentée pour la détection à onde évanescente pour des guides ridge, puisque la géométrie conçue a permis d'optimiser l'interaction entre le mode propagé et la substance cible. Ainsi, une limite de détection égale à 5×10^{-4} %v/v a été obtenue (figure 1.46b) [170] et est supérieure à celles présentées précédemment [7, 9, 169].

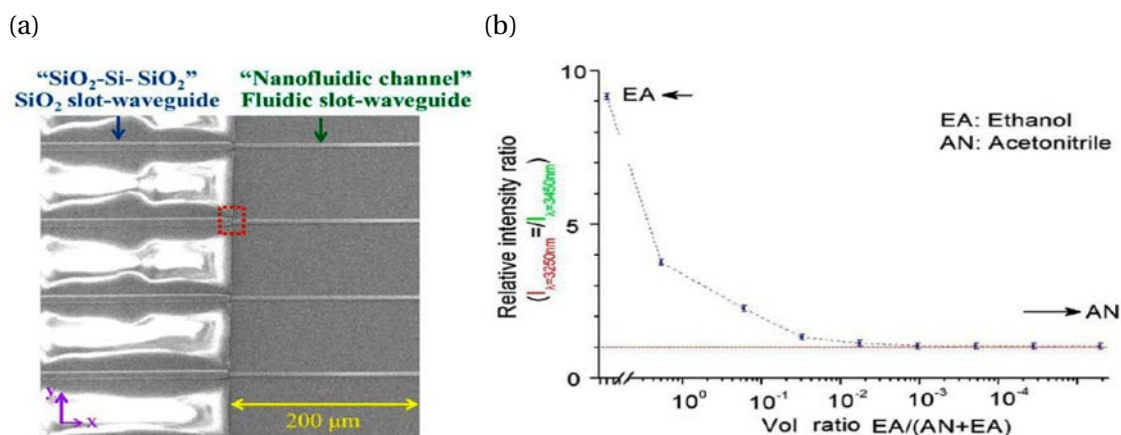


FIGURE 1.46 – (a) Image obtenue par MEB d'un guide slot en silicium utilisé pour (b) la détection d'éthanol à 3.3 μm [170].

D'autres types de transducteurs ont été utilisés pour des longueurs d'onde supérieures

à 4.0 μm . Ainsi, des travaux ont rapporté des détections de substances chimiques à 5.2 μm , telles que le toluène et l'éthanol qui présentent des raies d'absorption à cette longueur d'onde en utilisant des micro-résonateurs en silicium [70] ou en chalcogénure (As_2S_3) [97].

Pour la fabrication d'un micro-résonateur en silicium sur CaF_2 [70], plusieurs étapes de photolithographie et de gravures humides ont été effectuées (figure 1.47a). Le rayon interne du micro-résonateur est égal à 60 μm , les pertes de propagation mesurées à 5.2 μm sont égales à 3.8 dB/cm avec un facteur de qualité égal à $Q = 6.2 \times 10^4$. Pour la détection de l'éthanol et du toluène, le transducteur intégré a été immergé dans les solutions cibles, dont le cyclohexane était le solvant. Les limites de détections massiques sont égales à 0.05 ng et 0.06 ng pour l'éthanol et le toluène, respectivement (figure 1.47b).

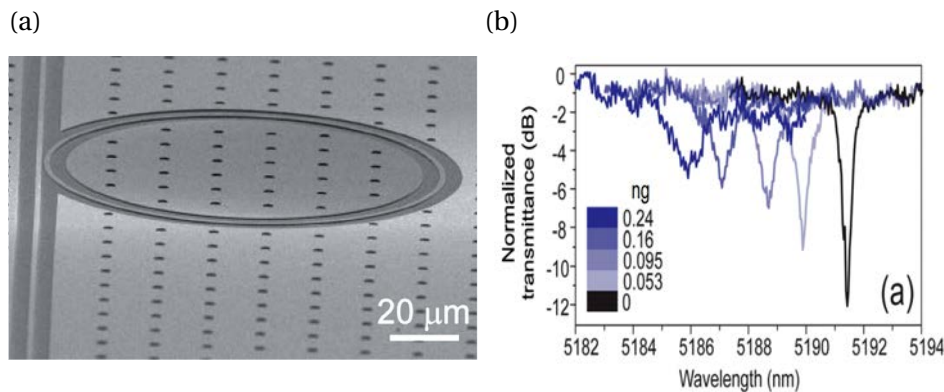


FIGURE 1.47 – (a) Image obtenue par MEB d'un microrésonateur en silicium sur CaF_2 utilisé pour (b) la détection d'éthanol à 5.2 μm [70]

De la même façon, un micro-résonateur en verres chalcogénures, à partir de couches d' As_2Se_3 et de GeSbS , déposées par ablation laser pulsé sur un substrat de silicium a été réalisé (figure 1.48a). Une limite de détection de l'éthanol égale à 10 ppm ($1 \times 10^{-3} \%v/v$) a été obtenue à 5.2 μm dans ce travail (figure 1.48b) [97].

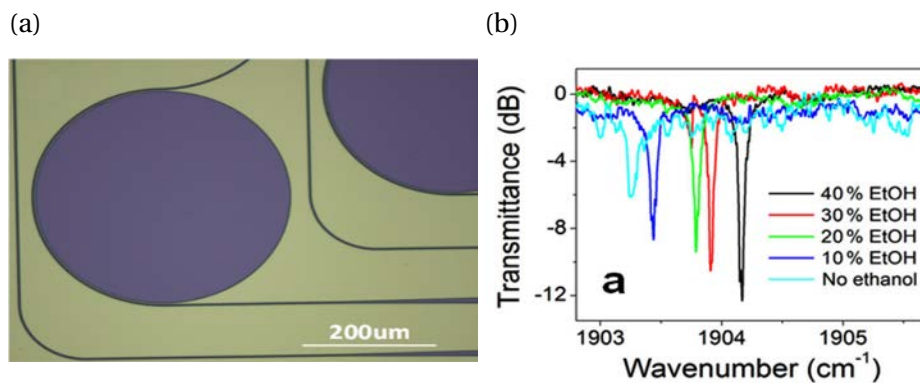


FIGURE 1.48 – (a) Image obtenue par microscope d'un microrésonateur en verres de chalcogénure utilisé pour (b) la détection d'éthanol à 5.2 μm [97].

Il est difficile de comparer les limites de détection de ces deux types de transducteur en micro-résonateur car certaines données sont manquantes pour calculer la limite de détection en ppm pour les travaux concernant le micro-résonateur en silicium.

Dans le domaine de la santé, une détection d'agents narcotiques (cocaïne) a été effectuée à **5.8 μm** . Le transducteur utilisé est un guide ridge à base de germanium sur silicium (figure 1.49a). Le procédé de fabrication du guide ridge a été réalisé à partir des étapes de photolithographie et de gravure RIE avec un plasma de CF_4 . Une cuve microfluidique faite en NOA81 a permis la circulation de la solution cible. La concentration minimale de cocaïne détectée est égale à 100 ppm ($1 \times 10^{-2} \text{ \%v/v}$) [158].

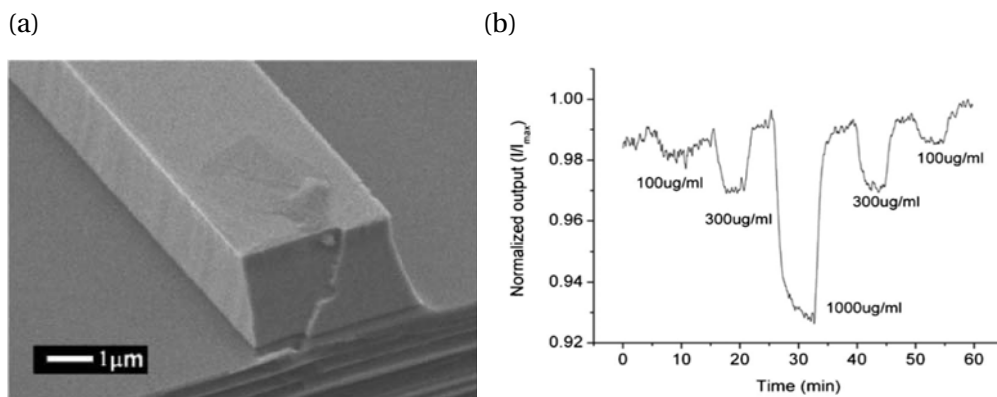


FIGURE 1.49 – (a) Image obtenue par MEB d'un guide ridge en germanium utilisé pour (b) la détection de cocaïne à 5.8 μm [158].

Par ailleurs, une détection d'acétone par onde évanescente a été également démontrée à **5.8 μm** , en utilisant pour la première fois un guide plan à base de MCT, dont l'image obtenue par MEB a été présentée précédemment sur la figure 1.41. La performance du guide en MCT pour les applications capteurs a été comparée avec un guide plan en GaAs (figure 1.50). Bien que la sensibilité démontrée avec le guide en GaAs est plus élevée, les seuils de détections obtenus pour chaque structure sont comparables et ils sont égaux à 1.36 mol/L (10 \%v/v) [145].

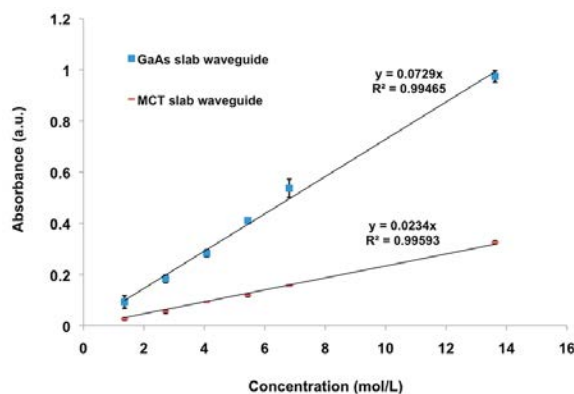


FIGURE 1.50 – Réponse du transducteur intégré fait en mercure-cadmium-tellure en fonction de la concentration d'acétone à 5.8 μm [145].

Enfin, des détections chimiques aux longueurs d'onde situées dans la deuxième fenêtre atmosphérique (8-12 μm), ont été effectuées notamment pour la détection de perchlorate d'ammonium à **9.1 μm** [30] et d'anhydride acétique à **10.3 μm** [171] en utilisant des guides plans en arséniure de gallium (figure 1.51). Pour ces travaux rapportés par l'équipe de recherche du Prof. B. Mizaikoff [30, 171], les guides plans de 6 μm d'épaisseur ont été fabriqués par épitaxie moléculaire. Seule, la limite de détection du perchlorate d'ammonium a été indiquée et est égale à 0.34 %v/v.

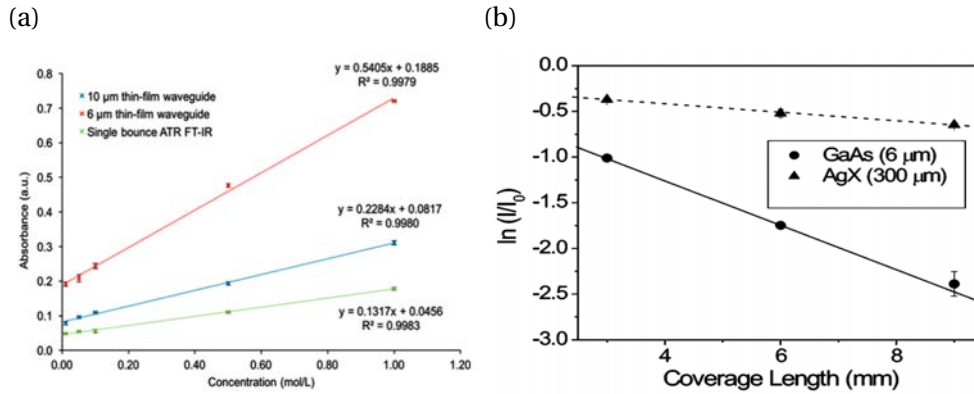


FIGURE 1.51 – (a) Réponse d'un transducteur intégré en arséniure de gallium en fonction de la concentration de perchlorate d'ammonium à 9.1 μm [30]. (b) Réponse d'un transducteur intégré en arséniure de gallium en fonction de la longueur d'interaction pour la détection d'anhydride acétique à 10.3 μm [171].

La figure 1.52 et le tableau 4.2 présentent l'ensemble des résultats pour des détections dans le MIR en utilisant des transducteurs en optique intégrée.

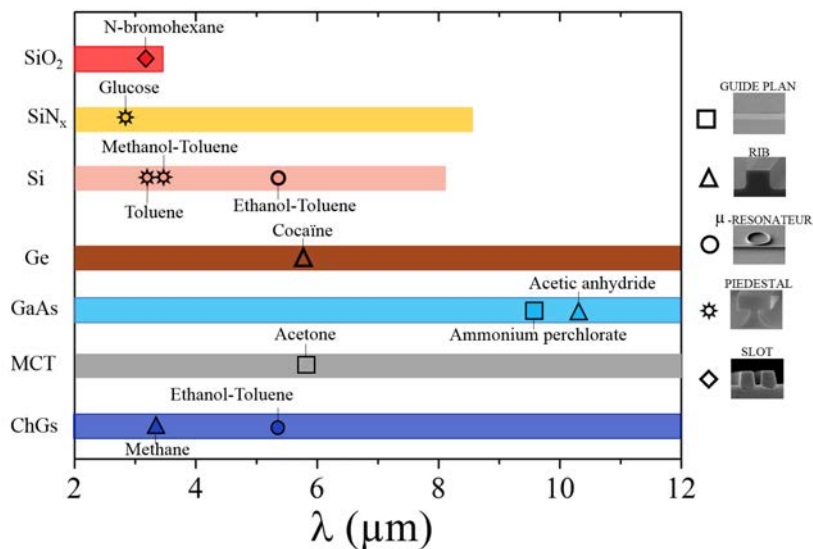


FIGURE 1.52 – Détections effectuées dans le MIR utilisant des transducteurs en optique intégrée

λ (μm)	Molécule	État	Transducteur	Lim. de détection	Équipe	Réf.
2.7 - 2.81	Glucose	Liq.	Guide sur piédestal en SiN_x	9.7×10^{-2} %v/v	L. C. Kimerling - MIT	[7]
3.25 - 3.45	Bromohexane, isopropanol, toluène	Liq.	Guide slot en Si	5×10^{-4} %v/v	L. C. Kimerling - MIT	[170]
3.3	Toluène	Liq.	Guide sur piédestal en SiN_x	0.2 %v/v	L. C. Kimerling - MIT	[169]
3.3	Méthane	Gaz	Guide spirale en GeSbS	2.5 %v/v	L. C. Kimerling - MIT	[9]
3.55	Methanol, toluène, hexane, acetone	Liq.	Guide sur piédestal en Si	Non rapporté	L. C. Kimerling - MIT	[169]
5.2	Éthanol, toluène	Liq.	Microring en Si	Non rapporté	M. Li - Univ. de Minnesota	[70]
5.2	Éthanol	Liq.	Microring en As_2S_3	1×10^{-3} %v/v	L. C. Kimerling - MIT	[97]
5.8	Cocaïne	Liq.	Guide ridge en Ge	1×10^{-2} %v/v	H. P. Herzig - EPFL	[158]
5.8	Acetone	Liq.	Guide plan en MCT	10 %v/v	B. Mizaikoff - Univ. d'Ulm	[145]
9.1	Perchlorate d'ammonium	Liq.	Guide plan en GaAs	0.34 %v/v	B. Mizaikoff - Univ. Ulm	[30]
10.3	Anhydride acétique	Liq.	Guide plan en GaAs	Non rapporté	B. Mizaikoff - Univ. Ulm	[171]

TABLEAU 1.3 – Détections effectuées dans le MIR utilisant des transducteurs en optique intégrée.

D'après le tableau 4.2, il est possible de constater que les différentes détections de substances dans le MIR utilisant des transducteurs intégrés, ont été effectuées dans la gamme 2.7 - 5.8 μm et 9.1 - 10.3 μm , toutefois il n'existe pas, à notre connaissance, de détection démontrée entre 6.0 et 8.0 μm en dépit de la présence de bandes d'absorption de gaz à effet de serre tels que le protoxyde d'azote (N_2O), le méthane (CH_4) et de plusieurs substances liquides telles que l'isopropanol, l'acide acétique et les hydrocarbures aromatiques (le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène).

1.4 Conclusion

Le Moyen Infrarouge est une gamme spectrale de fort potentiel pour le développement de capteurs, présentant des transitions vibrationnelles fondamentales caractéristiques d'espèces moléculaires en phase liquide (isopropanol, acide acétique, acétone et polluants émergents tels que BTEX - (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène) ou en phase gazeuse (CO_2 , CO , SO_2 , NO , N_2O , CH_4). Ainsi, de nombreuses substances peuvent être identifiées et quantifiées par spectroscopie grâce à leur signature spectrale d'absorption. Dans ce contexte, les dispositifs en optique intégrée peuvent émerger comme une alternative aux systèmes de détection onéreux et encombrants (FTIR, éléments ATR, etc..) du fait de leur faible coût et de leur compacité. Il a été démontré que ces capteurs peuvent opérer avec une sensibilité élevée et atteindre de faibles seuils de détection dans divers domaines sociétaux tels que la santé et l'environnement.

Parmi les différentes technologies utilisées actuellement susceptibles pour fabriquer une plateforme optique dédiée à des capteurs intégrés pour le MIR, les verres de chalcogénure se distinguent par leur transparence étendue dans le MIR, leurs propriétés non linéaires et leur potentialité de dopage par des ions terres rares. Les verres de chalcogénure ont donc un fort potentiel pour la réalisation d'un capteur intégré dans le MIR. Ainsi, par l'intermédiaire de notre collaboration avec l'ISCR, une plateforme en verres de chalcogénure pour le MIR a été conçue et fabriquée dans le cadre de ces travaux de thèse.

La suite de notre travail va donc consister à décrire la fabrication de cette plateforme intégrée en verres de chalcogénure. La technique de dépôt et le procédé technologique qui seront utilisés, sont présentés dans le chapitre 2, ainsi que la mise en place du banc de caractérisation pour le MIR, qui est un nouvel axe de recherche au sein du laboratoire Foton.

Chapitre 2

Conditions expérimentales et moyen de caractérisation pour le MIR

Sommaire

2.1	Introduction	49
2.2	Réalisation de la plateforme en optique intégrée à base de verres de chalcogénure	49
2.2.1	Couches minces en verres de chalcogénure	49
2.2.1.1	Définition des verres de chalcogénure	50
2.2.1.2	Système vitreux Ge-Sb-Se	52
2.2.1.3	Synthèse des verres séléniures	53
2.2.1.4	Dépôt de couches minces Ge-Sb-Se	55
2.2.1.5	Indice de réfraction des verres Ge-Sb-Se dans le MIR	58
2.2.1.6	Absorption des verres Ge-Sb-Se	59
2.2.2	Fabrication des guides de type ridge	60
2.2.2.1	Photolithographie	61
2.2.2.2	Gravure Réactive Ionique (RIE)	62
2.3	Banc de couplage pour le MIR	66
2.3.1	Éléments du banc de couplage pour le MIR	67
2.3.1.1	Laser à cascade quantique (QCL)	67
2.3.1.2	Objectifs pour le MIR	67
2.3.1.3	Fibre optique en chalcogénure	67
2.3.1.4	Photodétecteurs pour le MIR	68
2.3.1.5	Caméra d'imagerie thermographique	69
2.3.2	Montage du banc d'injection pour le MIR et étalonnage	70
2.3.2.1	Caractérisation de la source lumineuse (QCL) pour le MIR	71
2.3.2.2	Caractérisation du photodétecteur (Caméra thermographique) pour le MIR	74
2.4	Conclusion	75

2.1 Introduction

Dans le cadre de mon travail doctoral, une plateforme en optique intégrée en verres de chalcogénure a été développée à partir de guides d'onde de type ridge destinés aux longueurs d'onde situées dans la gamme spectrale du Moyen InfraRouge (MIR) et en particulier celles comprises entre 6 et 10 μm . Cette structure guidante est constituée d'un substrat formé par l'air, d'une couche guidante d'indice de réfraction noté n_1 et d'une couche de confinement d'indice noté n_2 et inférieur à n_1 . Ces deux couches, transparentes dans ce domaine de longueurs d'onde, ont été fabriquées à partir de deux compositions nominales de verres de chalcogénure : $\text{Ge}_{12.5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62.5}$ et $\text{Ge}_{28.1}\text{Sb}_{6.3}\text{Se}_{65.6}$. Cette plateforme servira à véhiculer le signal optique vers le transducteur spectroscopique à onde évanescente constitué de la même structure guidante. L'ensemble de ce dispositif intégré a été caractérisé notamment à 7.7 μm . Dans cet objectif, des molécules pouvant être détectées grâce à leur signature spectrale d'absorption à cette longueur d'onde ont été étudiées et seront présentées au chapitre 3.

Ainsi, ce chapitre présente d'abord les conditions expérimentales de dépôt des couches minces de verres de chalcogénure et de leurs caractérisations optiques. Dans un second temps, ce chapitre décrira la mise au point du procédé technologique permettant la fabrication des guides ridge à partir des couches de verres de chalcogénure précédemment déposées sur un substrat de silicium. Enfin, la description du banc de couplage en optique guidée dédié à la caractérisation optique dans le MIR, mis en place au courant de ma thèse au sein du laboratoire FOTON, sera abordée.

2.2 Réalisation de la plateforme en optique intégrée à base de verres de chalcogénure

2.2.1 Couches minces en verres de chalcogénure

Pour la réalisation d'un capteur spectroscopique intégré en verres de chalcogénure, la première étape concerne la fabrication de ces verres pour former la plateforme intégrée qui constituera également le transducteur. La fabrication de ces couches a été réalisée au sein de l'équipe "Verres et Céramiques" du laboratoire ISCR UMR-CNRS 6226 de l'Université de Rennes 1, notamment par Emeline Baudet, Marion Baillieul et Virginie Nazabal.

Les verres de chalcogénure sont des matériaux prometteurs pour la photonique, notamment dans la gamme spectrale du moyen infrarouge, en raison de leurs larges propriétés de transparence pour ces longueurs d'onde comme ceci a été précédemment décrit dans le chapitre 1. Selon leur composition, cette gamme spectrale de transparence peut être étendue : typiquement jusqu'à 11 μm pour les sulfures, jusqu'à 15 μm pour les sélénures et jusqu'à 19 μm pour les tellures [172]. Par ailleurs, la variation de composition permet également d'obtenir une large gamme d'indice de réfraction variant typiquement

de 2.2 à 2.9 dans le MIR rendant possible la fabrication des structures multicouches guidantes "tout" chalcogénure. Enfin, en complément des propriétés précédemment citées, ces matériaux peuvent être dopés par des ions terres rares [173] dont certains peuvent émettre dans le moyen infrarouge tels que les ions erbium, praséodyme,... Enfin, les verres de chalcogénure ont aussi des propriétés optiques de non linéarité importantes (n_2 500 fois supérieure à celle de la silice dans l'IR)[174]. Ces dernières propriétés permettent d'envisager d'utiliser ces matériaux comme sources de lumière dans le MIR (laser ou supercontinuum [129]).

Ainsi, nous décrivons d'abord les verres de chalcogénure et justifions le choix du système vitreux à base de sélénium de composition Ge-Sb-Se. Ensuite, la synthèse et le dépôt de ces verres seront détaillés et enfin les propriétés de ces verres seront abordées en particulier leur indice de réfraction et leur absorption dans le MIR.

2.2.1.1 Définition des verres de chalcogénure

Le verre est un solide non cristallin qui présente le phénomène de transition vitreuse. Comme l'illustre la figure 2.1, selon le mode de refroidissement du mélange fondu, l'évolution aboutira soit à un composé cristallin, soit à un verre. La formation d'un cristal a lieu à la température de cristallisation notée T_c . Suivant les conditions de refroidissement, cette cristallisation peut ne pas avoir lieu. Le matériau demeure alors dans un état de surfusion pour des températures inférieures ou égales à la température de cristallisation. La température à laquelle la courbe présente une variation de pente est appelée température de transition vitreuse notée T_g . Au-dessus de cette température, le matériau est en état liquide surfondu, en-dessous il est à l'état solide mais amorphe, autrement dit un verre [175].

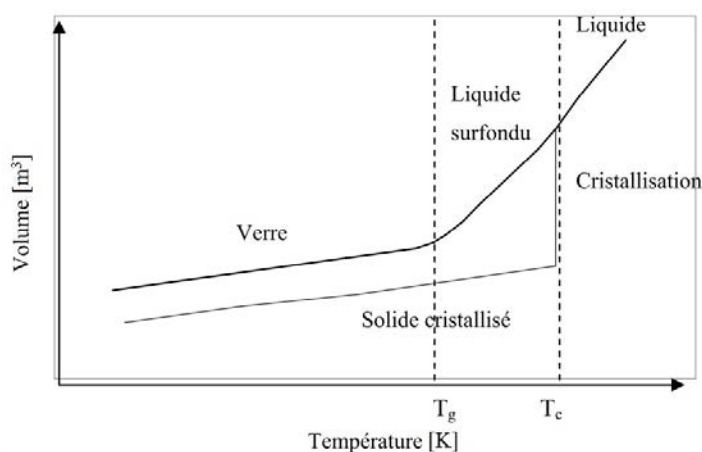


FIGURE 2.1 – Courbes comparatives du volume en fonction de la température selon l'état vitreux/cristallin.

Les verres pour l'optique sont communément classés en trois groupes selon leur composition : les verres d'oxyde, les verres d'halogénure et les verres de chalcogénure. Les verres de chalcogénure sont constitués d'un ou plusieurs éléments chalcogènes (tellure,

sélénium, soufre) associés communément à l'arsenic, l'antimoine, le germanium ou le gallium. Dans ces compositions vitreuses, les liaisons sont essentiellement covalentes, en effet les éléments chalcogènes possèdent deux doublets non-liants et deux électrons célibataires susceptibles de former des liaisons covalentes. L'introduction d'éléments plus lourds dans la composition du verre permet d'élargir encore la fenêtre spectrale de transparence vers les plus grandes longueurs d'onde grâce à la décroissance de la fréquence de vibration des liaisons du réseau vitreux.

Pour certaines compositions de verres de chalcogénure, la limite de transmission aux hautes énergies se déplace alors dans le spectre du visible et ces verres deviennent de couleur rouge translucide, voire jaune (figure 2.2). Ces matériaux à caractère semi-conducteur présentent des indices de réfraction élevés et des énergies de phonons réduites [176].

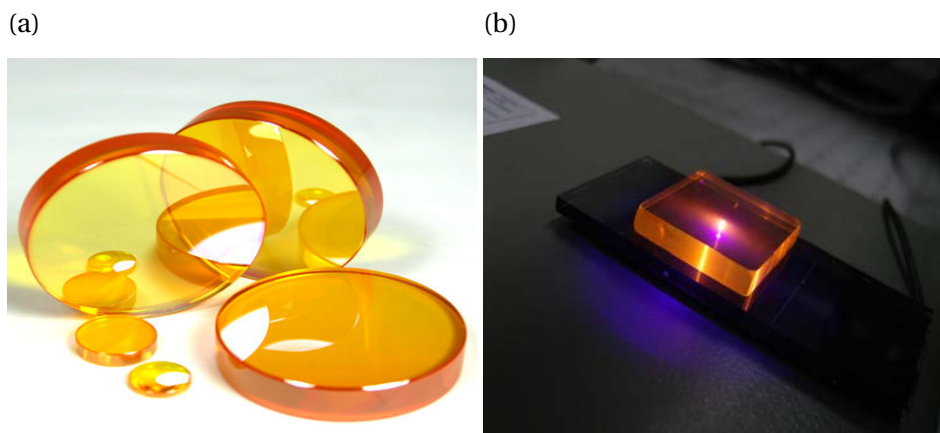


FIGURE 2.2 – Exemples de photographies de verres de chalcogénure : (a) Sélénure [177]. (b) Tellure [178].

Les verres de chalcogénure sont également photosensibles et ils peuvent être mis en œuvre sous forme de couches minces, si bien qu'ils constituent des matériaux extrêmement attractifs pour la réalisation de dispositifs optiques macroscopiques ou miniaturisés fonctionnant dans l'infrarouge [179]. Ainsi, leurs propriétés viscoélastiques leur confèrent une facilité de mise en forme pour la fabrication de fibres optiques (notamment utilisés pour réaliser des capteurs fibrés pour des mesures déportées) [86, 180, 181], de lentilles notamment pour les caméras infrarouges [182] et de guides d'onde en optique intégrée fonctionnant dans le moyen infrarouge avec de très faibles pertes de propagation (quelques dB/cm) [183].

Après avoir présenté de façon générale les verres de chalcogénures, le système vitreux qui sera utilisé pour la fabrication des guides d'onde sera choisi et détaillé dans la partie suivante.

2.2.1.2 Système vitreux Ge-Sb-Se

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les verres du système germanium, antimoine, sélénium (Ge-Sb-Se) ont été choisis comme plateforme optique pour le développement du transducteur intégré. Comme décrit précédemment, la fenêtre de transparence des verres de chalcogénure à base de sélénium peut être étendue jusqu'à 15 μm . En outre, ce système ternaire est d'un grand intérêt grâce à son large domaine vitreux qui permet d'adapter sa composition en fonction des propriétés optiques requises, notamment leurs indices de réfraction. Ce système vitreux a été l'objet d'études depuis plusieurs années du fait de sa facilité de mise en forme représentant, ainsi, un excellent candidat pour des applications optiques [184, 185]. Le domaine vitreux du système Ge-Sb-Se est présenté sur la figure 2.3.

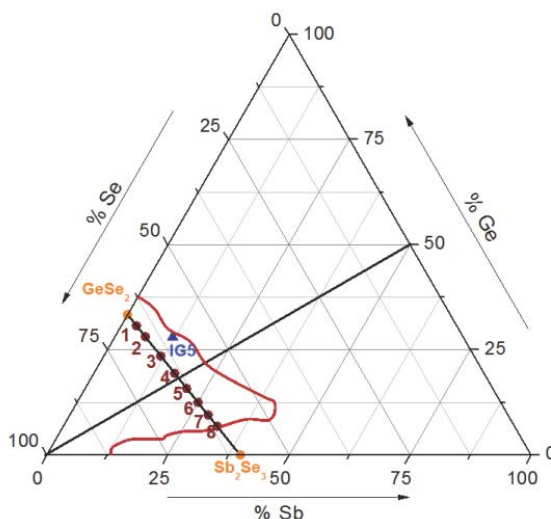


FIGURE 2.3 – Domaine vitreux dans le système ternaire Ge-Sb-Se représenté par le contour de couleur rouge. Les chiffres 1 à 8 correspondent aux compositions nommées Se1 à Se8 respectivement.

Actuellement divers systèmes vitreux sont fréquemment employés pour l'optique intégrée tels que le système Ge-Sb-S ou bien Ge-As-Se. Ils fournissent un large domaine vitreux, toutefois dans le cas du Ge-Sb-S la transparence spectrale est réduite par rapport aux systèmes à base de sélénium, puisque ce dernier n'est transparent que jusqu'à 11 μm . Quant au système Ge-As-Se, des récentes recommandations de protection de l'environnement préconisent de limiter l'utilisation d'arsenic et de le remplacer par l'antimoine [186][187]. C'est pourquoi, les verres de composition $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ ont été sélectionnés pour la fabrication du transducteur intégré. Ils sont fabriqués et étudiés depuis plusieurs années au sein de l'Institut de Sciences Chimiques de Rennes par l'équipe Verres et Céramiques [188]. L'objectif de cette analyse était de déterminer la composition la plus appropriée pour la fabrication de guides d'onde performants dans le MIR, autorisant la synthèse de verres de grandes dimensions, en présentant des coefficients d'expansion thermique raisonnables pour un dépôt sur un substrat de silicium. Un contraste d'indice de réfraction suffisant pour respecter les conditions de guidage de la lumière et

une transparence spectrale pour la détection de molécules dans la gamme de longueurs d'onde allant de 6 à 8 μm . Le tableau 2.1 regroupe les compositions théoriques des verres de ce système ternaire en lien avec la figure 2.3 en faisant varier x dans la composition nominale $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$.

Nom	x	Ge (%)	Sb (%)	Se (%)
Se1	5	30.7	3.2	66.1
Se2	10	28.1	6.3	65.6
Se3	20	23.5	11.8	64.7
Se4	30	19.4	16.7	63.9
Se5	40	15.8	21.0	63.2
Se6	50	12.5	25.0	62.5
Se7	60	9.5	28.6	61.9
Se8	70	6.8	31.8	61.4

TABLEAU 2.1 – Compositions théoriques des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$

Les matériaux Se2 et Se6 ont été sélectionnés pour être déposés en tant que couche de confinement et couche guidante respectivement, puisqu'ils possèdent les propriétés requises pour la fabrication des guides d'onde : une bonne transmission dans le MIR, une stabilité face à la cristallisation ce qui facilite la mise en forme et un contraste d'indice de réfraction suffisant (condition qui sera détaillée dans la section 1.2.1.5).

2.2.1.3 Synthèse des verres séléniures

La synthèse de verres de bonne qualité optique a besoin d'un processus particulièrement méticuleux car les verres sont très sensibles à la présence d'impuretés, celles-ci peuvent en effet gêner la vitrification et surtout altérer la transmission des échantillons par des phénomènes de diffusion ou d'absorption dans le moyen infrarouge. En dépit de l'utilisation de produits de départ d'une grande pureté, les verres synthétisés sans purification présentent des bandes d'absorption parasites dues aux vibrations des liaisons Se-H autour de 4.2 μm . De plus, le sélénium présente une tendance à s'oxyder en surface en contact de l'air, formant ainsi une couche d'oxyde de Se_2O [189]. Il est possible d'éliminer le Se_2O en chauffant l'élément seul. En conséquence, une étape initiale de purification du sélénium est effectuée pour s'affranchir des effets non désirés.

La purification du sélénium commercial de grande pureté (5N) commence en introduisant le produit dans un montage en silice qui sera mis sous vide dynamique par pompage turbomoléculaire (10^{-6} mbar) pendant 24 heures. Le sélénium est ensuite chauffé pendant 6 heures à 340 °C afin d'éliminer la plupart des impuretés.

Les concentrations $[\text{Se-H}]_{ppm}$ obtenues pour les verres de composition $(\text{GeSe}_2)_{60} - (\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{40}$ synthétisés à partir de sélénium purifié et non purifié sont présentées dans le Tableau 2.2.

$(\text{GeSe}_2)_{60}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{40}$	$[\text{Se-H}]_{ppm}$
Synthèse avec Se non purifié	234
Synthèse avec Se purifié	12

TABLEAU 2.2 – Concentrations de $[\text{Se-H}]_{ppm}$ des verres $(\text{GeSe}_2)_{60}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{40}$ avec et sans purification du Se de grande pureté (5N).

L'efficacité de la purification du sélénium est corrélée à la décroissance de la concentration $[\text{Se-H}]_{ppm}$ lorsque la synthèse des verres a été accomplie. Ainsi, la totalité des verres utilisés pour la fabrication des guides d'onde pour ces travaux de thèse a été obtenue à partir de sélénium purifié.

La synthèse des verres de chalcogénure demande à être réalisée en atmosphère dépourvue d'oxygène, d'eau et d'impuretés telles que des traces carbonées par exemple. Les verres de chalcogénure sont alors synthétisés sous vide dans des tubes de silice, en utilisant des produits de départ de grande pureté [190]. Le montage expérimental qui permet la synthèse de verres est illustré sur la figure 2.4 : il est composé d'une pompe à vide turbomoléculaire, d'un montage en silice et d'un piège refroidi à l'azote liquide. La fonction du piège refroidi à l'azote liquide est de protéger la pompe et d'éviter la pollution des éléments de synthèse par les vapeurs d'huile de la pompe. Le sélénium purifié est d'abord introduit dans le tube filtre du montage, alors que l'antimoine et le germanium sont introduits dans un tube réactionnel. Le tube réactionnel contenant les réactifs est ensuite scellé sous vide (10^{-4} mbar) au-dessus du filtre, puis il est introduit dans un four basculant. Le mélange est alors lentement chauffé jusqu'à $850\text{ }^\circ\text{C}$ et homogénéisé pendant 9 heures. Après, le liquide sera figé par refroidissement rapide en trempant le tube réactionnel dans l'eau froide afin d'éviter la cristallisation et d'étendre le domaine vitreux du système Ge-Sb-Se. Plus tard, le verre sera recuit pendant plusieurs heures sous la température de transition vitreuse ($T_g = 320 - 240^\circ\text{C}$) puis sera finalement refroidi doucement jusqu'à la température ambiante pour la mise en forme.

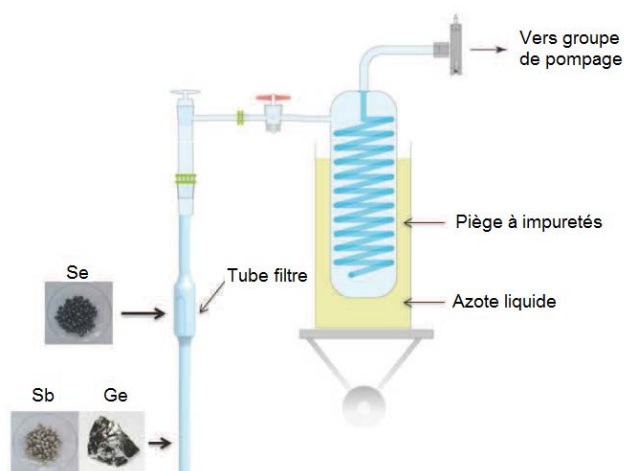


FIGURE 2.4 – Schéma du montage de synthèse des verres GeSbSe.

2.2.1.4 Dépôt de couches minces Ge-Sb-Se

L'intégration des dispositifs optiques, décrite dans le chapitre 1, permet la miniaturisation des capteurs et offre des avantages additionnels telles la robustesse et la simplicité de l'alignement des éléments optiques individuels fabriqués lors de la réalisation des laboratoires sur puce en y intégrant les sources et les détecteurs. La tendance actuelle dans la recherche et le marché des capteurs optiques est la réalisation de plusieurs fonctions déposées sur une même puce et interconnectées entre elles par des guides d'onde. Donc, le dépôt de couches minces représente une étape cruciale pour la fabrication de la plateforme optique dont la brique principale pour véhiculer le signal lumineux est le guide d'onde.

Les différentes techniques qui permettent de déposer des couches minces à la surface d'un substrat par exemple de silicium qui est notre cas, peuvent être classées en deux catégories : les techniques de dépôt par voie humide (telles que le spin coating et le dépôt sol-gel) et les techniques par voie sèche telles que le dépôt chimique en phase vapeur CVD et le dépôt physique en phase vapeur PVD par exemple.

Dans la partie suivante, les principes physiques de trois techniques de dépôt, les plus couramment citées dans la littérature pour la réalisation de couches minces de verres de chalcogénure, seront brièvement exposés : l'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique.

Évaporation thermique

Parmi les méthodes d'évaporation, la plus simple est l'évaporation thermique. Pour l'effectuer, le matériau à déposer (la cible, qui est la source de matière) est placé dans un creuset et chauffé sous un vide secondaire jusqu'à évaporation. Les procédés d'échauffement sont multiples : résistif, bombardement électronique, induction ou par un faisceau laser. Le matériau évaporé va alors se déposer sur le substrat placé en vis-à-vis de la cible. De nombreux travaux sur les couches minces en verres de chalcogénure utilisent cette technique [191].

Malgré la simplicité de la mise en œuvre et des grandes vitesses de dépôt, cette méthode n'offre généralement pas une très bonne adhérence des couches, du fait de la faible énergie des atomes évaporés lors de leur condensation sur le substrat [192]. Pour augmenter cette énergie et ainsi améliorer la qualité du dépôt, des techniques d'évaporation thermique assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assisted Deposition) ont été mises en place. Cette technique de dépôt associe l'évaporation de la cible et un bombardement par le faisceau d'ions énergétiques sur la couche mince en cours de croissance. Cet apport d'énergie facilite alors la formation de liaisons chimiques entre la couche et le substrat d'où une meilleure adhérence que lors d'une simple évaporation [193].

Ablation Laser

La technique PLD (Pulsed Laser Deposition) a permis d'obtenir des films minces de bonne qualité pour divers matériaux. L'énergie utilisée pour l'ablation est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, généralement un laser UV impulsif (laser excimère ou laser YAG). L'interaction laser-cible se traduit par une éjection brutale de la matière sous forme d'un panache de plasma de différentes espèces qui se condensent et se déposent sur un substrat chauffé placé face à la cible. Il se forme alors sur le substrat un film amorphe selon les énergies des espèces, la température et la nature du substrat. [194].

Un des principaux avantages de l'ablation laser est de pouvoir transférer la stoechiométrie entre la cible multi-composants et la couche. Ceci est particulièrement important pour des matériaux contenant des éléments volatils tels que le soufre. Cette méthode présente, de plus, l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est particulièrement important pour les dépôts effectués dans un environnement ultra-vide. Plusieurs travaux de recherche récents ont montré le dépôt de verres de chalcogénure, notamment de sulfures [195], de sélénures purs [176] ou dopés par des ions de terres rares [196].

Pulvérisation Cathodique

La technique de pulvérisation est également utilisée pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques et céramiques à basse température. Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide dont la pression peut être abaissée jusqu'à 10^{-6} Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir. Les ions argon créés lors de la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils transfèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de pulvérisation est présenté sur la figure 2.5 [197].

La pulvérisation RF (Radio Fréquence) utilise une fréquence alternative qui permet d'éviter une accumulation des charges à la surface de la cible isolante aboutissant à l'extinction du plasma. En effet, les électrons secondaires, formés lors de la collision des ions argon sur la cible isolante, peuvent ainsi ne pas entretenir le plasma. A une fréquence généralement fixée à 13.56 MHz (RF), les électrons oscillent à grande fréquence par contre les ions sont quasi-immobiles du fait de leur masse beaucoup plus élevée. Les atomes sont ionisés par les chocs avec les électrons oscillants ce qui réduit la dépendance de la

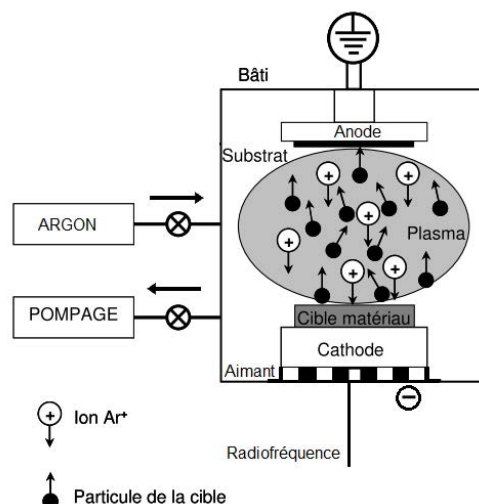


FIGURE 2.5 – Schéma d'un dispositif de pulvérisation RF Magnétron.

décharge vis à vis de l'émission d'électrons secondaires. La cible isolante n'évacuant pas les charges, il s'ensuit un excès limité de charges négatives créant ainsi une tension négative d'auto-polarisation attirant les ions positifs qui vont ainsi pulvériser la cible.

Afin d'augmenter les vitesses de dépôt, la plupart des bâtis de pulvérisation sont équipés d'une cathode magnétron. Dans cette technique, un aimant permanent placé dans la cathode permet d'appliquer un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode. Les électrons dans l'enceinte sont soumis à ce champ magnétique qui les piège autour de la cible et permet ainsi d'augmenter le taux d'ionisation et par conséquent la vitesse de pulvérisation [198].

Pour cette technique de dépôt, plusieurs paramètres interviennent sur les caractéristiques des couches. Les paramètres les plus déterminants, dépendant essentiellement du bâti utilisé (figure 2.6a), sont : la puissance et la pression dans l'enceinte.

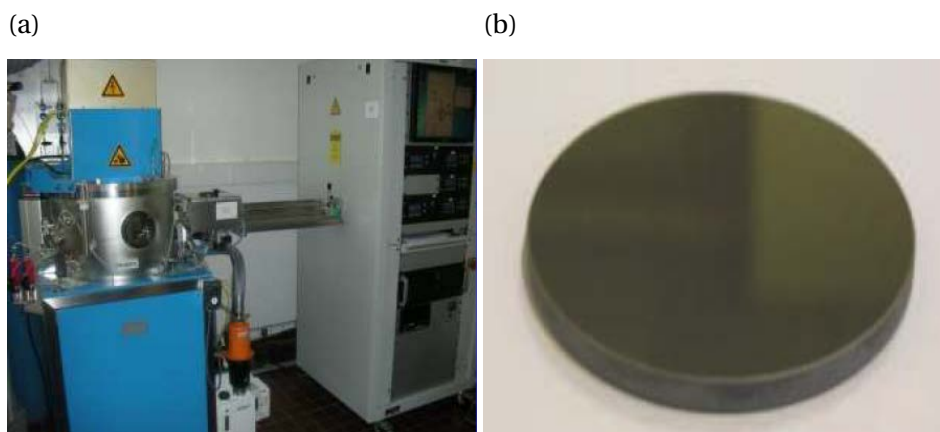


FIGURE 2.6 – (a) Photographie du bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron utilisé par l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. (b) Photographie de la cible de verre de chalcogénure.

Les cibles de verres appelées Se2 et Se6 (figure 2.6b), dont la synthèse a été décrite

précédemment, ont été découpées et polies pour obtenir des échantillons de 2 pouces de diamètre et de 3.5 mm d'épaisseur (figure 2.6b). Ensuite, des couches minces ont été déposées par pulvérisation cathodique RF magnetron sur un substrat de silicium. La pression en Argon est égale à 1×10^{-2} mbar. Les puissances RF appliquées pour déposer les couches de Se2 et de Se6 ont été fixées à 20W et 10W respectivement. Enfin la structure des échantillons est composée, soit de monocouches en Se2 ou en Se6, soit de bicouches constituées d'une première couche de Se2 déposée sur un substrat de silicium et recouverte par une deuxième couche de chalcogénure déposée en Se6. Les vitesses de dépôt varient entre 5 et 38 nm.min⁻¹. La qualité de surface des couches Se2 et Se6 a été observée à l'aide des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). Les résultats sont représentés sur la figure 2.7 et montrent une faible rugosité de l'ordre de quelques nanomètres [199].

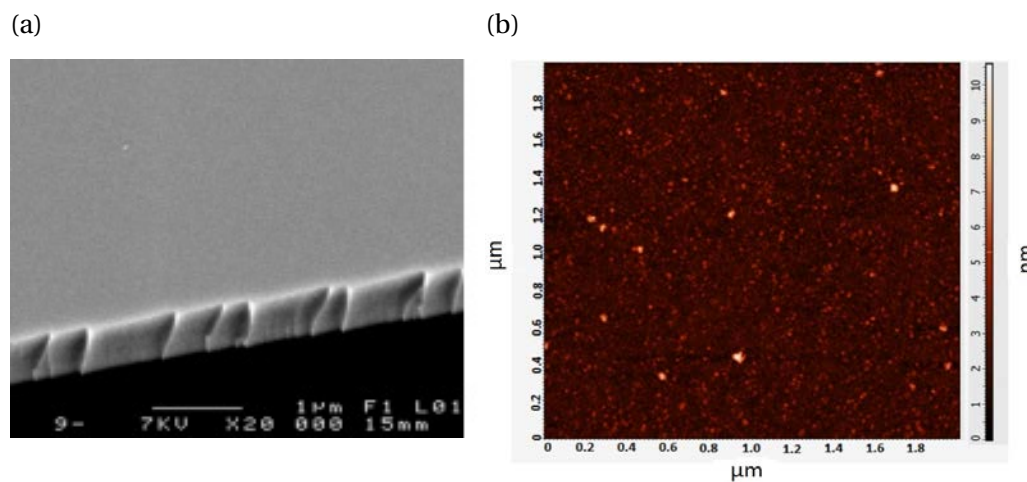


FIGURE 2.7 – (a) Image d'une vue en coupe obtenue par microscopie électronique à balayage d'une couche de Se6 déposée sur un substrat de silicium. (b) Image obtenue par Microscopie à Force Atomique (AFM) d'une couche de Se6.

2.2.1.5 Indice de réfraction des verres Ge-Sb-Se dans le MIR

L'indice de réfraction complexe est une caractéristique optique de la couche déposée. En effet, la partie réelle de l'indice représente le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans le milieu considéré. La partie imaginaire correspond à l'atténuation de l'onde qui se propage à travers le même milieu [200]. L'indice de réfraction est fréquemment défini comme une constante optique du milieu bien qu'en réalité sa valeur est complexe et dépend de la longueur d'onde utilisée, suivant la relation 2.1 :

$$\tilde{n}(\lambda_0) = n(\lambda_0) + ik(\lambda_0) \quad (2.1)$$

avec n la partie réelle et k la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe.

Les indices de réfraction des cibles de Se2 et de Se6 ont été mesurés dans le proche

infrarouge, dans le domaine compris entre 1311 nm et 1551 nm, par réfractométrie à l'aide de la technique de couplage par prisme au sein de l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Le Metricon 2010 a été l'appareillage utilisé et l'incertitude de la mesure est égale à $\pm 10^{-3}$. La dispersion de l'indice de réfraction a été aussi déterminée pour le domaine spectral UV - VIS - NIR -MIR à l'aide d'un ellipsomètre IR VASE RCE (Rotating Compensator Ellipsometer) à l'Université de Pardubice (République Tchèque) dans le cadre des travaux doctoraux d'Emeline Baudet [188]. La figure 2.8 montre les résultats des mesures d'ellipsométrie spectroscopique et le tableau 2.3 résume les indices de réfraction mesurés des cibles (n_{cible}) et des couches (n_{couche}) de Se2 et de Se6 à 7.7 μm .

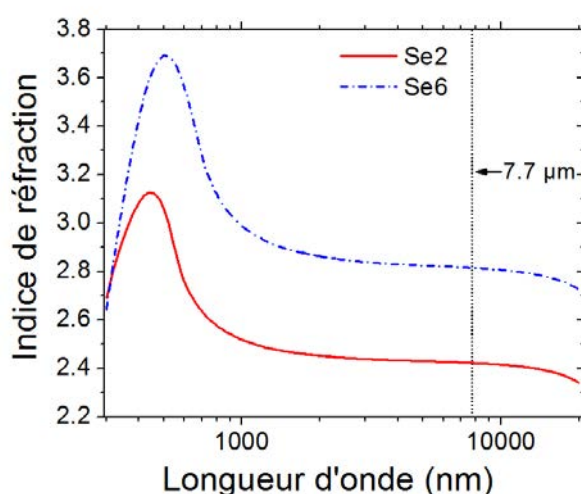


FIGURE 2.8 – Représentation de l'indice de réfraction des cibles de Se2 et de Se6 en fonction de la longueur d'onde.

Matériaux et composition	n_{cible}	n_{couche}
Se2 : $\text{Ge}_{28.1}\text{Sb}_{6.3}\text{Se}_{65.6}$	2.51	2.44
Se6 : $\text{Ge}_{12.5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62.5.6}$	2.81	2.77

TABLEAU 2.3 – Indice de réfraction des cibles et des couches de Se2 et de Se6 à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$.

Ainsi, la couche de Se6 d'indice supérieur servira de couche guidante tandis que la couche de Se2 d'indice inférieur servira de couche de confinement.

2.2.1.6 Absorption des verres Ge-Sb-Se

La limite de transmission d'un matériau vers les courtes longueurs d'onde est due à l'absorption électronique ou absorption fondamentale du réseau. Ce phénomène intervient lorsque l'énergie d'un photon incident est suffisante pour faire franchir à un électron la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction [201].

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 1050, fonctionnant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 nm à 2000 nm (figure 2.9).

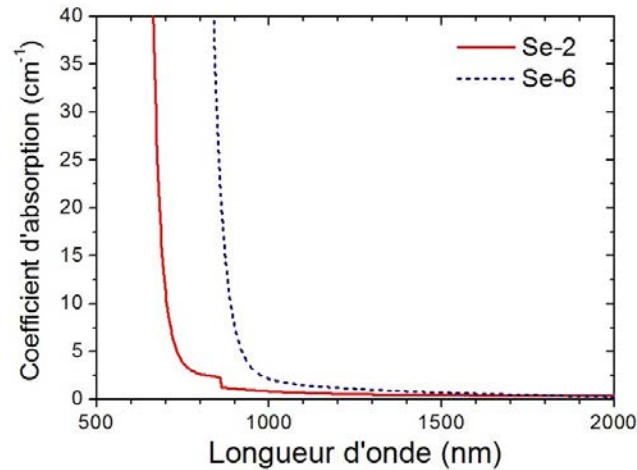


FIGURE 2.9 – Spectres d'absorption des cibles de Se2 et de Se6.

L'absorption peut être mesurée en comparant l'intensité du faisceau de référence I_0 après absorption par l'air, à l'intensité du faisceau transmis I . Cette absorption obéit à la loi de Beer-Lambert, décrite dans la section 1.2.6 du chapitre 1. L'absorbance varie en fonction de la longueur d'onde.

L'augmentation de quantité de Sb_2Se_3 dans la structure des verres génère une tendance à décaler l'absorption fondamentale vers les longueurs d'onde plus élevées, donc le verre nommé Se6 (contenant plus d'antimoine) présente une transmission ($\alpha < 10 \text{ cm}^{-1}$) à partir de 900 nm, alors que le Se2 présente une transmission à partir de 700 nm.

2.2.2 Fabrication des guides de type ridge

Le principe de l'optique intégrée est le confinement de la lumière à l'intérieur de micro-structures nommées guides d'onde. Dans le chapitre 1, nous avons présenté les différentes géométries des guides d'onde, cependant dans le cadre de notre étude, les guides de type ridge formeront la plateforme optique du capteur intégré. La détection par champ évanescent aura lieu grâce à l'interaction de la lumière propagée dans la couche guidante du guide et les molécules contenues dans le superstrat. L'objectif de cette section est, alors, de décrire la mise au point du procédé de fabrication des guides ridge, réalisé au sein de la plateforme CCLO (Centre Commun Lannionais d'Optique) du laboratoire Foton (CNRS UMR 6082), notamment par Jonathan Lemaitre.

Les couches de verres de chalcogénure déposées préalablement par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium [188], ont été utilisées pour fabriquer des guides d'onde ridge. La structure planaire est constituée d'une bicouche de verres de chalco-

génère, dont la couche guidante est faite en Se6 ($\text{Ge}_{12.5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62.5}$) et la couche de confinement en Se2 ($\text{Ge}_{28.1}\text{Sb}_{6.3}\text{Se}_{65.6}$), respectivement (figure 2.10).

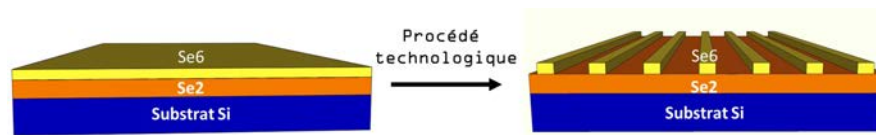


FIGURE 2.10 – Représentation schématique d'un guide plan et des guides ridge en ChGs.

2.2.2.1 Photolithographie

La procédure de réalisation technologique d'un guide ridge commence par une étape de photolithographie permettant le masquage sélectif de la couche et celle-ci est préalable à toute gravure. La photolithographie permet de délimiter l'extension latérale des matériaux sur le substrat. Les motifs deviendront par la suite les différentes zones actives. Le schéma de fabrication de guides ridge est donné sur la figure 2.11.

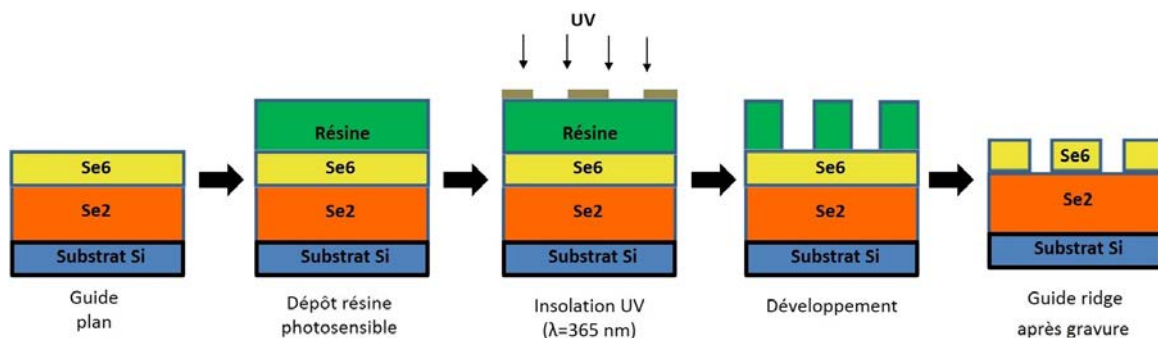


FIGURE 2.11 – Représentation schématique du principe de la photolithographie

Le principe de la photolithographie peut être décrit en trois étapes :

1. **Dépôt de la résine photosensible** : cette opération consiste à appliquer une résine photosensible en film mince d'épaisseur uniforme, de faible rugosité et fortement adhérente sur la surface de l'échantillon. La résine est un polymère absorbant à la longueur d'onde utilisée en photolithographie (UV). Le dépôt est réalisé généralement par spin-coating. Il existe deux types de résines : les résines positives qui permettent que la partie exposée à la lumière UV devienne soluble au révélateur ; alors qu'avec une résine négative, la partie exposée devient insoluble au révélateur.

2. **Insolation** : cette étape concerne l'isolation de la résine photosensible à un rayonnement UV à travers un masque. Les zones exposées vont posséder des propriétés différentes selon le type de résine (positive ou négative) utilisée. Au cours de cette thèse, un rayonnement UV à $\lambda = 375 \text{ nm}$ (i-line) a été utilisé avec une résine positive (Microposit S1805). L'aligneur utilisé dans cette étape est un MJB4 de Suss Microtech.

3. **Développement de la résine** : afin de faire apparaître les zones à graver, dans cette étape le motif du masque est transféré sur l'échantillon par dissolution sélective de la résine dans un développeur MIF319 Microposit.

La dernière étape est la gravure des zones non-protégées décrite ci-dessous.

2.2.2.2 Gravure Réactive Ionique (RIE)

Il existe plusieurs grandes familles de gravure pour la réalisation de guides d'onde en optique intégrée : les techniques dites de gravure (par voie humide ou sèche) et les techniques laser par ablation. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la gravure sèche a été utilisée pour la micro-structuration des guides de type ridge.

On peut distinguer les techniques de gravures humides (chimiques) et sèches (physiques). Les techniques de gravure par voie humide sont les plus simples à mettre en œuvre. Leur principe consiste à réaliser une attaque chimique en solution aqueuse, par un liquide acide ou basique selon la nature du matériau. Cependant, la gravure humide présente généralement l'inconvénient d'être isotrope (même vitesse de gravure dans toutes les directions de l'espace) ce qui crée des attaques latérales notamment dans les zones protégées par la résine. Les solutions utilisées pour la gravure sont choisies en fonction de la nature des couches à graver. Les verres de chalcogénure sont sensibles à l'action des acides et des bases [202]. Cette technique ne peut pas être utilisée lors de la réalisation des guides de type ridge.

Les techniques de gravure sèche quant à elles permettent une gravure anisotrope. Lors d'une gravure sèche le motif du masque est directement transféré par l'intermédiaire de la résine développée sur le matériau sur des profondeurs maximales de quelques micromètres. La technique sur laquelle porte la majorité des efforts actuels est la gravure par voie plasma, dont le principe de base est de créer un plasma contenant des ions dans une chambre à vide où se trouve l'échantillon à graver. Ce plasma est créé dans l'enceinte, entre une anode et une cathode, par une décharge radiofréquence (RF). Les ions viennent bombarder le substrat posé sur la cathode et arrachent des atomes du matériau cible. Plus avantageusement, dans le cas de la gravure ionique réactive (RIE : Reactive Ion Etching) le plasma est réactif, ainsi les ions réagissent alors avec le matériau à graver. Les gaz employés sont généralement à base de fluor et de chlore, avec adjonction d'oxygène et d'argon [203].

Une variante de la gravure RIE est obtenue par l'utilisation d'un réacteur ICP (Inductively Coupled Plasma), qui permet d'engendrer des plasmas de haute densité en augmentant le taux d'ionisation grâce à la polarisation RF d'une antenne (inductance) placée autour de la source. Ceci engendre une plus grande efficacité pour ioniser et dissocier les espèces gazeuses introduites dans le réacteur pour la gravure. L'autre avantage du réacteur ICP destiné à la gravure est l'application d'une puissance LF au porte-substrat engendrant une tension d'auto-polarisation ayant pour rôle de contrôler l'énergie des ions impactant la surface. L'influence de la puissance ICP permet surtout d'augmenter les vitesses de gravure [204].

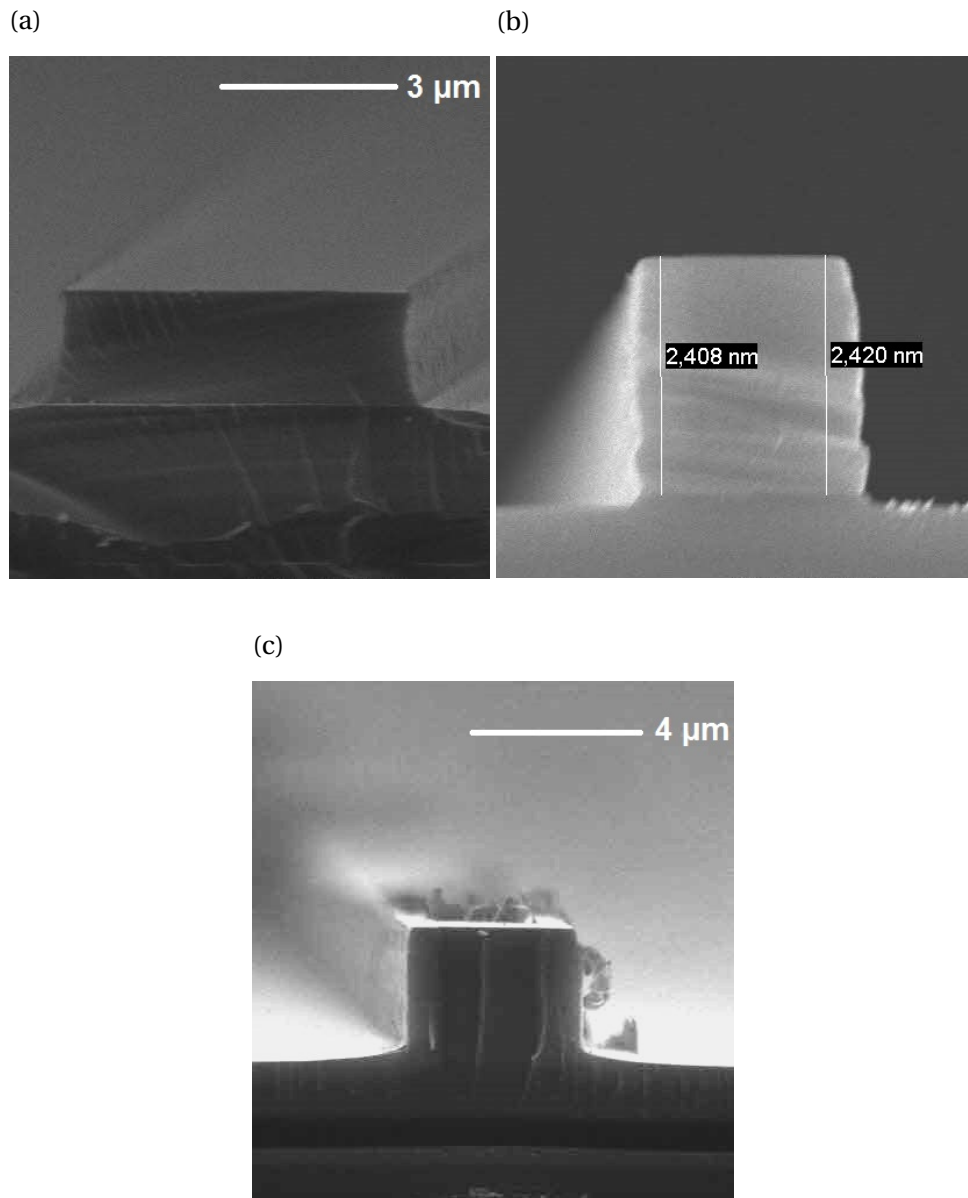


FIGURE 2.12 – Images obtenues par MEB des sections des guides ridge en verres de chalcogénure réalisés pour la mise au point du procédé de gravure RIE-ICP suivant les paramètres : (a) $P_{\text{RIE}} = 50$ W, $P_{\text{ICP}} = 400$ W sous SF_6 . (b) $P_{\text{RIE}} = 50$ W, $P_{\text{ICP}} = 400$ W sous CHF_3 . (c) $P_{\text{RIE}} = 25$ W, $P_{\text{ICP}} = 50$ W sous CHF_3 .

Dans le cadre de mes travaux doctoraux, la gravure de couches de verres de chalcogénure a été effectuée pour la première fois au sein de la plateforme CCLO du laboratoire Foton. Ainsi, afin d'obtenir des dispositifs de qualité optique, une étude d'ajustement et d'optimisation des paramètres expérimentaux a été d'abord menée pour obtenir des guides ridge avec une rugosité faible et une verticalité des flancs de gravure. Cette étude concerne la mise au point de la sélectivité de la gravure, définie par le rapport entre la vitesse de gravure de la couche de chalcogénure et la vitesse de gravure de la résine.

Deux types de gaz ont été alors testés, à savoir l'hexafluorure de soufre (SF_6) et le trifluorométhane (CHF_3). Les paramètres expérimentaux qui ont été optimisés sont : la

puissance RIE (P_{RIE}) et la puissance ICP (P_{ICP}). Les gammes de variation utilisées sont $P_{RIE} = 25 - 50$ W et $P_{ICP} = 50 - 400$ W. Le flux gazeux et la pression dans l'enceinte ont été fixés à 5 sccm et 5 mTorr, respectivement. Plusieurs essais de gravure ont été effectués et la figure 2.12 présente les résultats les plus significatifs.

La figure 2.12 présente les images obtenues par MEB après différents tests de gravure. Nous pouvons constater que l'isotropie de la gravure dans le cas de l'utilisation du gaz SF_6 (figure 2.12a) est plus forte que celle du CHF_3 (figure 2.12b) pour des paramètres de gravure identiques avec $P_{RIE} = 50$ W, $P_{ICP} = 400$ W, ce qui affecte la verticalité des flancs. Par ailleurs, dans le cas de la gravure sous CHF_3 (figure 2.12b), le guide présente une rugosité des flancs très importante, ce qui nous a amené à réduire la puissance RIE à 25 W et la puissance ICP à 50 W. Ainsi, pour cette puissance plus faible (figure 2.12c), la rugosité du guide devient plus faible et la verticalité des flancs est assurée tout en ayant avec une vitesse de gravure (300 nm/min) acceptable.

Ces résultats ont permis donc de déduire, d'une part, que la puissance RIE a une influence directe sur la rugosité et sur la verticalité des flancs, et d'autre part, que la puissance ICP modifie la vitesse de la gravure, comme le montre le tableau 2.4.

La sélectivité de la gravure (v_{ChGs}/v_{resine}) a été ensuite évaluée en fonction de la puissance ICP appliquée. Le tableau 2.4 résume les vitesses de gravure obtenues pour différentes puissances P_{ICP} . Les paramètres qui ont été fixés pour cette étude sont : la puissance $P_{RIE} = 25$ W, le débit gazeux de CHF_3 égal à 5 sccm et une pression dans l'enceinte de 5 mTorr.

P_{ICP}	Vitesse de gravure chalcogénure (nm/min)	Vitesse de gravure résine (nm/min)	Sélectivité
0	0	0	0
50	300	15	20
75	380	40	9.5
100	500	50	10
400	2000	120	16.66

TABLEAU 2.4 – Évolution des vitesses de gravure des couches en chalcogénure et de la résine, en fonction de la puissance ICP appliquée pour $P_{RIE} = 25$ W, pression égale à 5 mTorr et débit de CHF_3 égal à 5 sccm.

L'évolution de la vitesse de gravure des verres de chalcogénure et celle de la résine, respectivement, sont tracées en fonction de la puissance P_{ICP} sur la figure 2.13a. De la même manière, la figure 2.13b présente les résultats de la sélectivité de la gravure en fonction de P_{ICP} . Une valeur de sélectivité d'environ 10 a donc été obtenue.

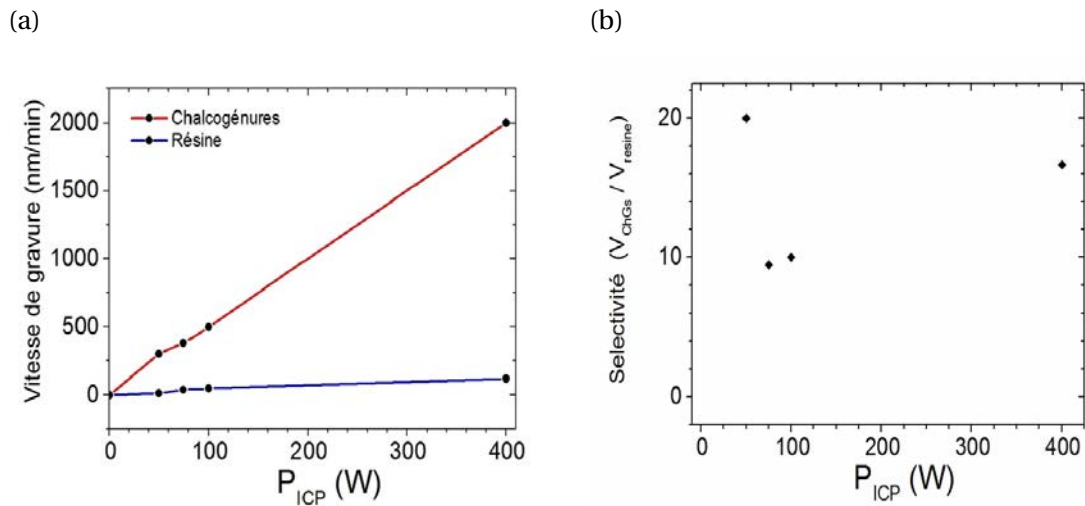


FIGURE 2.13 – Évolution de (a) la vitesse et (b) la sélectivité de la gravure en fonction de la puissance ICP (P_{ICP}) appliquée.

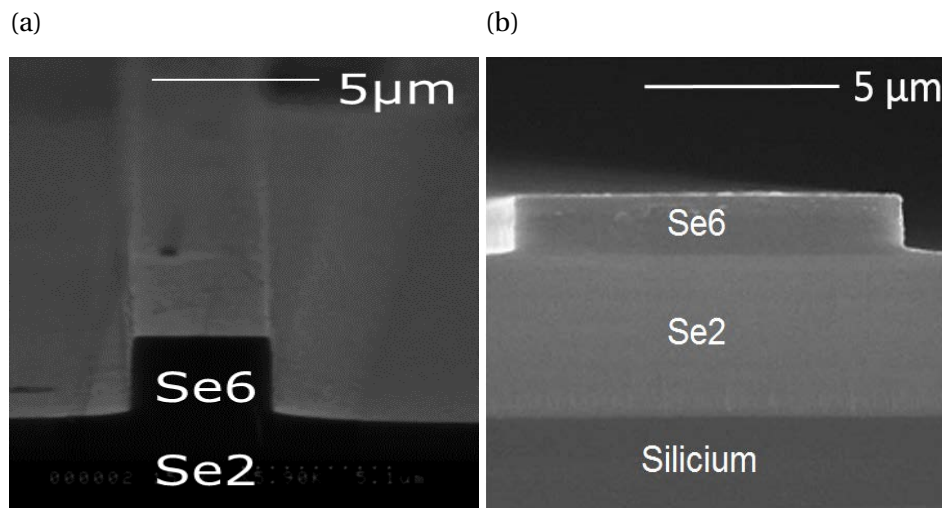


FIGURE 2.14 – Images obtenues par MEB des sections de guides ridge en verres de chalcogénure (couche guidante en Se6 déposée sur une couche de confinement en Se2) gravés sous les paramètres optimaux de gravure : $P_{RIE} = 25$ W, $P_{ICP} = 75$ W, pression égale à 5 mTorr et débit de CHF_3 égal à 5 sccm pour une vitesse de gravure égale à 380 nm/min. [205]

Après plusieurs essais de gravure, il a donc été possible d'obtenir les paramètres optimisés de la gravure RIE-ICP des couches de chalcogénure qui sont : 25 W RF de puissance RIE, 75 W de puissance ICP, 5 sccm de débit du gaz de CHF_3 et 5 mTorr de pression dans l'enceinte, permettant une sélectivité environ égale à 10. Ainsi, pour la gravure des verres de chalcogénure dans ces conditions, la résine doit avoir au moins une épaisseur égale à 1/10 de celle de la couche de chalcogénure à graver. Les images obtenues par MEB des guides ridge fabriqués sous ces paramètres optimisés sont visibles sur la figure 2.14.

Un masque dédié au procédé de photolithographie a également été conçu afin de fabriquer différentes configurations de guides ridge (figure 2.15). Ainsi, des dispositifs pas-

sifs ont été ensuite réalisés, dont les couches guidantes présentent des largeurs qui varient entre 8 et 14 μm . Les configurations pour les guides ridges réalisés sont :

- Des guides spirales (figure 2.15a) de longueur totale égale à 22.5 mm, avec un rayon interne de 200 μm et un gap de séparation de 50 μm .
- Des guides 'S' (figure 2.15b) ont été réalisés présentant des longueurs entre 12 et 37 mm et avec des rayons internes de 150 μm .
- Des jonctions 'Y' (figure 2.15c) présentant des largeurs de bras de 500 μm et des rayons de courbure de 200 μm .

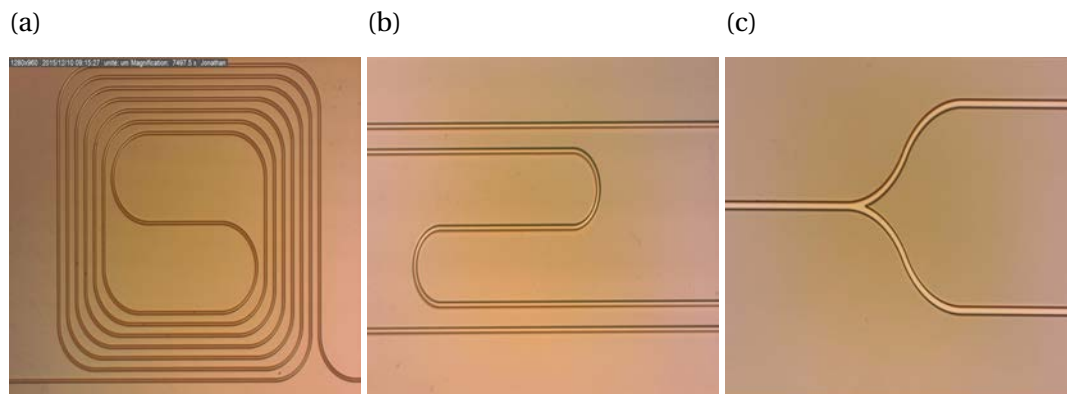


FIGURE 2.15 – Images obtenues au microscope optique des guides ridge en verres de chalcogénure réalisés au sein du laboratoire FOTON en configuration (a) spirale, (b) guide 'S' et (c) jonction 'Y' [205].

L'optimisation de la gravure RIE-ICP avec un plasma de CHF_3 a permis d'obtenir des guides ridge de bonne qualité présentant des flancs bien verticaux et une faible rugosité. Une vitesse de gravure des couches de verres de chalcogénure d'environ 380 nm/min a été obtenue, en appliquant un rapport entre les puissances P_{ICP} et P_{RIE} égal à 3. Grâce à la mise au point du procédé de réalisation des guides ridge, différentes structures passives ont été réalisées permettant la mesure des pertes optiques et des tests de transduction qui seront développés dans le chapitre 4.

2.3 Banc de couplage pour le MIR

Pour caractériser optiquement la plateforme intégrée en verres de chalcogénure, un banc de caractérisation de couplage opérant dans le MIR a été réalisé au laboratoire Foton. Cette thématique étant nouvelle au sein du laboratoire, dans le cadre de mon travail doctoral, j'ai dû mettre en place ce banc de couplage horizontal, le tester et l'étalonner. Dans ce qui suit, les différents éléments du banc de couplage en optique guidée seront exposés en détail.

2.3.1 Éléments du banc de couplage pour le MIR

2.3.1.1 Laser à cascade quantique (QCL)

Pour ce travail de thèse, la source lumineuse utilisée est un laser à cascade quantique (QCL) fonctionnant en régime continu d'*Alpes Laser* émettant à la longueur d'onde égale à $7.7 \mu\text{m}$ ($1297 - 1300 \text{ cm}^{-1}$). Le fonctionnement et les caractéristiques des lasers à cascade quantique ont été décrits dans la section 1.3.1 du premier chapitre.

Le QCL requiert un refroidissement pour éviter l'échauffement de la puce et donc un dysfonctionnement du laser. Cette nécessité est assurée à l'aide d'un élément Peltier intégré dans le boîtier et d'un "chiller" (équipement de production d'eau froide en circuit fermé qui permet le refroidissement et le contrôle de la température d'eau). L'élément Peltier est commandé par une unité de contrôle de température TCU 200 également de la marque *Alpes Laser*. La gamme de température accessible varie entre $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ et $20 \text{ }^\circ\text{C}$. La caractérisation en terme spectrale et de puissance sera abordée plus tard dans la section 2.3.2.1.

2.3.1.2 Objectifs pour le MIR

Étant donné la grande divergence du faisceau émis par le QCL, deux objectifs fabriqués en ZnSe sont utilisés afin de collimater le faisceau et/ou de le faire converger. Ces objectifs de la marque *Innovation Photonics* ont été choisis pour permettre un meilleur couplage du faisceau à la sortie du QCL avec une fibre monomode fabriquée en verres de chalcogénure qui nous servira pour coupler la lumière dans la structure guidante intégrée et pour la collection à la sortie du guide. Les spécifications du fabricant annoncent une transmittance élevée entre 90% et 96% dans la gamme spectrale comprise entre 2 et 12 μm (figure 2.16), une ouverture numérique de 0.25, une distance focale égale à 6 mm et une distance de travail qui dépend de la longueur d'onde (environ 5 mm à 7.7 μm).

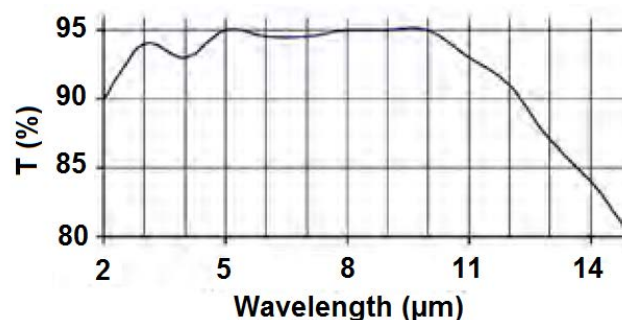


FIGURE 2.16 – Spectre de transmission de l'objectif ZnSe dans le MIR.

2.3.1.3 Fibre optique en chalcogénure

Des fibres microstructurées monomodes en verres de chalcogénure ($\text{As}_{32}\text{Se}_{68}$) fournies par la société *SelenOptics*, transmettant de 1.5 μm à 10 μm , sont utilisées pour les

travaux expérimentaux de cette thèse. L'indice de réfraction est égal à 2.81 dans le MIR. Le diamètre du coeur est égal à 13 μm tandis que le diamètre de la gaine est égal à 125 μm . Elles présentent une atténuation inférieure à 1 dB/m entre 5.5 μm et 9.0 μm . La courbe d'atténuation dans le MIR est présentée sur la figure 2.17.

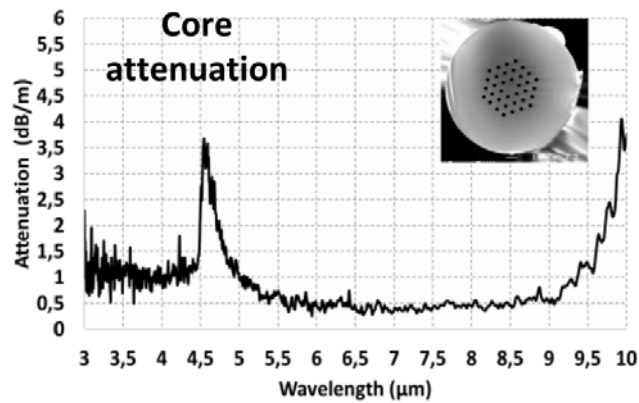


FIGURE 2.17 – Atténuation des fibres optiques à base de AsSe en fonction de la longueur d'onde.

Étant donné l'extrême fragilité des fibres en verres de chalcogénure, le clivage classique utilisé pour des fibres en silice n'est pas adapté. Pour répondre à ce besoin, un protocole de clivage pour des fibres en chalcogénure a été développé au cours de cette thèse en collaboration avec Céline Grave, une étudiante de l'ENSSAT dans le cadre d'un stage à Photonics Bretagne.

Cette fibre est utilisée pour coupler la lumière provenant du QCL à l'entrée du guide intégré. Elle assure un couplage plus aisé qu'en espace libre car elle permet un repère physique de la fibre par rapport à la face d'entrée du guide d'onde.

2.3.1.4 Photodétecteurs pour le MIR

Le banc pour la caractérisation optique dans le MIR est équipé avec deux types de détecteurs de radiation : une thermopile étalonnée et un photo-détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure).

Une thermopile est un détecteur thermique constitué d'un disque noir faisant office de corps noir absorbant tout le rayonnement électromagnétique dans une fenêtre en longueur d'onde allant de 0.2 μm à 50 μm . Le rayonnement absorbé chauffe les soudures chaudes d'une succession de thermocouples associés en série; la référence de température est donnée par la monture extérieure, qui est à la température ambiante. Lorsque l'équilibre est atteint, une tension proportionnelle à la différence de température entre le disque noir et la monture extérieure est mesurée.

La thermopile utilisée est l'Ophir 7Z02621, calibrée dans la gamme 0.19 - 20 μm pour des puissances optiques comprises entre 10 μW et 3 W. La courbe d'atténuation dans le MIR est affichée sur la figure 2.18.

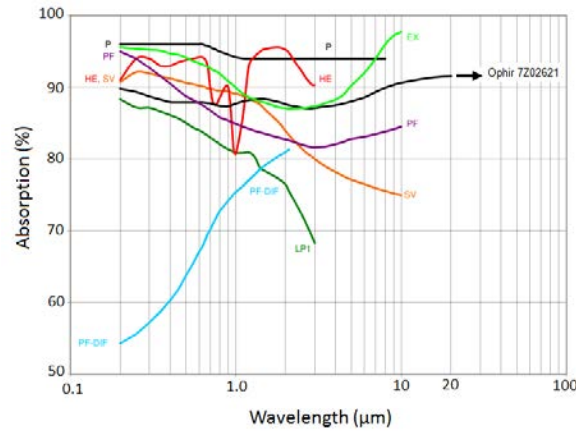


FIGURE 2.18 – Spectre d’absorption du rayonnement électromagnétique de la thermopile Ophir 7Z02621 en fonction de la longueur d’onde.

Les détecteurs MCT, décrits dans la section 1.3.1, sont capables d’opérer dans la gamme spectrale s’étendant de 1 à 20 μm . Leur coupure spectrale sera alors déterminée en ajustant leurs pourcentages de composition. Le détecteur MCT utilisé pour les caractérisations optiques est un *Horiba* DSS-MCT14 020L de surface active égale à 2x2 mm² et refroidi à l’azote liquide. Sa réponse spectrale, soit la détectivité D en fonction de la longueur d’onde (cf. relation 1.7 du chapitre 1), est représentée sur la figure 2.19. Quant aux caractéristiques de performance, la puissance équivalente du bruit (NEP) est égale à $5 \times 10^{-12} \text{ W Hz}^{-1/2}$ et la bande passante est de 5 kHz.

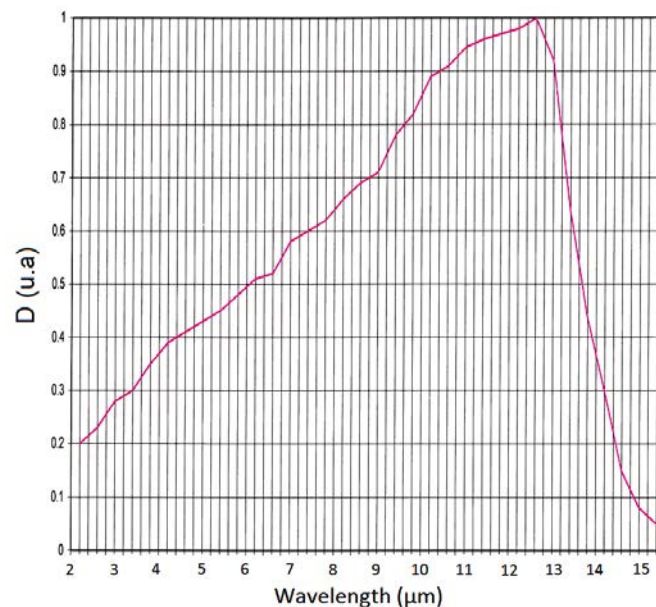


FIGURE 2.19 – Réponse spectrale du photodétecteur MCT Horiba DSS-MCT14 020L

2.3.1.5 Caméra d’imagerie thermographique

La thermographie infrarouge est une méthode d’imagerie qui utilise des systèmes permettant d’acquérir des images infrarouges qui transcrivent la distribution spatiale de la

température des objets observés et de les transformer en images visibles. C'est un moyen de mesure de l'énergie thermique d'un corps. Cette technique permet également d'observer les variations des gradients de température au cours du temps et elle s'effectue généralement dans une bande spectrale qui s'étend de 2 à 15 μm , et plus particulièrement dans les fenêtres 2-5 μm et 7-15 μm . La thermographie infrarouge est appliquée dans des domaines très variés tels que le contrôle de qualité, la santé, la défense et la métallurgie entre autres [206].

Le profil d'intensité des modes guidés à la sortie des guides de type ridge peut être observé à l'aide d'une caméra thermographique qui enregistre les différents rayonnements infrarouges collectés à la sortie de la structure guidante étudiée. Ces rayonnements varient en fonction de la puissance de sortie correspondant à des valeurs différentes de température. Le système de mesure par infrarouge consiste à ce que l'optique de la caméra focalise les radiations de l'objet à mesurer vers le détecteur. Ce dernier transforme alors l'information reçue en un signal qu'il transmet vers l'affichage.

La caméra thermographique Optris PI400 a été utilisée pour les expériences de cette thèse. Cette caméra est un micro-bolomètre performant dans la gamme 7.5-13 μm , présentant une résolution de 382 x 288 pixels et un seuil thermique de détection de 40 mK (figure 2.20). A l'aide de cet appareil et de l'objectif ZnSe, il a été possible d'imager par champ proche les faisceaux propagés à la sortie des structures guidantes et les puissances associées.

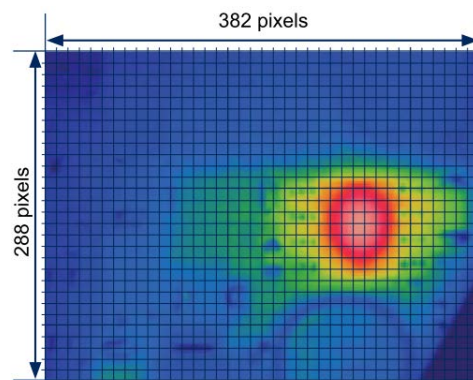


FIGURE 2.20 – Surface active de détection de la caméra thermographique Optris PI400.

2.3.2 Montage du banc d'injection pour le MIR et étalonnage

Un banc d'injection adapté aux caractérisations optiques dans le MIR a été mis en place pendant mes travaux de thèse au sein du laboratoire Foton. Il est composé par une source laser à cascade quantique (QCL 5246 d'Alpes Laser) émettant à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$, des objectifs en ZnSe transmettant de 2 à 12 μm , d'une fibre optique en verres de chalcogénure (en $\text{As}_{32}\text{Se}_{68}$), d'une caméra thermographique Optris PI400 travaillant entre 7.5 μm et 13 μm , d'une caméra opérant dans la gamme spectrale du visible et des platines de translation suivant les 3 axes micrométriques. La figure 2.21 montre l'ensemble de la configu-

ration expérimentale qui permettra de réaliser les différentes caractérisations optiques à $7.7 \mu\text{m}$.

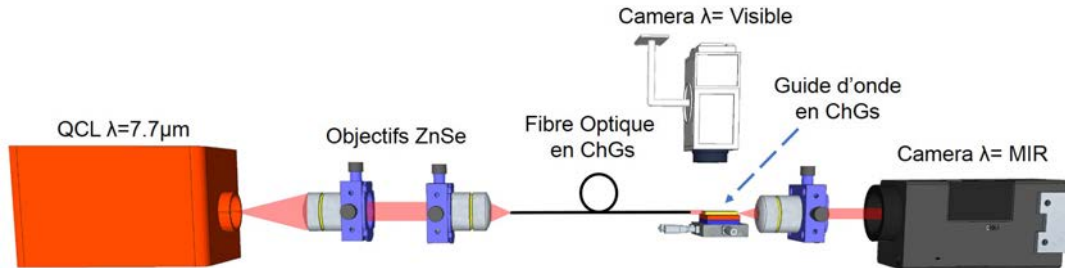


FIGURE 2.21 – Représentation schématique de la configuration expérimentale du banc de couplage dans le MIR.

Dans ce système expérimental, le faisceau émis par la source laser à cascade quantique à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$, est collimaté par un objectif en ZnSe puis injecté dans la fibre optique micro-structurée en ChGs à l'aide d'un second objectif. Cette fibre est ensuite employée pour le couplage avec la plateforme intégrée. Le mode optique se propageant dans le guide est alors imagé sur la caméra thermographique, à l'aide d'un objectif en ZnSe. De plus, une caméra fonctionnant dans la gamme spectrale du visible permet de visualiser l'échantillon et la fibre par une vue de dessus afin d'optimiser l'injection de lumière par l'intermédiaire de réglages mécaniques micrométriques.

2.3.2.1 Caractérisation de la source lumineuse (QCL) pour le MIR

La source laser à cascade quantique (*QCL d'Alpes Laser*) opérant en continu, permet une variation de la puissance de sortie en fonction de la température interne de la puce. Une caractérisation initiale a été réalisée afin de déterminer l'évolution de la puissance notée P_{out} en fonction du courant I_{QCL} injecté à la puce. Le courant est piloté par la source modulable *LDX-3232* de *Lightwave*. Simultanément, le contrôle de température a été effectué à l'aide d'un chiller (*Huber Unichiller 007-MPC*) et d'un élément Peltier commandé par l'unité de contrôle de la température *TCU 200 d'Alpes Laser*. Pour la caractérisation de P_{out} , le faisceau émis par le QCL a été collimaté et la puissance optique a été mesurée par la thermopile *Ophir 7Z02621*. Cette configuration expérimentale est représentée sur la figure 2.22.

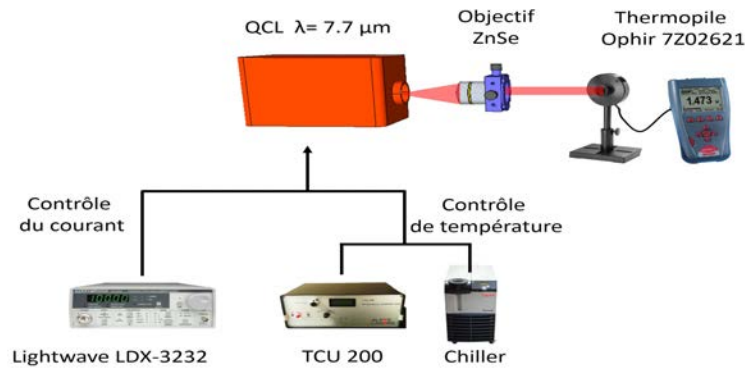


FIGURE 2.22 – Configuration expérimentale pour la caractérisation de la puissance optique de sortie du QCL en fonction du courant injecté à la puce.

Ainsi les courbes de réponse, concernant l'évolution de la puissance de sortie P_{out} en fonction du courant I_{QCL} injecté pour une gamme de températures internes comprises entre -30°C et 20°C , sont affichées sur la figure 2.23.

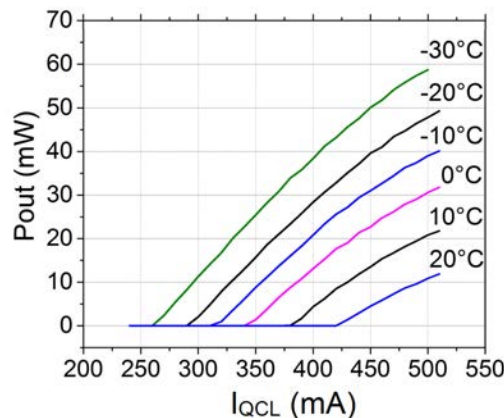


FIGURE 2.23 – Évolution de la puissance optique de sortie du QCL en fonction du courant injecté à la puce pour différentes valeurs de température.

Selon les résultats de la figure 2.23, la puissance de sortie P_{out} augmente avec le courant I . Nous pouvons aussi remarquer qu'il existe un seuil d'émission laser unique pour chaque valeur de température. Les seuils laser ont une valeur plus basse pour les températures les plus faibles. En outre, en terme de puissance émise, P_{out} décroît en augmentant la valeur de la température interne. Donc, la valeur maximale de P_{out} a été mesurée pour la plus faible température interne (-30°C).

Par ailleurs, le QCL a également été caractérisé spectralement en fonction de la température interne de la puce. Le balayage de température a été effectué en utilisant l'élément Peltier (commandé par l'unité TCU 200) et à l'aide de l'équipement de refroidissement (chiller). Le faisceau émis par le QCL a d'abord été collimaté puis focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur *Horiba iHR 320* et quantifié par le photodétecteur *Horiba DSS-MCT14 020L*, comme indiqué sur la figure 2.24.

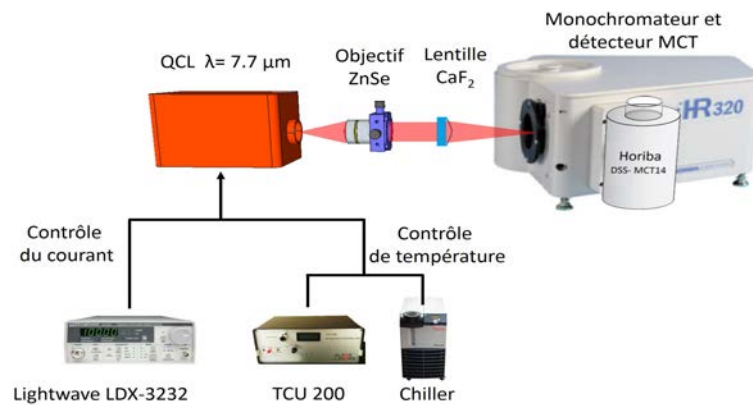


FIGURE 2.24 – Configuration expérimentale pour la caractérisation spectrale du QCL en fonction de la température interne de la puce.

Même si la puissance optique émise par le QCL est plus élevée pour la gamme de températures comprises entre -30°C et -10°C , les températures internes employées pour cette expérience ont été fixées à 0°C , 5°C et 10°C , respectivement. Ces températures représentent les valeurs optimales en considérant deux contraintes : d'une part, un effet de condensation de l'eau sur la surface du boîtier du QCL qui apparaissait après quelques minutes d'utilisation, pour des températures égales ou inférieures à 0°C . Dans ce cas, l'eau présente sur la fenêtre du QCL atténuait la puissance optique à cause de l'absorption de l'eau dans le MIR. D'autre part, la température égale à 10°C représente la température maximale qu'il est recommandable d'utiliser afin d'éviter un endommagement par surchauffe prolongée de la puce. La caractérisation spectrale du QCL en fonction de la température interne de la puce avec un courant constant $I_{\text{QCL}} = 390 \text{ mA}$ est alors représentée sur la figure 2.25 .

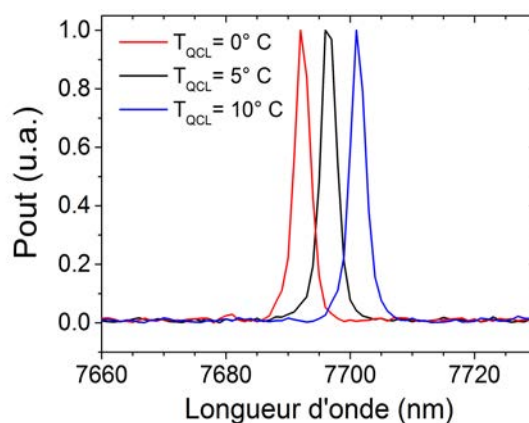


FIGURE 2.25 – Caractérisation spectrale du QCL en fonction de la température interne de la puce.

Nous pouvons constater d'après les résultats de la figure 2.25, que l'émission spectrale du QCL peut être légèrement modifiée en fonction de la température interne de la puce. En contrôlant la température à 0°C , 5°C et 10°C , les pics d'émission laser sont centrés à 7692 nm (1300 cm^{-1}), 7696 nm (1299 cm^{-1}) et 7700 nm (1298 cm^{-1}), respectivement. Une

largeur spectrale à mi-hauteur de 3 nm environ a été déterminée pour les émissions aux différentes températures.

2.3.2.2 Caractérisation du photodétecteur (Caméra thermographique) pour le MIR

La récente exploitation du MIR a été limitée par une instrumentation réduite (sources lumineuses, guides d'onde, photodétecteurs, polariseurs, etc...), ralentissant ainsi l'extrapolation des techniques de détection classique du visible et du proche IR (notamment à 1550 nm), vers les longueurs d'onde plus élevées. Néanmoins, en dépit de cette restriction technologique qui augmente la difficulté des expériences dans ce domaine spectral, différentes équipes de recherche ont réussi à réaliser des détections de substances absorbantes au delà de 2 μm (comme ceci a été présenté dans le chapitre 1). Ainsi, la mesure de la puissance optique est une étape cruciale mais qui n'est pas toujours évidente en utilisant des photodétecteurs.

Une méthodologie qui a montré une haute effectivité pour la mesure d'une puissance dans le MIR, au cours de ces récentes années, est la collection et la quantification du faisceau laser en plaçant un objectif et une caméra à la sortie du guide d'onde. À titre d'exemple, une caméra InSb a été utilisée pour la quantification de l'intensité optique à la sortie de guides d'onde dans la gamme 2.7 - 3.8 μm [7, 9, 207, 208].

Nous avons donc décidé d'utiliser cette technique pour l'intégrer à la configuration expérimentale(figure 2.21). En effet, la caméra a l'avantage de permettre la vérification de la propagation guidée et la mesure de l'intensité transmise, alors que le MCT peut mesurer une puissance mais sans avoir la certitude qu'elle correspond à la propagation guidée.

Le rayonnement thermique qui a été collecté et imagé sur la caméra MIR, peut être alors converti en puissance optique à l'aide d'un traitement d'image effectuée sous Matlab. Ce code effectue, notamment, une intégration à deux dimensions de la matrice d'intensité (valeurs des pixels), mesurée par la caméra. Cette matrice de pixels, autrement dit, la fenêtre de calcul est illustrée sur la figure 2.26.

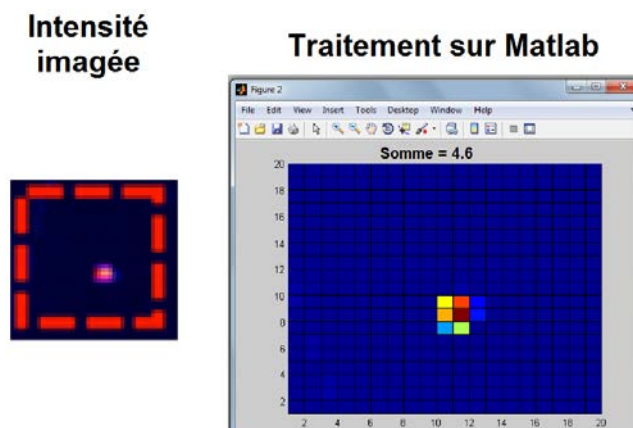


FIGURE 2.26 – Traitement par le logiciel Matlab de l'intensité imagée.

La réponse de la caméra MIR, représentant donc le détecteur de puissance de notre configuration expérimentale, a été ensuite caractérisée. Cette étape concerne l'étude de la linéarité de la caméra en terme de mesure de puissance. Pour cette expérience, le faisceau provenant du QCL est collimaté et collecté par la caméra MIR. Le code Matlab permet le traitement des données acquises des images enregistrées pour différentes puissances provenant du QCL. La puissance calculée par le code (P_{cam}) est évaluée en fonction du courant I_{QCL} injecté à la puce du QCL pour une température interne égale à $T_{QCL}=10^{\circ}C$ (figure 2.27). L'intervalle des valeurs de I_{QCL} est compris entre 377 et 392 mA, afin d'éviter que le capteur de la caméra soit abimé par des puissances trop importantes du QCL. Il faut noter que, dans cette gamme de courant, le QCL a une réponse linéaire en terme de puissance pour les courants compris entre 378 et 392 mA. Sur la figure 2.27, le point correspondant à $I_{QCL} = 377$ mA est en dehors du domaine de linéarité du QCL et ne doit pas être considéré.

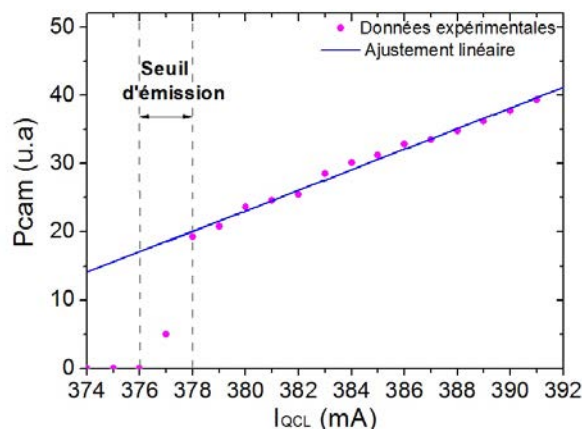


FIGURE 2.27 – Évolution de la puissance calculée P_{cam} en fonction du courant noté I_{QCL} appliqué au QCL.

À partir des résultats de la figure 2.27, nous déduisons que la réponse de la caméra MIR suit le comportement de la source laser (QCL) en terme de puissance, en observant d'abord une croissance exponentielle autour du seuil d'émission (entre 376 mA et 378 mA pour $T_{QCL}=10^{\circ}C$), puis un comportement linéaire identique à celui du QCL pour des courants injectés entre 378 mA et 392 mA.

Ces résultats ont permis d'une part, de valider la méthodologie pour la mesure et le calcul de la puissance lors de l'utilisation de la caméra MIR comme détecteur de puissance et d'autre part, de déterminer la gamme de courants I_{QCL} pour obtenir une réponse linéaire.

2.4 Conclusion

En conclusion, les verres de chalcogénure représentent des matériaux prometteurs pour les applications de capteurs dans le MIR grâce à leur large domaine de transpa-

rence et à leur large gamme d'indice de réfraction variant selon leur composition. Nous avons donc choisi d'utiliser ces matériaux pour développer une plateforme en optique intégrée à base de verres de chalcogénure. Dans cet objectif, le dépôt des couches minces de composition $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ par pulvérisation cathodique a été réalisé par l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Ensuite, des guides de type ridge ont été fabriqués au sein de la plateforme CCLO du laboratoire Foton en mettant en place une nouvelle procédure technologique adaptée à ces matériaux.

De plus, un banc de caractérisation optique pour le MIR a été mis en place au courant de mes travaux doctoraux. Cette configuration expérimentale sera utilisée pour étudier les performances des guides de type ridge en verres de chalcogénure et pour tester le transducteur intégré à onde évanescente, notamment pour la détection de substances liquides absorbantes à $7.7 \mu\text{m}$. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude théorique de la détection par onde évanescente des molécules absorbantes afin de déterminer, d'une part, la géométrie du capteur pour une performance optimale et afin d'estimer, d'autre part, les seuils de détection pour différents gaz ou liquides dans le MIR.

Chapitre 3

Optimisation du transducteur intégré pour la détection de molécules dans le MIR

Sommaire

PRÉAMBULE : Étude spectrale de molécules absorbantes dans le MIR	79
3.1 Introduction	88
3.2 Méthode de l'Indice Effectif	88
3.3 Facteur de champ évanescent	101
3.4 Optimisation des dimensions du transducteur	102
3.5 Étude des caractéristiques du transducteur intégré	106
3.5.1 Sensibilité	106
3.5.2 Seuil de détection	109
3.6 Application à la détection de molécules cibles dans le MIR	110
3.6.1 Détection dans un milieu non-absorbant	110
3.6.1.1 Milieux gazeux	110
3.6.1.2 Milieux liquides	114
3.6.2 Détection dans un milieu absorbant	116
3.7 Conclusion	120

PRÉAMBULE : Étude spectrale de molécules absorbantes dans le MIR

L'objectif de mon travail doctoral est de détecter des molécules qui possèdent des bandes d'absorption dans le MIR par onde évanescente, notamment dans le domaine sociétal de l'environnement. Ces molécules qui peuvent être contenues dans l'eau ou dans l'air ont des effets nocifs dans notre vie quotidienne.

Cette partie est donc consacrée à l'étude de quelques substances polluantes dans l'air, absorbantes notamment autour de $7.7 \mu\text{m}$ en milieux gazeux ou aqueux. De plus, l'absorption de l'eau dans le MIR est analysée puisqu'elle représente le principal inconvénient lors de la détection de molécules polluantes en milieu aqueux dans cette région spectrale. L'étude bibliographique de molécules absorbantes dans la gamme spectrale du MIR, est effectuée en considérant le contexte des collaborations mises en place au sein du laboratoire Foton et la longueur d'onde égale à $7.7 \mu\text{m}$ du banc de couplage développé.

Gaz

L'air est l'une des ressources les plus importantes dont dépend la vie. La modernisation et le progrès humain ont provoqué un accroissement de la pollution de l'air, les principaux facteurs responsables étant l'industrie, la circulation automobile et l'urbanisation.

La pollution de l'air est alors définie comme la présence dans l'atmosphère d'un ou plusieurs contaminants, en quantité et pour une durée, agressifs pour la santé ou le bien-être humain mais aussi pour les vies animale ou végétale. Cependant, la pollution de l'air peut être aussi causée par des facteurs indépendants du contrôle humain, les sources de pollution les plus importantes sont l'activité volcanique et les feux de forêts [209].

La détection de gaz nocifs et inflammables devient donc nécessaire à la fois des points de vue domestique et industriel si l'on considère la croissance de la pollution atmosphérique ces dernières années. Les polluants atmosphériques tels que : SO_2 , NO_2 , O_3 , CH_4 , N_2O ont des effets sur les santés humaine et animale. Le problème causé par cette pollution serait aisé à résoudre si ces polluants restaient au même endroit, mais malheureusement, ces gaz se déplacent sur des centaines et même des milliers de kilomètres à partir de leur source d'émission ayant pour conséquence la formation de pluies acides, ainsi que la pollution photochimique. Donc, tous ces types de polluants ont un impact global : l'effet de serre, qui est corrélé avec le réchauffement global de la Terre et la destruction de la couche d'ozone, laquelle nous protège des rayons solaires UV. Pour les sécurités humaine et animale ainsi que la protection de l'environnement, il est nécessaire de détecter l'émission de tels gaz polluants de manière à ne pas excéder une certaine concentration autorisée dans l'atmosphère [210].

Dioxyde de carbone (CO₂)

Le dioxyde de carbone (CO₂) est le principal responsable de l'effet de serre résultant de l'activité humaine. L'effet de serre est un processus naturel qui intervient dans le bilan radiatif et thermique terrestre. Une partie des rayonnements émis par le soleil est absorbée par la Terre qui émet ensuite des rayonnements infrarouges qui sont en partie retenus par l'atmosphère suite à la présence de divers gaz, principalement la vapeur d'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O) et l'ozone (O₃). Ces gaz permettent de maintenir une température moyenne sur terre aux alentours de 15°C. Sans l'effet de serre, la température moyenne sur Terre serait d'environ -18°C [211].

Le CO₂ émis dans l'atmosphère provient principalement de deux types de sources : les sources diffuses (transports, chauffage) et les sources fixes (industries, raffineries, centrales électriques à charbon, ...). L'utilisation à grande échelle d'énergies fossiles (pétrole, gaz et charbon) constitue la principale cause d'augmentation de l'effet de serre suite à l'émission massive de CO₂. A titre d'exemple, une centrale thermique au charbon de 630 MWh génère 420 tonnes de CO₂ par heure. Ce secteur représente 45% des émissions de gaz à effet de serre [212].

La prise de conscience de l'augmentation de l'effet de serre est une évidence. La communauté internationale a établi des règles de régulation des émissions de CO₂. Le protocole de Kyoto en est l'une bonne illustration. Entré en vigueur en 1995, il est une des premières résolutions mondiales incitant à la réduction des émissions de CO₂ via un système de quotas [213].

Dans le but de détecter les gaz de pollution atmosphérique et plus particulièrement le CO₂, une grande variété de capteurs spectroscopiques a démontré leur efficacité. Ils ont été développés en espace libre [214] et en optique guidée [215–217]. Ces capteurs spectroscopiques ont ciblé la forte bande d'absorption du CO₂ à 4.30 μm, qui correspond aux vibrations d'élongation antisymétriques des liaisons carbone-oxygène [218] (figure 3.1) :

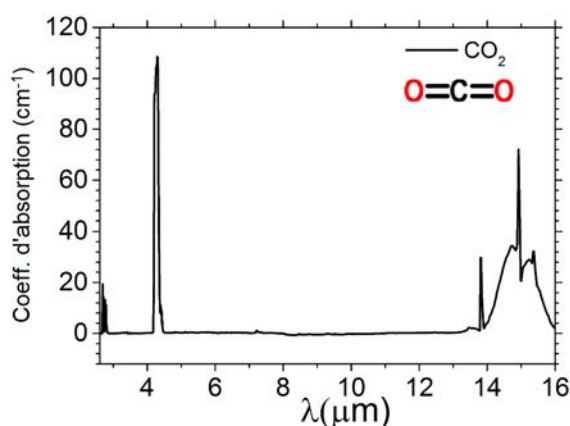


FIGURE 3.1 – Spectre d'absorption du dioxyde de carbone (CO₂) dans le MIR [215].

Méthane (CH₄)

Le méthane (CH₄) est le plus simple des hydrocarbures de la famille des alcanes. Il est présent dans l'atmosphère terrestre en concentration variable, tant dans l'espace que dans le temps : sa concentration en 2010 était de l'ordre de 1800 ppb, soit environ 200 fois moins que celle du CO₂. Cette concentration a pu varier à l'échelle géologique, mais sans enregistrement direct [219].

Le méthane est un puissant gaz à effet de serre dont les variations dans le passé ont accompagné les grandes fluctuations entre cycles glaciaires et périodes interglaciaires. Sa concentration actuelle et future, influe de façon déterminante sur le calendrier et l'amplitude du changement climatique en cours et à venir. Les sources du méthane atmosphérique sont multiples, associées simultanément aux zones humides (naturelles ou cultivées), à l'élevage des animaux, à la production d'énergie à partir des carburants fossiles et à divers autres phénomènes naturels (émissions géologiques) ou pratiques humaines (gestion des décharges). La quantité totale de CH₄ présente dans l'atmosphère reste cependant très faible devant la quantité stockée dans d'autres milieux. L'accumulation principale se produit ainsi dans les grands réservoirs de gaz naturel (constitué en majorité de méthane). Le méthane poursuit son cycle en étant partiellement absorbé par les sols via des processus d'oxydation bactérienne et/ou détruit dans l'atmosphère via une chimie radicalaire mettant en jeu le radical hydroxyle OH. Ces sources et puits sont encore trop imparfaitement quantifiés [220–222].

L'importance climatique du méthane provient de sa grande capacité à produire l'ozone et de sa contribution au bilan de vapeur d'eau dans la stratosphère. En profitant de sa grande absorption autour de 3.3 μm et 7.7 μm (figure 3.2), plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à développer des capteurs optiques en atteignant des seuils de détection de l'ordre du ppb pour des configurations non-intégrées [39, 223].

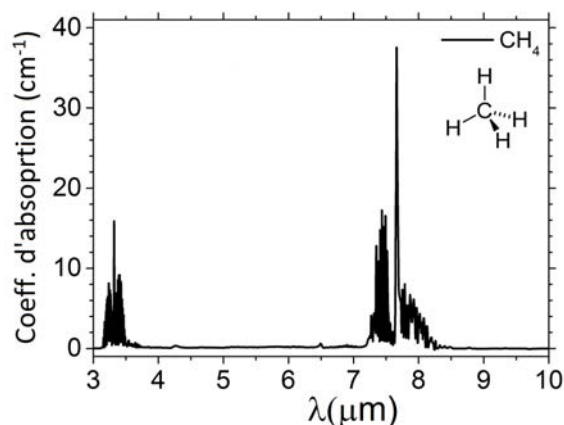


FIGURE 3.2 – Spectre d'absorption du méthane (CH₄) dans le MIR [224].

Protoxyde d'azote (N₂O)

Le Protoxyde d'azote (également appelé oxyde nitreux) de formule chimique N₂O est, dans les conditions normales de température et de pression, un gaz incolore et inodore, sans effet toxicologique, même s'il peut être asphyxiant à forte concentration. Il est employé depuis le 18^e siècle pour des applications récréatives (gaz hilarant) et médicales (anesthésique) [225].

Le N₂O est un puissant gaz à effet de serre qui subsiste longtemps dans l'atmosphère (environ 120 ans). Il est en partie responsable de la destruction de l'ozone. Le sol et les océans sont les principales sources naturelles de ce gaz, mais il est également produit par l'utilisation d'engrais azotés, la combustion de matière organique et de combustibles fossiles, la production de nylon. Les sources de protoxyde d'azote ont une origine soit naturelle, soit induite par les activités humaines. L'utilisation de combustibles fossiles, notamment du charbon, peut produire du protoxyde d'azote. Suivant les températures de combustion, les niveaux de rejets atmosphériques peuvent être plus ou moins importants. La concentration de N₂O a augmenté de 270 ppb à 314 ppb depuis deux siècles. [226].

Pour quantifier les niveaux de N₂O, différentes techniques ont été mises en œuvre, toutefois la spectroscopie infrarouge est la plus employée et de nombreux travaux de recherche montrent des détections de quelques ppb à 7.7 μm [75, 227]. Le spectre d'absorption du protoxyde d'azote est illustré ci-dessous et montre des absorptions non négligeables à 4.5 μm et à 7.7 μm, respectivement, en raison de la vibration d'élongation symétrique de sa molécule [228] (figure 3.3) :

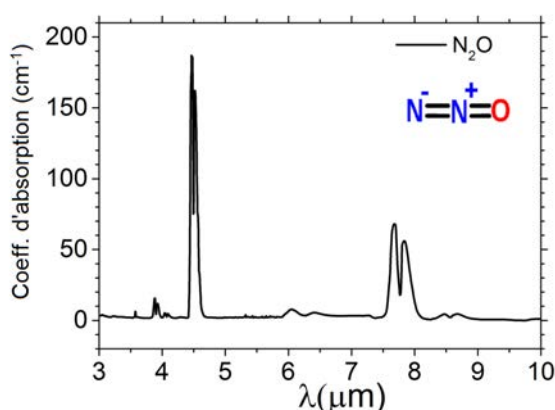


FIGURE 3.3 – Spectre d'absorption du protoxyde d'azote (N₂O) dans le MIR [228].

De la même façon que pour le cas du méthane, le N₂O est donc une substance potentiellement détectable à 7.7 μm par le capteur intégré en verres de chalcogénure dans notre étude.

Substances Liquides

Isopropanol (C_3H_8O)

L'isopropanol ou 2-propanol (C_3H_8O) est un alcool secondaire utilisé en laboratoire, il est le plus simple des alcools secondaires, couramment utilisé dans l'industrie comme un additif de l'essence, comme agent alkylant, et utilisé aussi comme nettoyant et désinfectant. Il est également l'ingrédient principal dans l'alcool chirurgical. L'isopropanol est produit soit par hydratation en présence d'acide sulfurique ou d'un acide polymère hétérogène comme catalyseur, ou bien par l'intermédiaire de l'hydrogénation catalytique de l'acétone.

Il a été caractérisé comme un liquide inflammable. Ses vapeurs sont plus lourdes que l'air et elles peuvent se propager sur de grandes distances, créant un risque d'inflammation. La limite inférieure d'explosivité (LIE), définie comme la concentration minimale en pourcentage volumique d'un gaz dans l'air, capable de produire un éclair de feu en présence d'une source d'inflammation (arc, flamme, chaleur), est 2 %v/v [229]. Du fait d'être considéré comme une substance hautement inflammable, l'isopropanol requiert une surveillance stricte et une détection précise.

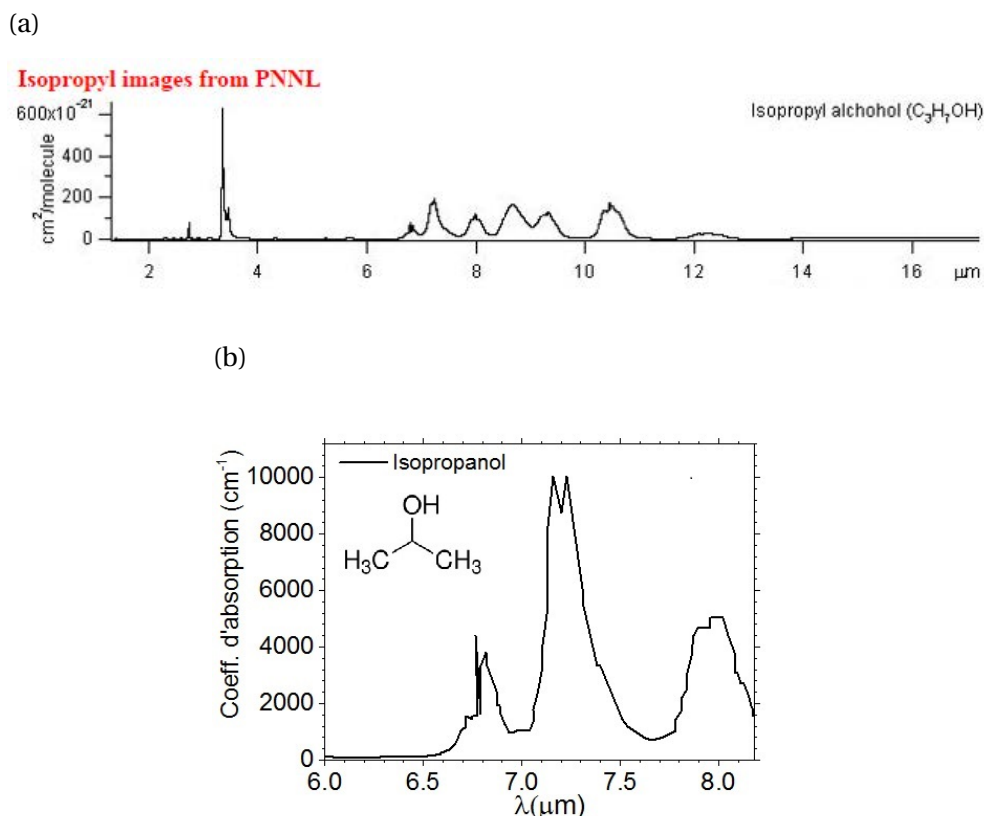


FIGURE 3.4 – (a) Section efficace d'absorption et (b) spectre d'absorption de l'isopropanol (C_3H_8O) dans le MIR [230].

À partir de la section efficace d'absorption notée σ (figure 3.4a), obtenue de la base de données *PNNL* (Pacific Northwest National Laboratory) [230], le spectre d'absorption de l'isopropanol dans le MIR (figure 3.4b) a été calculé en utilisant l'expression suivante [231] :

$$\text{Coeff. d'absorption} = \frac{\rho N_A}{M} \sigma(\lambda) \quad (3.1)$$

avec ρ qui est la masse volumique, M est la masse molaire et N_A est le nombre d'Avogadro. Les coefficients utilisés pour ce calcul sont : $\rho_{\text{isopropanol}} = 786 \text{ g/L}$ et $M_{\text{isopropanol}} = 60.1 \text{ g/mol}$.

Quant à l'absorption dans le MIR, l'isopropanol présente certaines bandes d'absorption [232] qui sont décrites ci-dessous :

- Vibrations d'élongation C-H autour de $3.34 \mu\text{m}$: Ces bandes d'absorption correspondent aux vibrations C-H des groupes méthyles en β de l'alcool et à la vibration C-H α . S'agissant de liaison C-H de type alcane, les nombres d'ondes associés sont inférieurs à 3000 cm^{-1} .
- Vibrations de déformation O-H (β -OH) autour de $8.0 \mu\text{m}^{-1}$: Cette bande d'absorption est attribuée aux vibrations de déformation O-H (β -OH) et certaines fréquences sont dédoublées par un phénomène de résonance de Fermi.
- Vibration d'élongation C-O autour de $10.63 \mu\text{m}$: La fine bande est typique des alcools, par exemple pour le méthanol, elle apparaît vers $9.6 \mu\text{m}$, pour le propan-1-ol vers $10.3 \mu\text{m}$ et pour le ter-butanol vers $11 \mu\text{m}$.

Acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)

L'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) est le composé chimique responsable de l'odeur caractéristique et du goût aigre du vinaigre. Typiquement, le vinaigre contient environ de 4 à 8 % d'acide acétique. En tant qu'ingrédient principal du vinaigre, l'acide acétique a été produit et utilisé par l'homme depuis plusieurs siècles. Il est fabriqué industriellement à partir de l'oxydation de l'éthanol et il est régulièrement utilisé comme solvant et pour la production de fibres textiles, de produits pharmaceutiques, de pesticides et de quelques plastiques.

L'acide acétique peut être rejeté dans l'environnement à partir des déchets des industries, de la combustion des plastiques et de l'émission des gaz des véhicules (en faible quantité).

La détection de l'acide acétique joue un rôle important dans le domaine alimentaire puisque la présence élevée de cette substance est un indicatif de la nourriture et des boissons avariées [233].

La Section efficace d'absorption et le spectre d'absorption de l'acide acétique dans le MIR sont présentés sur les figures 3.5a et 3.5b, respectivement.

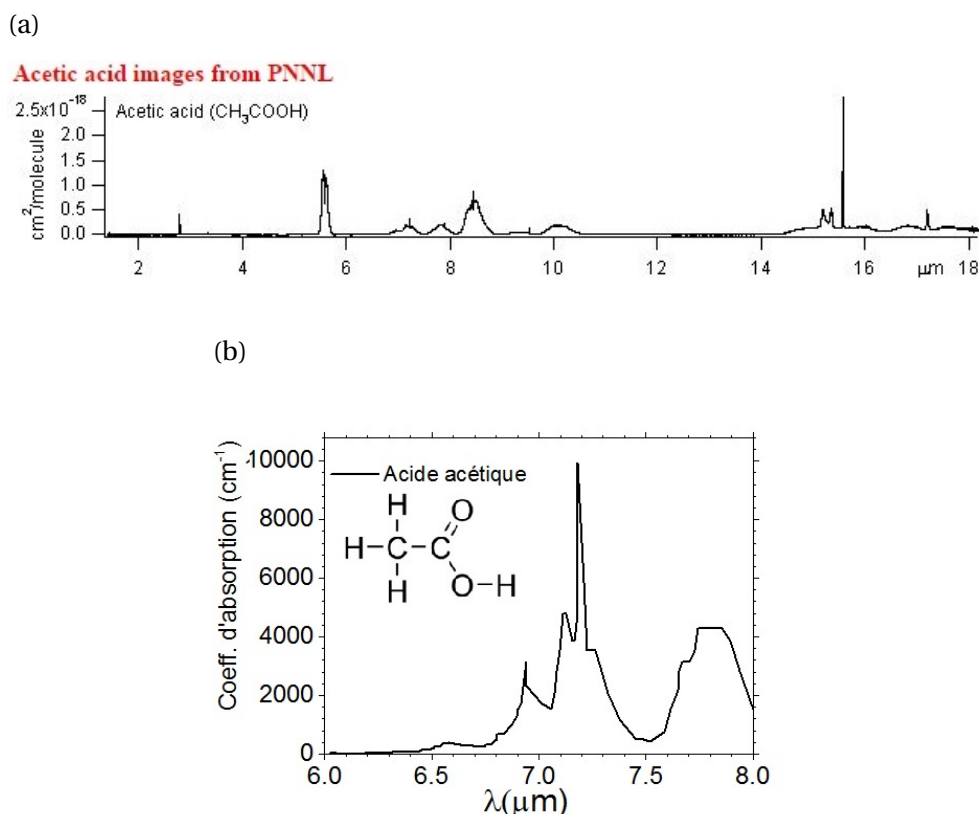


FIGURE 3.5 – (a) Section efficace d'absorption et (b) spectre d'absorption de l'acide acétique ($C_2H_4O_2$) dans le MIR [230].

Une masse volumique égale à $\rho_{\text{acide acétique}} = 1050 \text{ g/L}$ et une masse molaire égale à $M_{\text{acide acétique}} = 60.05 \text{ g/mol}$, ont été considérées pour ce calcul.

L'acide acétique présente des bandes d'absorption importantes, autour de $5.8 \mu\text{m}$, $7.2 \mu\text{m}$, $7.8 \mu\text{m}$ (résultant de la vibration de déformation O-H décrite préalablement), $8.4 \mu\text{m}$ et $10.1 \mu\text{m}$ respectivement.

Molécules polluantes des eaux souterraines et marines

Étant donné l'importance de l'eau pour l'être humain et du fait que la quantité de polluants organiques dans les milieux aqueux, tels que les composés d'hydrocarbures (des hydrocarbures aromatiques, des halogénures d'alkyle, des phénols), a augmenté au cours des dernières années, la détection des polluants dans l'eau saline ou douce est devenue un thème de recherche qui représente l'un des plus grands défis actuels pour les scientifiques.

Il existe, en conséquence, une tendance croissante pour développer des systèmes de détection basés sur différentes techniques dont la réflexion totale atténuée (ATR) qui est l'une des méthodes utilisées fréquemment [56, 234]. Malgré l'énorme domaine d'applications de détection des substances polluantes dans l'eau par leurs bandes d'absorption dans le MIR, le développement de capteurs a été limité par la forte absorption de l'eau

dans cette région spectrale (figure 3.6), ce qui provoque une forte atténuation du signal optique transmis. Ce verrou représente un sérieux inconvénient pour détecter des quantités de polluants de l'ordre de quelques ppm-ppb, qui sont les ordres de grandeur des concentrations typiques de polluants trouvées dans les échantillons d'eau.

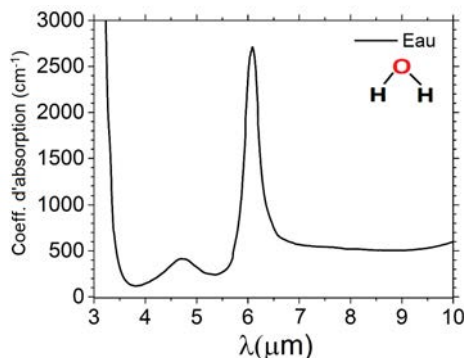


FIGURE 3.6 – Spectre d'absorption de l'eau (H₂O) dans le MIR [235].

Ainsi, dans la gamme spectrale comprise entre 4,0 μm et 10,0 μm (2500 - 1000 cm⁻¹), l'absorption de l'eau est tellement élevée qu'elle peut empêcher la détection des molécules dissoutes qui présentent des bandes d'absorption à ces longueurs d'onde. Donc pour s'affranchir de l'atténuation du signal dans le MIR due à l'eau, différentes stratégies ont été employées, comme l'utilisation d'une couche de polymère transparente dans le MIR associée à une détection par onde évanescente [236]. Cette couche de polymère de nature hydrophobe peut être utilisée pour piéger les molécules à détecter et aussi pour réaliser un processus de préconcentration. L'étude de cette problématique sera approfondie dans ce prochain chapitre.

Dans le cadre du suivi de la qualité des eaux, des études de détection et de quantification peuvent être menées en particulier pour la détection des polluants tels que les hydrocarbures aromatiques (toluène et diuron) dont le spectre est représenté sur les figures 3.7a et 3.7b.

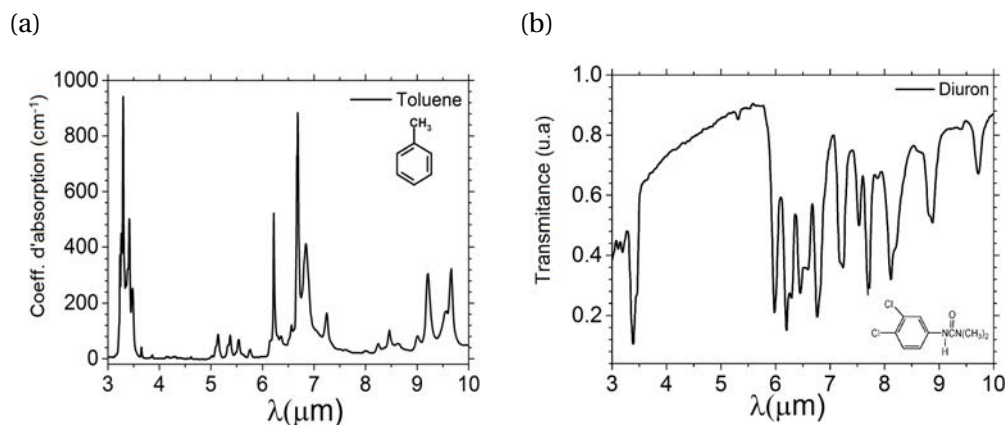


FIGURE 3.7 – (a) Spectre d'absorption du toluène et (b) spectre de transmission du diuron en fonction de la longueur d'onde.

Le toluène est un hydrocarbure aromatique fortement présent dans les industries pétrochimiques et chimiques. Il est utilisé dans une multitude d'applications et sa demande est en augmentation. La présence de toluène dans les milieux aqueux est due, tout d'abord, aux rejets indirects engendrés par le trafic routier. Ces rejets proviennent soit de la vaporisation des essences (station d'essence, transport et stockage des carburants), soit des gaz d'échappements des véhicules à essence (volatilisation). La seconde source de rejet du toluène est l'évaporation des solvants aromatiques. Le toluène a été classé comme une substance préoccupante pour la fertilité pour l'espèce humaine en raison des effets toxiques possibles sur le développement. Une réglementation internationale pour la qualité d'eau potable indique qu'il ne faut pas dépasser une concentration égale à 0.7 ppm de toluène [237]. Le spectre d'absorption du toluène dans le MIR (figure 3.7a) montre que cette substance est potentiellement détectable à 3.3 μm , 6.3 μm et 6.6 μm .

Par ailleurs, le diuron de formule $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{O}$ est un pesticide très utilisé comme désherbant pour tuer les graminées indésirables et autres mauvaises herbes annuelles et persistantes à feuilles larges, en viticulture notamment. Il a été interdit dans l'Union européenne en 2007 [238] dans le domaine agricole. Cependant il est encore utilisé comme anti-algue et anti-mousse dans les peintures de façades ou certains produits de nettoyage, ainsi que dans de nombreux antifouling qui sont relargués en grande partie dans les eaux marines. Il est envisageable de détecter cette substance polluante dans le MIR puisqu'elle présente plusieurs raies d'absorption notamment à 3.4 μm , 6.3 μm et 7.7 μm (figure 3.7b).

3.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif l'étude théorique de la détection optique de molécules par onde évanescente dans le MIR en utilisant un transducteur intégré. Dans un premier temps, la propagation monomodale et le calcul du facteur de champ évanescent seront d'abord décrits et analysés. Ensuite, la performance du capteur sera étudiée afin d'optimiser les paramètres opto-géométriques des guides ridge faisant office de transducteur du capteur optique intégré. Cette configuration optimale du transducteur permettra d'augmenter les sensibilités et de réduire les seuils de détection de substances gazeuses ou de solutions liquides à détecter. Ainsi, des simulations numériques basées sur la méthode de l'indice effectif et sur la loi de Beer-Lambert sont effectuées, d'une part pour étudier la propagation monomodale dans les guides ridge et d'autre part pour associer la puissance optique transmise avec la concentration de la substance à détecter. Ce code a été développé pour déterminer la configuration géométrique optimale du transducteur à partir d'une cartographie selon les dimensions des guides, ce que ne permettait pas de faire de façon aisée les logiciels commerciaux disponibles au sein du laboratoire.

3.2 Méthode de l'Indice Effectif

Le principe physique de la détection par onde optique évanescente a été présenté précédemment dans la section 1.2.1.3 de ce manuscrit de thèse. En effet, le capteur intégré conçu au cours de ces travaux doctoraux utilise ce principe de détection pour l'identification et la quantification de substances absorbantes dans la gamme spectrale du MIR (figure 3.8). L'objectif est donc de développer une plateforme multi-fonctionnelle en optique intégrée, capable de quantifier des concentrations de molécules cibles présentes dans des milieux gazeux ou aqueux.

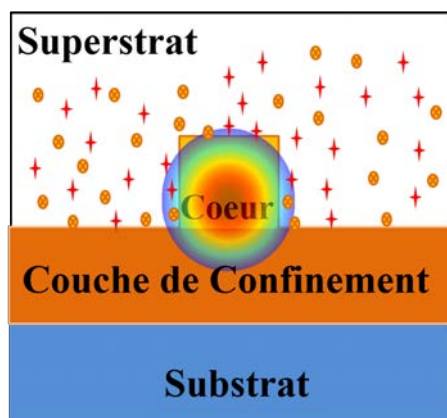


FIGURE 3.8 – Schéma de la détection par onde évanescente en utilisant un guide ridge comme transducteur : interaction entre le mode guidé et les molécules situées dans le superstrat.

La conception du capteur intégré à onde évanescente et l'étude théorique des paramètres opto-géométriques qui permettent de fabriquer une configuration optimale sont

détaillées ci-dessous.

Dans le cadre de notre étude, nous avons décidé de fabriquer des guides monomodes. En effet, la propagation monomodale en optique guidée présente plusieurs avantages par rapport à la propagation multimodale. On peut citer d'une part, que le mode fondamental est celui qui transporte le plus d'énergie, et d'autre part, que les pertes de propagation augmentent avec les modes d'ordre supérieur [139]. Afin de tirer profit des avantages précédemment cités, cette section est donc dédiée à la simulation des modes propagés dans un guide d'onde diélectrique monomode (figure 3.9).

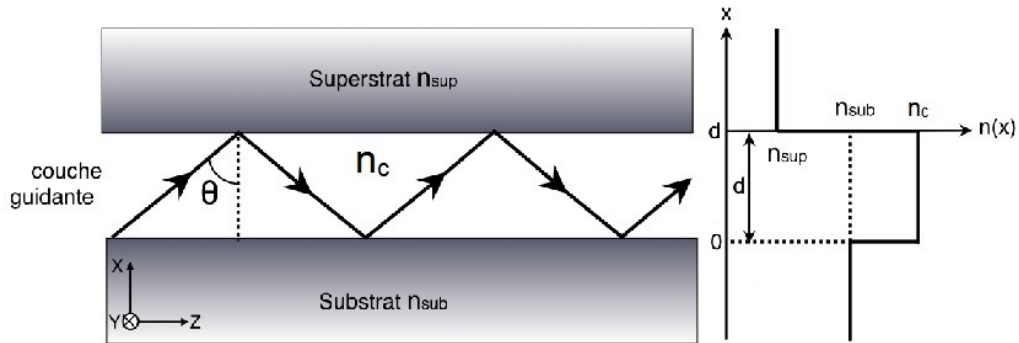


FIGURE 3.9 – Représentation géométrique d'un mode guidé suivant la direction z dans un guide d'onde plan.

Dans une approche géométrique, le guide d'onde plan est constitué d'un empilement asymétrique de trois milieux diélectriques : une couche centrale guidante d'indice n_c d'épaisseur d , intercalée entre deux milieux d'indices de réfraction inférieurs représentant le substrat d'indice n_{sub} et le superstrat d'indice n_{sup} respectivement. La propagation de la lumière s'effectue selon la direction de l'axe z .

Par ailleurs, le confinement de l'onde optique dans cette structure est basé sur des réflexions internes totales aux interfaces entre la couche guidante et les couches de confinement que sont le substrat et le superstrat suivant la loi de Descartes et selon le modèle géométrique de la propagation de la lumière [239]. La condition de réflexion totale interne est satisfaite lorsque $n_c > n_{sub}$ et $n_c > n_{sup}$, pour des angles d'incidence θ supérieurs aux angles critiques définis par :

$$\theta_{sub} = \arcsin\left(\frac{n_{sub}}{n_c}\right) \quad (3.2)$$

$$\theta_{sup} = \arcsin\left(\frac{n_{sup}}{n_c}\right) \quad (3.3)$$

Cette approche géométrique a le défaut de ne pas prendre en considération l'aspect ondulatoire de la lumière. Il faut donc recourir à la théorie électromagnétique [240, 241], basée sur la résolution des équations de Maxwell, qui permet de modéliser la distribution des champs électromagnétiques mais également de définir un ensemble de modes de

propagation.

Les équation de Maxwell pour un milieu isotrope homogène s'écrivent suivant les expressions suivantes :

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (3.5)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.6)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (3.7)$$

avec μ_0 et $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, qui représentent respectivement la perméabilité du vide et la permittivité du milieu considéré. La constante diélectrique relative est liée à l'indice de réfraction par la relation $n = \sqrt{\epsilon_r}$. Quant à \vec{H} et \vec{E} , ils représentent les vecteurs des champs magnétique et électrique respectivement.

Les solutions propagatrices des équations de Maxwell pour une structure diélectrique invariable par translation, sont alors nommées modes guidés. Le nombre de modes guidés dépend des dimensions optogéométriques et des indices de réfraction de la structure. La constante de propagation β de chaque mode est définie par l'équation :

$$\beta = k_0 n_{eff} \quad (3.8)$$

avec $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ qui est le module du vecteur d'onde dans le vide, λ_0 est la longueur d'onde et n_{eff} est l'indice effectif associé à un mode guidé.

Pour les guides d'onde plans (figure 3.9), le vecteur du champ électrique \vec{E} et le vecteur du champ magnétique \vec{H} sont orthogonaux les uns aux autres. Ainsi, les champs électrique et magnétique obéissent à l'équation d'onde, qui est de la forme :

$$(\nabla^2 + k_0^2 n^2) \vec{\psi} = 0 \quad (3.9)$$

avec $\vec{\psi} = \vec{E}$ ou \vec{H} suivant la polarisation de la fonction d'onde.

Pour la description d'un guide d'onde plan, les solutions harmoniques de l'équation de propagation suivant l'axe de propagation z et pour une pulsation du mode ω , peuvent s'exprimer sous la forme :

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}_0(x, y, z) e^{j(\omega t)} \quad (3.10)$$

$$\vec{H}(x, y, z) = \vec{H}_0(x, y, z) e^{j(\omega t)} \quad (3.11)$$

En considérant que z est l'axe de propagation, la dépendance spatiale du mode guidé peut être définie par :

$$\vec{E}_0(x, y, z) = \vec{E}_0(x, y) e^{j\beta z} \quad (3.12)$$

$$\vec{H}_0(x, y, z) = \vec{H}_0(x, y) e^{j\beta z} \quad (3.13)$$

L'équation d'onde 3.9 peut donc se reformuler suivant les relations ci-dessus pour chaque champ :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}_0(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}_0(x, y)}{\partial y^2} + [k_0^2 n_c^2 - \beta^2] \vec{E}_0(x, y) = \vec{0} \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{H}_0(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{H}_0(x, y)}{\partial y^2} + [k_0^2 n_c^2 - \beta^2] \vec{H}_0(x, y) = \vec{0} \quad (3.15)$$

Dans le cas d'un guide d'onde plan, l'invariance par translation dans la direction y impose la condition $\frac{\partial \psi}{\partial y} = 0$. Les équations 3.14 et 3.15 peuvent donc être simplifiées :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}_0(x, y)}{\partial x^2} + [k_0^2 n_c^2 - \beta^2] \vec{E}_0(x, y) = \vec{0} \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{H}_0(x, y)}{\partial x^2} + [k_0^2 n_c^2 - \beta^2] \vec{H}_0(x, y) = \vec{0} \quad (3.17)$$

Il existe par ailleurs deux polarisations possibles pour le guide d'onde plan. La figure 3.10 représente les deux polarisations :

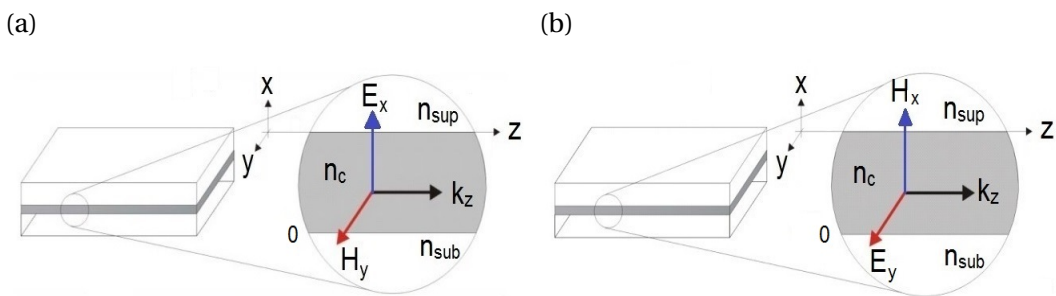


FIGURE 3.10 – Représentation schématique dans un guide d'onde (a) de la polarisation TM et (b) de la polarisation TE.

- la polarisation transverse magnétique (TM) : parallèle à l'interface, $H_z = 0$, en considérant les composantes $\vec{H} = (0, H_y, 0)$ et $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$.
- La polarisation transverse électrique (TE) : parallèle à l'interface, $E_z = 0$, en considérant les composantes $\vec{E} = (0, E_y, 0)$ et $\vec{H} = (H_x, 0, 0)$.

Dans le cas d'un guide plan (figure 3.9), la lumière est guidée dans la couche guidante d'indice de réfraction n_c , quand $n_c > (n_{sup}, n_{sub})$ pour respecter les conditions de réflexion totale interne dans la couche guidante. Ceci garantit une solution de champ électrique ou magnétique qui est sinusoïdale dans la couche guidante et qui est une exponentielle décroissante dans le superstrat et dans le substrat. Les expressions des distributions du champ électrique pour une polarisation TE et du champ magnétique pour une polarisation TM, dans les trois milieux du guide plan sont données par :

— Dans le superstrat, pour $x > d$:

$$E_{TE} = A_0 \exp(-\gamma_c(x-d)) \quad (3.18)$$

$$H_{TM} = B_0 \exp(-\gamma_c(x-d)) \quad (3.19)$$

— Dans la couche guidante, pour $0 < x < d$:

$$E_{TE}(x) = A_1 \cos\left(\left[\sqrt{n_c^2 k_0^2 - \beta^2}\right] x - \phi_{sTE}\right) \quad (3.20)$$

$$H_{TM}(x) = B_1 \cos\left(\left[\sqrt{n_c^2 k_0^2 - \beta^2}\right] x - \phi_{sTM}\right) \quad (3.21)$$

— Dans la couche de confinement, pour $x < 0$:

$$E_{TE}(x) = A_2 \exp(\gamma_s x) \quad (3.22)$$

$$H_{TM}(x) = B_2 \exp(\gamma_s x) \quad (3.23)$$

avec $A_0, A_1, A_2, B_0, B_1, B_2$ qui sont les constantes d'amplitude et γ_c et γ_s qui sont les constantes de décroissance transverse, qui suivent les relations suivantes :

$$\gamma_c^2 = \beta^2 - n_c^2 k_0^2 \quad (3.24)$$

$$\gamma_s^2 = \beta^2 - n_{sub}^2 k_0^2 \quad (3.25)$$

Par ailleurs, ϕ_s et ϕ_c sont les déphasages dus à la réflexion totale du rayon aux interfaces couche guidante-superstrat et couche guidante-couche de confinement, respectivement. Ils s'écrivent selon les expressions suivantes et suivant chaque polarisation :

Pour la polarisation TE :

$$\phi_{sTE} = \arctan \left(\frac{\gamma_s}{\sqrt{n_c^2 k_0^2 - \beta^2}} \right) \quad (3.26)$$

Pour la polarisation TM :

$$\phi_{sTM} = \arctan \left(\left(\frac{n_c}{n_{sub}} \right)^2 \frac{\gamma_s}{\sqrt{n_c^2 k_0^2 - \beta^2}} \right) \quad (3.27)$$

Pour la polarisation TE :

$$\phi_{cTE} = \arctan \left(\frac{\gamma_c}{\sqrt{n_c^2 k_0^2 - \beta^2}} \right) \quad (3.28)$$

Pour la polarisation TM :

$$\phi_{cTM} = \arctan \left(\left(\frac{n_c}{n_{sup}} \right)^2 \frac{\gamma_c}{\sqrt{n_c^2 k_0^2 - \beta^2}} \right) \quad (3.29)$$

Selon la polarisation, la relation de dispersion est définie par les expressions suivantes :

Pour la polarisation TE :

$$k_0 d \sqrt{n_c^2 - n_{eff}^2} = \phi_{sTE} + \phi_{cTE} + m\pi \quad (3.30)$$

Pour la polarisation TM :

$$k_0 d \sqrt{n_c^2 - n_{eff}^2} = \phi_{sTM} + \phi_{cTM} + m\pi \quad (3.31)$$

En sachant que m est un entier positif ou nul qui représente l'ordre du mode guidé, avec l'ordre 0 qui correspond au mode fondamental.

Les expressions établies jusqu'à maintenant par la méthode de l'indice effectif sont valables pour un guide d'onde planaire, c'est-à-dire que la lumière guidée n'est confinée que dans une seule dimension. Afin d'étendre ces solutions à des guides de type ridge pour lesquels la lumière est confinée dans les 2 dimensions x et y de la couche guidante, il n'existe pas de solution analytique pour déterminer les indices effectifs des modes propagés. Dans ce cas, le calcul utilisant la méthode de l'indice effectif est une méthode approximative selon les deux dimensions de confinement en considérant les polarisations successives TE et TM ou TM et TE pour chacune des directions considérées et pour lesquelles on peut trouver une solution analytique. Cette méthode a été d'abord utilisée pour résoudre des problèmes de propagation dans des guides homogènes, bien souvent de sec-

tion rectangulaire. Cependant la méthode de l'indice effectif peut s'étendre aux guides de formes quelconques et de profils d'indice arbitraires. Cette méthode est simple et régulièrement utilisée dans le domaine de l'optique intégrée dans le cas de guides à faible contraste d'indices de réfraction ($\Delta n = n_c - n_{sub} \leq 2.0$) où elle permet d'obtenir les valeurs de l'indice effectif du mode guidé avec une bonne précision. Dans le cas de guides d'onde à fort contraste d'indices de réfraction ($\Delta n > 2.0$), cette méthode n'est plus adaptée et il est nécessaire de s'orienter vers des techniques de modélisation vectorielle de type différences finies qui permettent d'obtenir un degré de précision plus important.

La méthode de l'indice effectif est alors une méthode de séparation des variables pour laquelle le champ est mis sous la forme : $u_{mn} = X_m(x) \cdot Y_n(y)$ et la distribution de la constante diélectrique est approchée par la relation : $\epsilon(x, y) = \epsilon(x) + \epsilon(y)$; $\epsilon(x, y)$ représente la distribution d'indice de réfraction dans la structure d'étude. Ensuite, la fonction u_{mn} désigne la composante du vecteur \vec{E} et \vec{H} sur l'axe x et y respectivement. Les indices m et n déterminent les solutions de l'équation du mode du guide dans la direction x et y respectivement par rapport à la notation utilisée.

En utilisant l'équation 3.14 de propagation, on obtient l'équation scalaire suivante :

$$\frac{1}{X_m} \frac{\partial^2 X_m}{\partial x^2} + \frac{1}{Y_n} \frac{\partial^2 Y_n}{\partial y^2} + (k_0^2 [\epsilon(x) + \epsilon(y)] - k_{z,mn}^2) = 0 \quad (3.32)$$

L'approximation qui est faite dans la méthode de l'indice effectif consiste à dissocier les termes dépendants de x et y en considérant que la fonction $Y_n(y)$ satisfait à l'équation scalaire d'Helmholtz à une dimension permettant d'utiliser les équations 3.30 et 3.31 suivant la polarisation utilisée.

Le calcul des indices effectifs des modes du guide s'effectue en suivant la géométrie de la figure 3.11 :

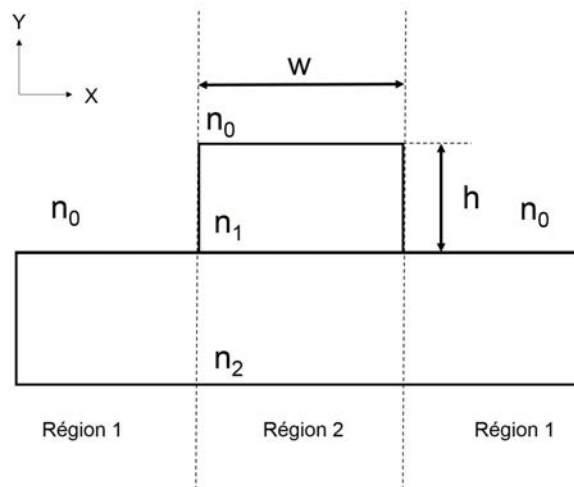


FIGURE 3.11 – Représentation schématique de la géométrie d'un guide ridge pour le calcul de la méthode de l'indice effectif.

Le guide ridge est divisé en deux régions en fonction des discontinuités du guide suivant les directions x et y . Chaque région est considérée comme un guide d'onde plan d'extension infinie dans la direction x ou y . Les indices effectifs des modes sont calculés pour chaque région (figure 3.12).

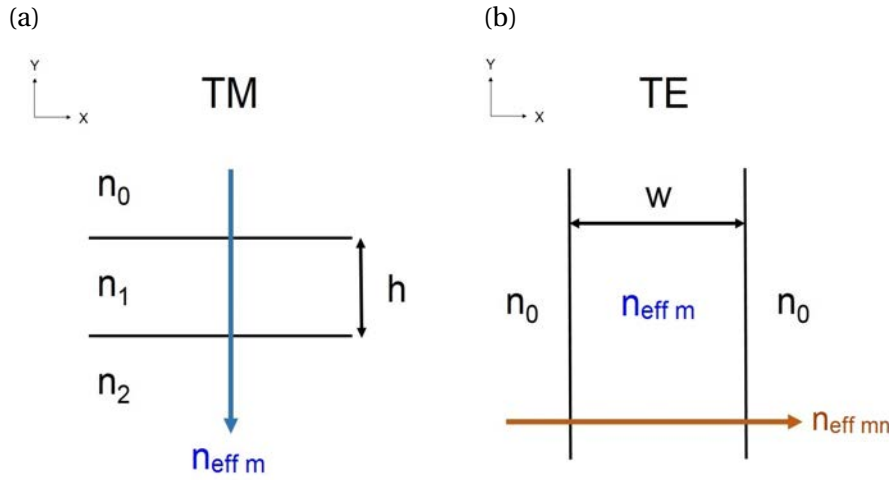


FIGURE 3.12 – Schéma des structures planaires utilisées successivement pour calculer l'indice effectif n_{eff} du guide ridge.

On considère le guide d'onde plan équivalent dans la direction x (figure 3.12b). Les indices de réfraction des différentes couches de ce guide correspondent aux indices effectifs des modes déterminés préalablement pour le guide d'onde plan dans la direction y (figure 3.12a). La structure équivalente est celle d'un guide plan puisque la valeur de l'indice de réfraction de la région centrale est supérieure à celles des zones adjacentes. Comme il a été indiqué précédemment, un basculement de la polarisation est prévu d'une étape à l'autre, autrement dit, si $n_{eff m}$ a été calculé en polarisation TM, par conséquent $n_{eff mn}$ sera ensuite calculé en polarisation TE, et vice versa. La polarisation de $n_{eff mn}$ correspond à celle de la première itération.

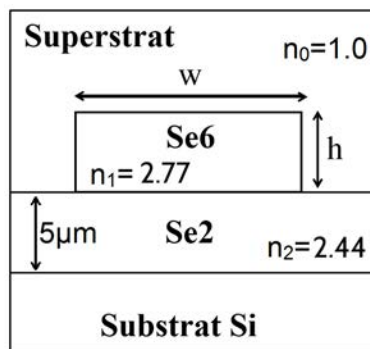


FIGURE 3.13 – Structure schématique du guide ridge à base de chalcogénure.

À titre d'exemple, l'indice effectif $n_{eff mn}$ en polarisation TM d'un guide ridge a été calculé. Dans cet objectif, nous avons considéré pour la simulation un guide ridge à base de

couches de verres de chalcogénure (figure 4.10), dont la couche guidante est réalisée en Se6 d'indice de réfraction $n_1=2.77$ et la couche de confinement en Se2 d'indice de réfraction $n_2=2.44$ pour une longueur d'onde égale à $7.7 \mu\text{m}$. L'air est considéré comme superstrat ($n_0=1.0$). Les dimensions de la couche guidante sont données par une épaisseur de couche notée $h= 1.8 \mu\text{m}$ et par une largeur notée $w= 10 \mu\text{m}$. Les résultats obtenus sont $n_{\text{eff}0} = 2.5303$ et ensuite $n_{\text{eff}00} = 2.4419$.

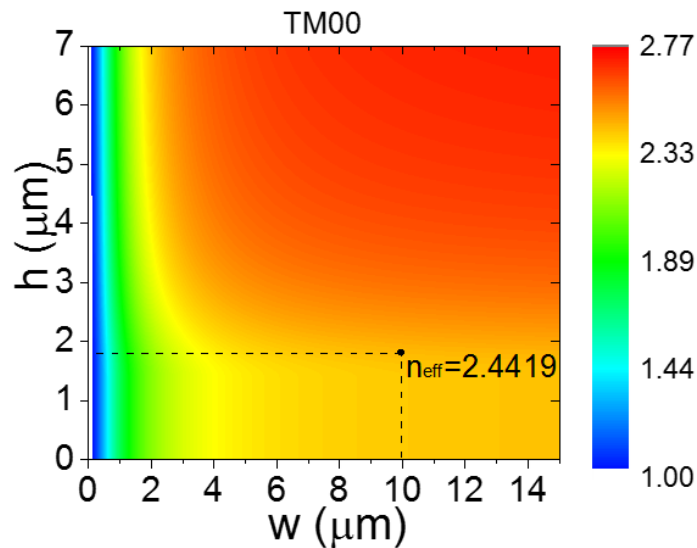


FIGURE 3.14 – Représentation de l'indice effectif du mode fondamental pour la polarisation TM en fonction des dimensions du guide ridge schématisé sur la figure 3.13.

Pour la conception des guides ridges monomodes, des outils de simulation ont été développés au cours de ces travaux doctoraux, notamment sous le logiciel *Matlab*, basés sur la méthode de l'indice effectif décrite ci-dessus. Ce code permet de calculer l'indice effectif équivalent $n_{\text{eff}mn}$ pour différentes valeurs de w et de h à partir des équations 3.30 et 3.31 et selon la polarisation, TE ou TM (figure 3.14). La notation TM00, TE00 permet d'identifier les modes fondamentaux pour chaque polarisation, alors que TM11, TE11, TM10, TM01, TE10 et TE01 représentent la notation des modes d'ordre supérieur. Les profils d'intensité du mode fondamental et des ordres supérieurs pour la polarisation TM sont représentés sur la figure 3.15.

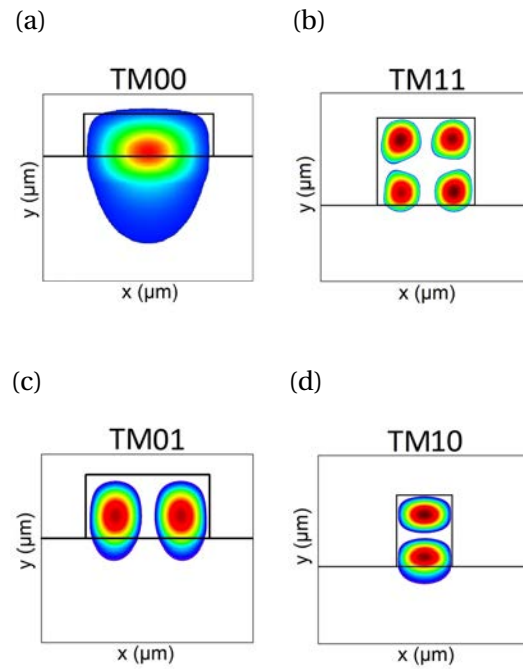


FIGURE 3.15 – Exemple des profils d’intensité des modes (a) fondamental TM00 et (b) d’ordre supérieur TM11 (c) TM10 (d) TM01 propagés dans le guide ridge schématisé sur la figure 3.13.

Les indices effectifs des modes d’ordre supérieur, notés TM10 (figure 3.15c) et TM01 (figure 3.15d), ont été ensuite calculés pour la polarisation TM. Une validation du code *Matlab* a été effectuée en comparant les résultats obtenus avec ceux calculés par le logiciel commercial *OlympIOs*. La figure 3.16 montre que les différences des indices effectifs calculés par le code *Matlab* et *OlympIOs* sont inférieures à 10^{-3} quelle que soit la polarisation considérée.

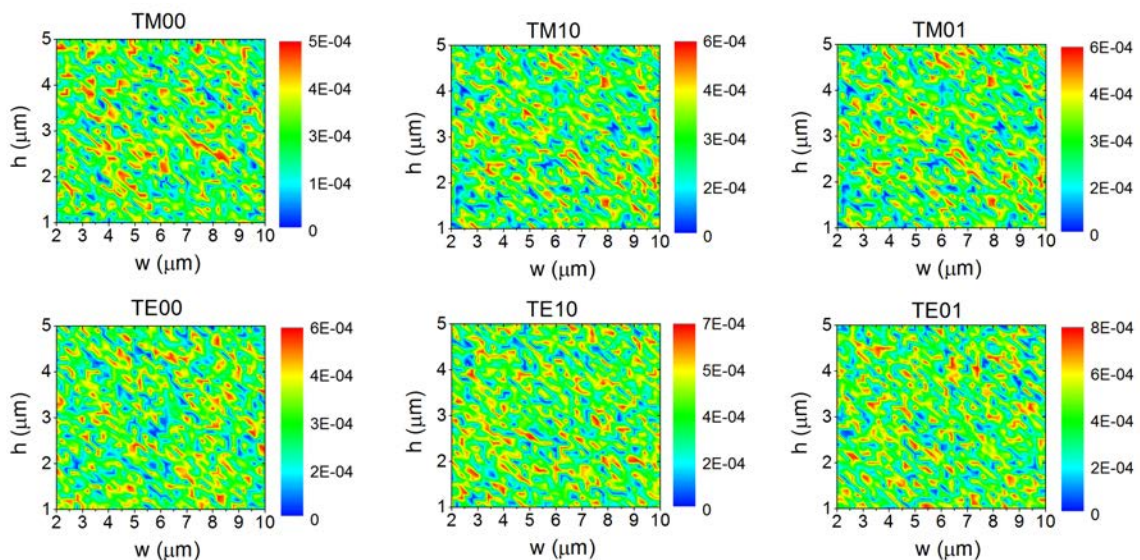


FIGURE 3.16 – Différences entre les indices effectifs calculés par le code *Matlab* et *OlympIOs* pour les modes fondamentaux TE00, TM00 et les modes d’ordre supérieur TE10, TM10, TE01, TM01.

La différence négligeable avec OlympIOs permet donc de valider le code *Matlab*. De plus, cette routine de programmation présente notamment deux avantages : d'une part les résultats sont obtenus dans une routine de calcul pour toute la cartographie (w,h) et d'autre part, la résolution dimensionnelle correspondant au pas dimensionnel de notre itération, peut être aussi petite que l'utilisateur le décide. Dans le cas de notre calcul, la résolution pour h et w est égale à 10 nm.

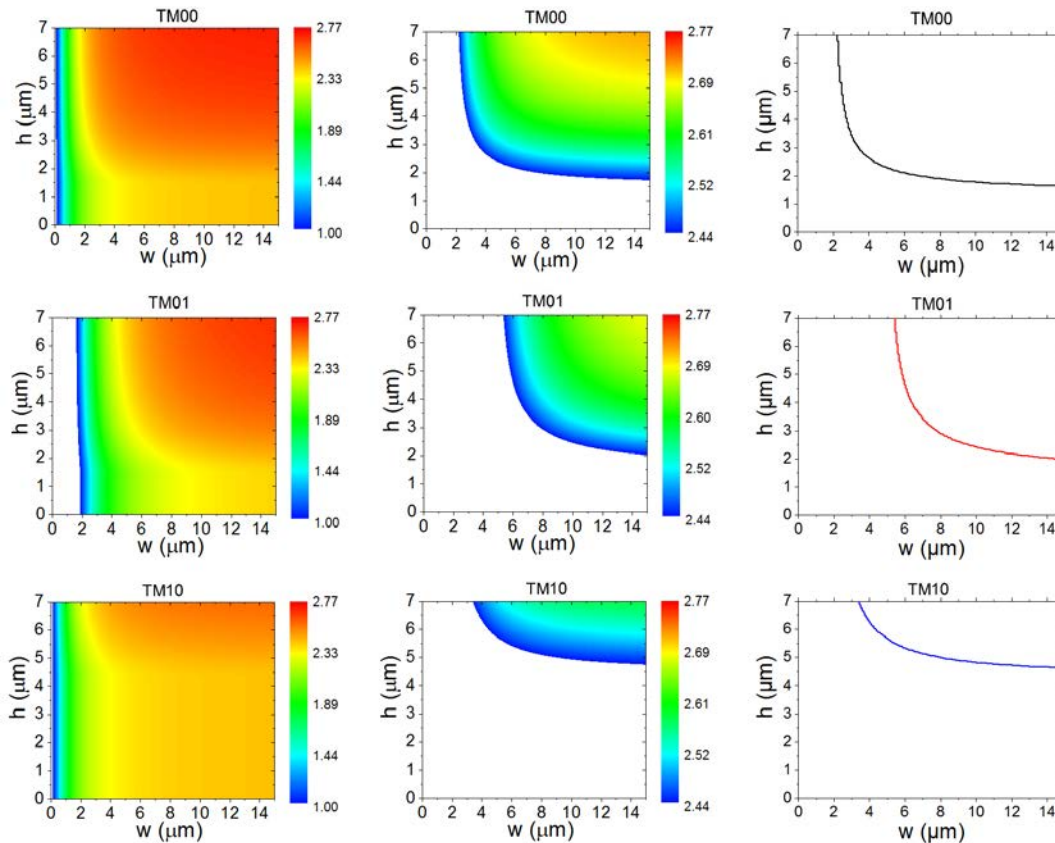


FIGURE 3.17 – Un exemple du procédé du calcul des limites de propagation monomodale et multimodale en polarisation TM.

En reprenant l'objectif initial de cette section, il est possible de déterminer les limites de la propagation monomodale à l'aide des outils numériques développés, notamment le code peut être légèrement modifié afin de limiter l'affichage des indices effectifs calculés qui respectent la condition suivante : $n_2 < n_{eff} < n_1$. Ainsi, les indices effectifs concernant les dimensions pour lesquelles il n'y a pas de propagation ne sont pas affichés comme le montre la colonne du milieu de la figure 3.17. Les graphiques placés sur le côté droit correspondent aux dimensions de l'espace (w,h) qui représentent les limites de propagation monomodale (TM00) et multimodales (TM10, TM01). Les résultats présentés ici ont été obtenus en polarisation TM, toutefois ce type de figure peut être également représenté en polarisation TE.

L'ensemble des dimensions (w,h) pour lesquelles seulement le mode fondamental peut se propager, autrement dit, la zone de propagation monomodale pour chaque pola-

risation est alors déterminée en superposant d'une part les limites de propagation TM00, TM01, TM10, d'autre part TE00, TE01, TE10 (figure 3.18).

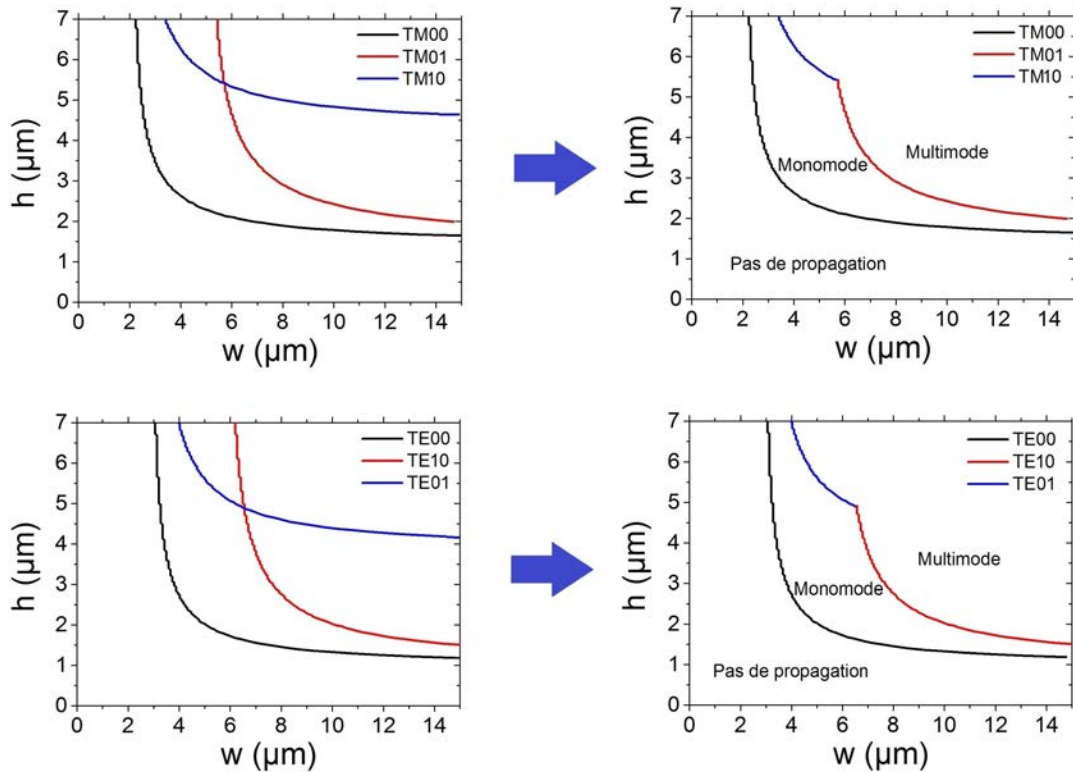


FIGURE 3.18 – Zone de propagation monomodale en fonction des dimensions du guide ridge schématisé sur la figure 3.13 pour les polarisations TE et TM.

Le code *Matlab* est également capable de reconstruire le profil du mode propagé à partir des expressions 3.18, 3.20, 3.22 ou 3.19, 3.21, 3.23 suivant la polarisation considérée. À titre d'exemple, la figure 3.19 représente le profil du mode fondamental en polarisation TM pour les dimensions suivantes $h=1.8 \mu\text{m}$ et $w=10 \mu\text{m}$, simulé sur *Matlab* et sur le logiciel commercial *Fimmwave* de Photonics Design. En effet, au cours de mes recherches doctorales, le laboratoire Foton s'est équipé du logiciel *Fimmwave*, qui est basé sur une méthode vectorielle adaptée pour le calcul des profils d'intensité des modes propagés.

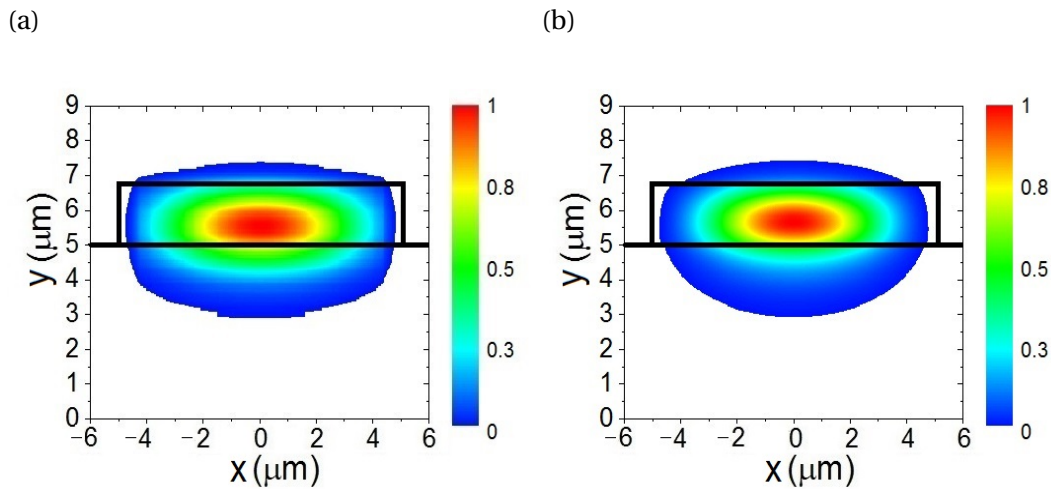


FIGURE 3.19 – Profil d'intensité du mode fondamental propagé pour la polarisation TM calculé (a) par Matlab et (b) par Fimmwave.

Une légère différence est appréciée entre les profils d'intensité calculés par *Matlab* et *Fimmwave*, ce qui peut être justifiée à partir de l'exactitude de calcul des méthodes, sachant que la méthode de *Fimmwave* est la plus précise.

Étant donné qu'une partie du mode fondamental (TE₀₀ et TM₀₀) se propage dans la couche de confinement, un calcul pour connaître l'épaisseur de cette couche a été réalisé afin d'assurer que les pertes radiatives vers le substrat soient négligeables. Le profil d'intensité à 1D du mode fondamental en y de la figure 3.19b pour $x=0 \mu\text{m}$, a été calculé et il est présenté sur la figure 3.20.

Une épaisseur de $5 \mu\text{m}$ pour la couche de confinement a été choisie par la suite à partir de la figure 3.19b et 3.20.

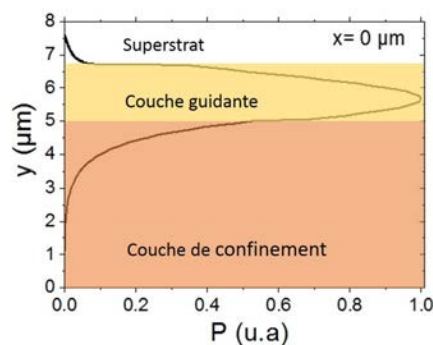


FIGURE 3.20 – Profil d'intensité du mode fondamental en Y pour $x=0 \mu\text{m}$.

Le code *Matlab* basé sur la méthode de l'indice effectif a donc été validé pour le calcul d'une cartographie des dimensions, pour obtenir un guide monomode, (w, h) et pour l'affichage du profil des modes propagés (fondamental et d'ordre supérieure) en polarisation TE ou TM. En outre, une épaisseur de $5 \mu\text{m}$ de la couche de confinement a été fixée afin d'éviter les fuites radiatives vers le substrat.

3.3 Facteur de champ évanescent

Pour la conception d'un transducteur optique à onde évanescente, une étape primordiale concerne l'optimisation de l'interaction entre le superstrat (qui contient les molécules à détecter) et le mode propagé dans le guide d'onde. Le rapport d'interaction est quantifié par le facteur de champ évanescent η , introduit préalablement dans la section 1.2.6 de ce manuscrit. L'expression pour définir le facteur de champ évanescent [215, 242] est donnée par :

$$\eta = \frac{\iint \Psi_{superstrat} \Psi_{superstrat}^* dx dy}{\iint (\Psi_{total} \Psi_{total}^*) dx dy} = \frac{P_{superstrat}}{P_{total}} \quad (3.33)$$

Un autre paramètre associé à l'onde évanescente est la distance de pénétration d_p , qui représente la profondeur d'interaction de l'onde dans le superstrat à partir de laquelle l'intensité du champ optique évanescent décroît en $1/e^2$ vers le superstrat (figure 3.21). Ainsi, d_p est liée à η et elle est définie en fonction de la longueur d'onde λ , des indices de réfraction n_1 , n_2 et de l'angle d'incidence θ selon l'expression suivante :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_0^2}} = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_{eff}^2 - n_0^2}} \quad (3.34)$$

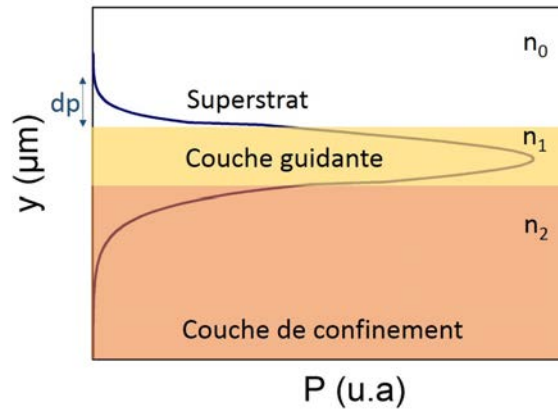


FIGURE 3.21 – Représentation schématique de la distance de pénétration d_p .

Les valeurs de η sont physiquement associées au déconfinement du mode propagé dans la couche guidante vers le superstrat, selon le contraste d'indice entre ces deux milieux, ce qui permet une distance de pénétration plus ou moins importante selon la valeur de ce contraste. Ces valeurs sont dépendantes de la répartition du champ propagé dans la structure en tenant compte également de l'indice de réfraction de la couche de confinement. La figure 3.22 montre l'effet de différents contrastes d'indice de réfraction d'un guide de type ridge sur les valeurs de d_p et de η . Ces valeurs sont reportées dans le tableau 3.1.

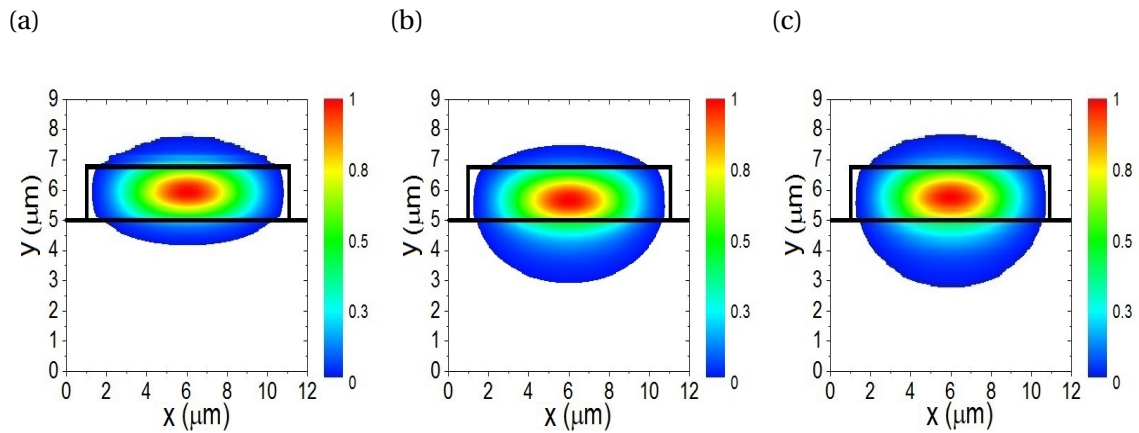


FIGURE 3.22 – Profil d'intensité du mode TM₀₀ propagé pour la polarisation TM et à $\lambda=7.7\mu\text{m}$ pour des guides ridges avec des indices de réfraction : (a) $n_0 = 1.00$, $n_1 = 2.77$, $n_2 = 1.50$. (b) $n_0 = 1.00$, $n_1 = 2.77$, $n_2 = 2.44$. (c) $n_0 = 1.50$, $n_1 = 2.77$, $n_2 = 2.44$.

Figure 3.22	n_0	n_1	n_2	d_p (nm)	η %
(a)	1.00	2.77	1.50	678	7
(b)	1.00	2.77	2.44	550	6
(c)	1.50	2.77	2.44	630	7

TABEAU 3.1 – Distance de pénétration d_p et facteur de champ évanescent η des guides ridge avec différents indices de réfraction.

De façon générale, lorsque le contraste d'indice de réfraction entre la couche guidante et les milieux environnants diminue, la distance de pénétration et le facteur de champ évanescent augmentent.

3.4 Optimisation des dimensions du transducteur

Lors de la conception du capteur intégré, il est donc important de maximiser le facteur de champ évanescent noté η dans l'objectif d'atteindre des seuils de détection les plus faibles possibles.

En outre, des aspects supplémentaires doivent être considérés pour la conception des guides ridge et sont les suivants :

- Propagation monomodale.
- Pertes radiatives nulles vers le superstrat.
- Faisabilité de fabrication.

Les deux premières conditions ont été abordées dans la section précédente et la faisabilité de fabrication est associée aux dimensions opto-géométriques des guides qui doivent correspondre à la faisabilité des dépôts et de gravure des couches de chalcogénure. Dans notre cas, du fait notamment de la vitesse de dépôt (quelques dizaines de

nanomètres par minute), il est préférable de ne pas dépasser $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour les couches déposées.

Par ailleurs, la distribution de l'intensité d'un mode propagé dans un guide d'onde est dépendante de la polarisation. Dans l'objectif de déterminer la polarisation qui permet le déconfinement le plus élevé et qui rend donc le facteur de champ évanescent (η) supérieur, des simulations sur Matlab ont été effectuées afin d'étudier la valeur de η à $7.7 \mu\text{m}$ en fonction des dimensions géométriques du guide (w, h), avec la configuration du guide ridge présentée sur la figure 4.10. Cette étude a été réalisée pour la polarisation TM et TE, les résultats sont représentés sur les figures 3.23a et 3.23b, respectivement.

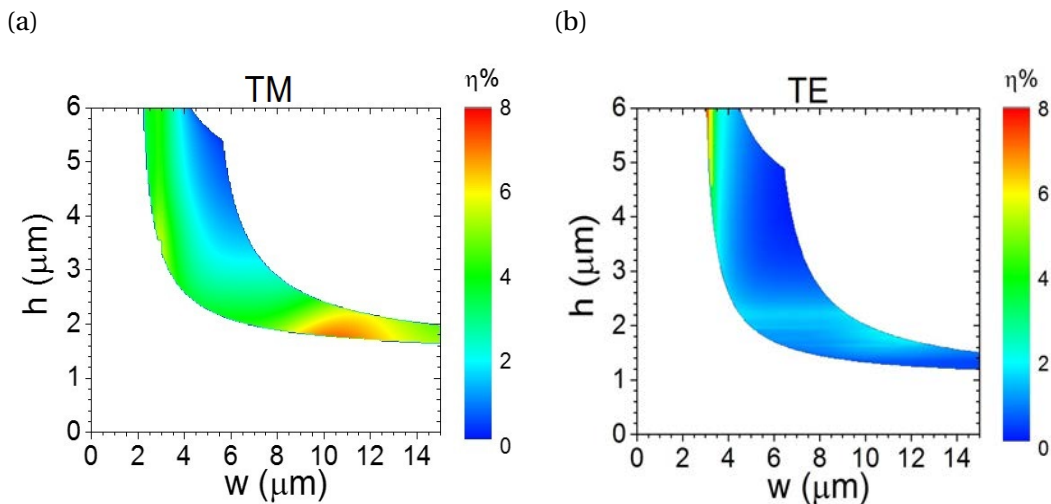


FIGURE 3.23 – Évolution du facteur de puissance de l'onde évanescente η en fonction des dimensions géométriques de la couche guidante pour la propagation monomodale à $7.7 \mu\text{m}$ et calculé pour les polarisations (a) TM et (b) TE.

La figure 3.23a montre que la valeur de η est maximale pour des largeurs de guide w comprises entre 10 et 12 μm et pour des épaisseurs h de la couche guidante comprises entre 1.8 et 2.0 μm . Quant à la polarisation TE (figure 3.23b), il est également possible d'obtenir une valeur élevée de η , dans ce cas, des largeurs autour de 3 μm et des épaisseurs supérieures à 5 μm doivent être considérées. Néanmoins, des épaisseurs importantes représentent une contrainte de fabrication (durée de dépôt trop importante), c'est pourquoi la polarisation TM a été choisie par la suite de ces travaux de thèse.

À titre d'exemple, les profils d'intensité des modes propagés pour la polarisation TM et TE ont été calculés sur *Fimmwave*, en reprenant les dimensions optimales du guide ridge pour la polarisation TM ($w=10 \mu\text{m}$, $h=1.8 \mu\text{m}$) à $\lambda=7.7 \mu\text{m}$. Les résultats sont affichés sur la figure 3.24.

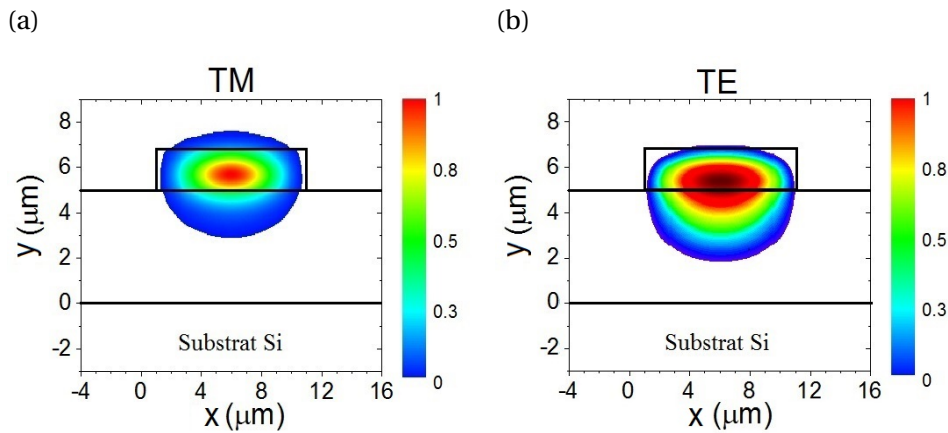


FIGURE 3.24 – Comparaison entre le profil d'intensité du mode fondamental (a) TM et (b) TE.

La figure 3.24 montre que pour la polarisation TM dans le cas d'un guide ridge, le mode propagé présente une tendance à être déconfiné vers le superstrat permettant d'obtenir un facteur de champ évanescent plus élevé. Pour la polarisation TE, le mode est plus déconfiné vers la couche de confinement avec une intensité répartie de façon plus homogène horizontalement ce qui explique une valeur de η plus faible que celle obtenue pour la polarisation TM.

Comme a été indiqué préalablement, *Fimmwave* utilise une méthode plus exacte que celle de l'indice effectif pour le calcul du profil d'intensité du mode propagé. Donc le calcul du facteur de champ évanescent est aussi considéré plus précis. Par conséquent, le facteur de champ évanescent η_F sera calculé par la suite de ce manuscrit sur ce logiciel. Ainsi un $\eta_F = 6\%$ est obtenue pour les dimensions optimales du guide ridge ($w=10\ \mu\text{m}$, $h=1.8\ \mu\text{m}$) à $\lambda=7.7$.

En outre, une étude des guides de type rib (défini par une gravure partielle de la couche guidante) a été réalisée, afin d'analyser dans un cas général leur performance pour l'application visée à base d'un capteur à onde évanescence et faire une comparaison avec le facteur de champ évanescent calculé pour les guides de type ridge étudiés préalablement. La géométrie d'un guide rib est illustrée sur la figure 3.25a. Cette analyse vise notamment à calculer l'évolution du facteur de champ évanescent en fonction de l'épaisseur h_{rib} , en rappelant que pour $h_{\text{rib}} = 0$, le guide de type rib est alors un guide de type ridge. Les simulations numériques ont été exécutées à l'aide de *Fimmwave*, avec $w=10\ \mu\text{m}$, $h=1.8\ \mu\text{m}$ à $\lambda=7.7\ \mu\text{m}$, et les indices de réfraction de la figure 4.10. Les résultats de l'évolution du facteur de champ évanescent en fonction de l'épaisseur h_{rib} d'un guide de type rib, sont montrés sur la figure 3.25b.

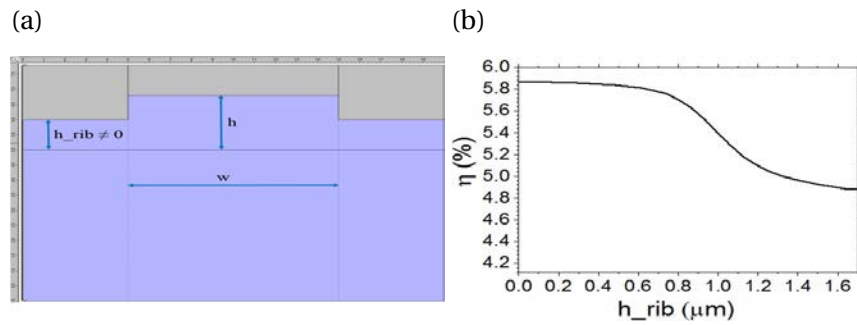


FIGURE 3.25 – (a) Géométrie d'un guide rib. (b) Évolution du facteur de champ évanescent en fonction de l'épaisseur h_{rib} calculée pour un guide rib de dimensions $w=10 \mu\text{m}$, $h=1.8 \mu\text{m}$ à $\lambda=7.7 \mu\text{m}$ pour la polarisation TM.

A partir des résultats affichés sur la figure 3.25b, il est possible d'affirmer que de façon générale, les guides d'ondes de type ridge permettent une interaction plus élevée du mode propagé avec le superstrat puisque le facteur de champ évanescent est supérieur lorsque h_{rib} tend vers zéro.

Des simulations pour déterminer les profils d'intensité pour les deux types de guides ont été également effectuées. Ainsi la figure 3.26a montre un exemple typique de ce que l'on peut obtenir pour le cas où $h_{rib} \neq 0$. En comparant avec la figure 3.26b, il est possible d'apprécier graphiquement qu'il y a une diminution de l'intensité de champ optique évanescent dans le superstrat lorsque $h_{rib} \neq 0$. Particulièrement, le mode propagé présente une tendance à être plus confiné horizontalement dans la couche guidante et plus verticalement dans la couche de confinement.

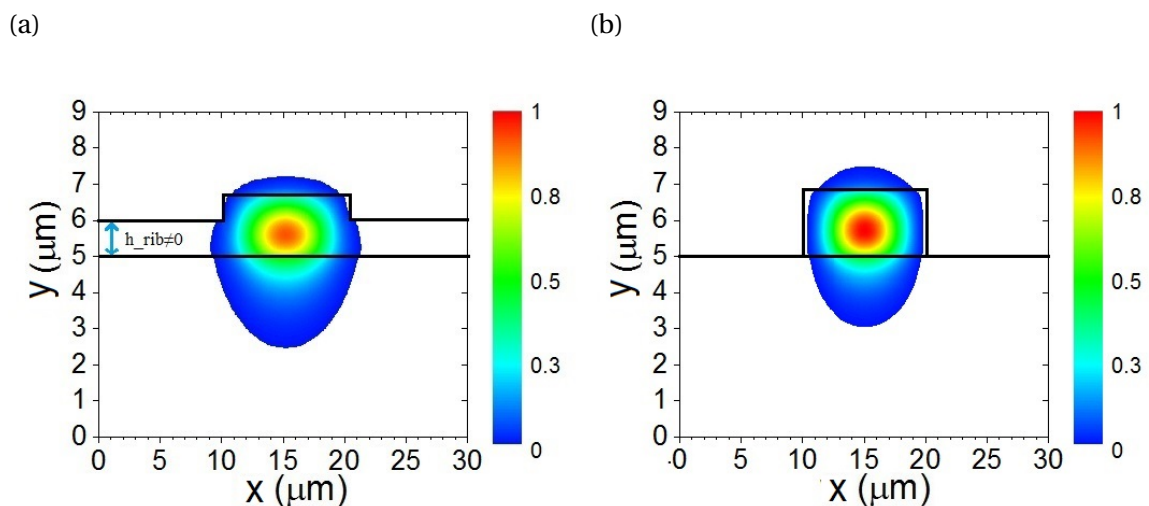


FIGURE 3.26 – Profil d'intensité du mode propagé en polarisation TM dans un guide (a) rib et (b) dans un guide ridge.

La meilleure performance pour la détection des molécules par onde évanescente est donc atteinte en utilisant les guides de type ridge. C'est pourquoi, cette configuration a été choisie pour réaliser les expériences pour la détection de molécules cibles comme preuve de concept pendant ce projet de thèse.

3.5 Étude des caractéristiques du transducteur intégré

L'un des principes de détection les plus utilisés dans les capteurs optiques est l'absorption par onde évanescente. Précédemment dans la section 1.2.1.3, il a été expliqué qu'il est possible d'associer la puissance optique P dans une structure guidante avec la concentration d'une substance C en utilisant la loi de Beer-Lambert, cette expression est dépendante de la longueur d'onde λ et s'écrit sous la forme :

$$P(\lambda) = P_0 \exp(-\epsilon(\lambda)\eta(\lambda)CL - \alpha(\lambda)L) \quad (3.35)$$

avec $P_0(W)$ qui est la puissance optique à l'entrée du guide d'onde, $\eta(\%)$ est le facteur de champ évanescent, $\alpha(\text{cm}^{-1})$ correspond aux pertes de propagation, $L(\text{cm})$ est la longueur du guide en interaction avec les molécules cibles et ϵ est l'absorption molaire ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) qui est associée à l'absorption de la molécule A selon : $A = C\epsilon$. Pour la détection, la puissance à la sortie du transducteur notée P est mesurée et elle varie en fonction de la concentration des molécules cibles à quantifier notée C . Ainsi, l'atténuation de la puissance augmente pour des concentrations élevées de la substance à détecter, mais elle est aussi dépendante de η .

3.5.1 Sensibilité

La sensibilité du capteur optique intégré est définie comme le rapport entre la variation de la puissance optique et de la variation de la concentration des molécules à détecter. Elle est calculée en dérivant l'Eq. 3.35 par rapport à C [243] :

$$S = \left| \frac{dP}{dC} \right| = \epsilon\eta LP_0 \exp(-\epsilon\eta CL - \alpha L) \quad (3.36)$$

Pour cette expression, la condition $\alpha \gg \eta\epsilon C$ est accomplie puisque les concentrations qui seront détectées sont très faibles. A titre d'exemple, l'évolution de la sensibilité S en fonction de la longueur du guide L est montrée sur la figure 3.27 pour différentes valeurs de pertes de propagation entre 1dB/cm et 3dB/cm. Ce calcul considère $\eta = 6\%$, une absorption molaire égale à $\epsilon = 100 (\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$ et une puissance $P_0=1\text{mW}$. Ces valeurs sont réalistes par rapport aux différents cas qui seront étudiés ultérieurement.

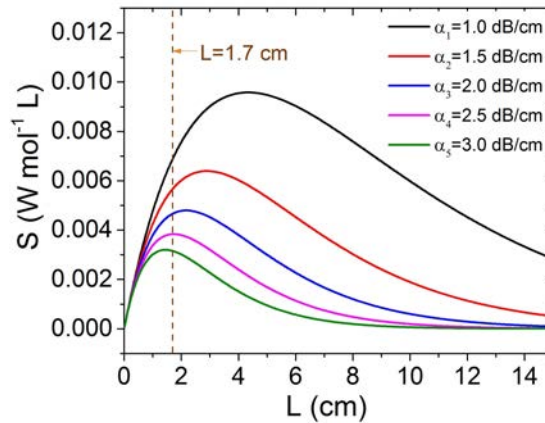


FIGURE 3.27 – Sensibilité du capteur intégré à onde évanescente en fonction de la longueur du guide pour la détection de gaz ou de liquides à $7.7 \mu\text{m}$ pour différentes valeurs de pertes optiques.

A partir de ces courbes de sensibilité, il est possible d’apprécier l’importance des pertes de propagation du guide ridge sur la performance du capteur à onde évanescente. En effet, des faibles pertes permettent une meilleure interaction entre la lumière propagée et les molécules dans le superstrat et induit une sensibilité plus élevée.

Les pertes de propagation α sont aussi importantes pour déterminer la longueur optimale du guide L_{opt} , permettant d’obtenir la sensibilité maximale S . L’expression pour calculer L_{opt} est donnée par :

$$L_{opt} = \frac{1}{\eta\epsilon C + \alpha} \quad (3.37)$$

Ainsi, la figure 3.28 présente l’évolution de la longueur optimale du guide L_{opt} en fonction des pertes de propagation α .

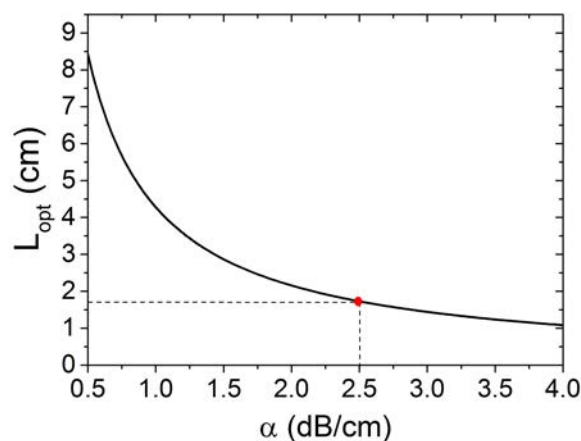


FIGURE 3.28 – Évolution de la longueur optimale d’un guide ridge L_{opt} en fonction des pertes de propagation α

On constate alors que la longueur optimale d’interaction du transducteur L_{opt} est plus importante lorsque les pertes sont faibles. Notamment, pour une valeur typique des pertes pour des structures guidantes dans le MIR à base de silicium et germanium égales

à $\alpha = 2.5 \text{ dB/cm}$ [158] [207], la longueur optimale est $L_{opt} = 1.7 \text{ cm}$. Afin d'obtenir un guide présentant une longueur de l'ordre du centimètre, lors de ce travail de thèse, il a été prévu la fabrication de guides ridge en configuration spirale pour la partie transductrice du capteur (figure 3.29).

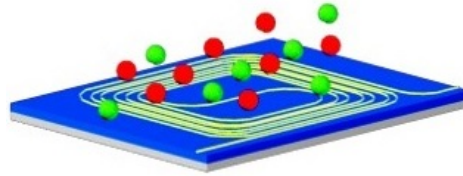


FIGURE 3.29 – Schéma du transducteur en configuration spirale.

Toutefois, un paramètre supplémentaire doit être considéré lors de l'utilisation d'un transducteur en configuration spirale qui est la valeur des pertes radiatives dues à la courbure de la spirale. Le rayon de courbure R d'un guide spirale doit être suffisamment grand pour éviter les pertes radiatives. Par conséquent, une simulation sur le logiciel *Fimmwave* a été effectuée dans le but d'analyser l'évolution des pertes de courbure pour chaque virage à 90° en fonction du rayon R de courbure du guide (figure 3.30a). Cette simulation considère un guide ridge dont l'épaisseur et la largeur de la couche guidante sont respectivement égales à $h=1.8 \mu\text{m}$ et $w=10 \mu\text{m}$ (figure 3.30b). Un paramètre supplémentaire du logiciel, qui est la valeur de PML (Perfectly Matched Layers), a été fixée à 0.5. Ce paramètre détermine les conditions aux limites de la couche guidante pour les pertes d'un mode propagé dans un guide courbe.

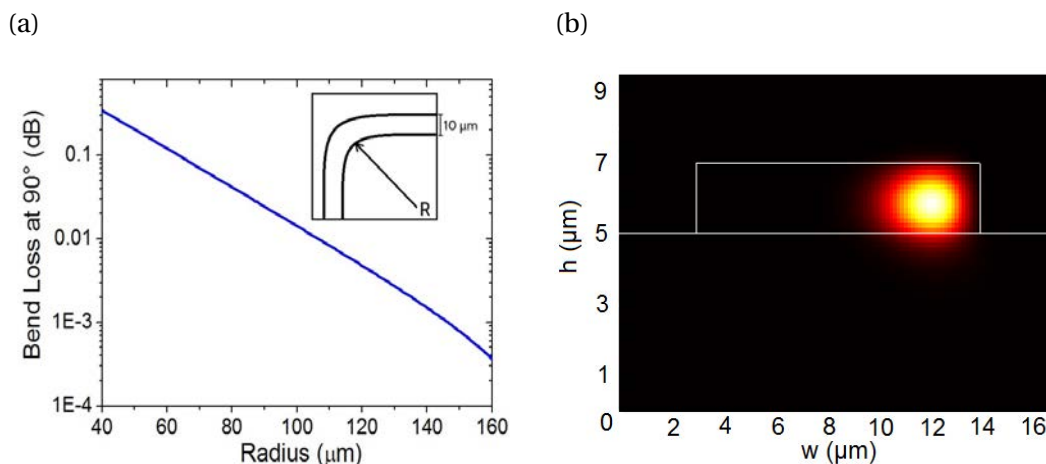


FIGURE 3.30 – (a) Pertes radiatives à 90° en fonction du rayon de courbure et vue de dessus d'un guide spirale. (b) Profil du mode propagé dans la courbe du guide.

D'après la figure 3.30a, les pertes radiatives dues à la courbure d'un guide ridge à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$ peuvent ainsi être négligées pour des rayons supérieurs à $100 \mu\text{m}$.

Une fois que les dimensions permettant l'obtention de la meilleure sensibilité et des pertes de courbures négligeables, l'étude du seuil de détection du capteur peut être entreprise et sera présentée dans la section suivante.

3.5.2 Seuil de détection

Physiquement, le seuil de détection du capteur intégré à onde évanescente est donné par la concentration minimale C_{min} qui peut être détectée. L'objectif de cette étude théorique est de déterminer si le capteur intégré est capable de mesurer des concentrations inférieures aux valeurs limites (TLV - Threshold Limit Value) recommandées par les normes internationales de l'environnement.

Ensuite, la puissance minimale P_{min} que le capteur peut mesurer correspond à la différence de puissance entre la puissance optique mesurée pour une concentration nulle $P(C_{analyte}=0)$ et celle pour la concentration minimale de l'analyte $P(C_{min})$ détectable :

$$P_{min} = P(C_{analyte} = 0) - P(C_{min}) \quad (3.38)$$

Cette expression peut être modifiée en explicitant les termes $P(C_{analyte} = 0)$ et $P(C_{min})$ à l'aide de l'équation 3.35 :

$$P_{min} = P_0 \exp(-\eta \epsilon_{matrice} C_{matrice} L - \alpha L) - P_0 \exp(-\eta \epsilon_{matrice} C_{matrice} L - \eta \epsilon_{analyte} C_{min} L - \alpha L)$$

Où $\epsilon_{matrice}$ et $C_{matrice}$ correspondent à l'absorption molaire et à la concentration de la matrice faisant office de superstrat (dans notre cas il s'agira de l'air ou un liquide non-absorbant dans le MIR), de la même façon $\epsilon_{analyte}$ et $C_{analyte}$ sont respectivement l'absorption molaire et la concentration de la substance à détecter.

Par ailleurs, la puissance minimale détectable P_{min} est dépendante des paramètres associés aux performances du photodétecteur, tels que le rapport signal à bruit (SNR), la puissance de bruit équivalent (NEP) et la bande passante (B). Dans le cadre de ces travaux, les paramètres utilisés pour l'analyse théorique correspondent aux caractéristiques du photodétecteur Horiba DSS-MCT14 020L (présenté dans la section 2.3.4) : $NEP=5 \times 10^{-12} \text{ W.Hz}^{-1/2}$, $B=5 \text{ KHz}$ et $SNR=10$ fixé arbitrairement afin de tenir compte des pertes de couplage à la sortie du guide. Il est donc possible de calculer la puissance minimale mesurée par le photodétecteur P_{min} à partir de l'expression :

$$P_{min} = SNR \cdot NEP \cdot \sqrt{B} = 3.5 \times 10^{-9} \text{ W} \quad (3.39)$$

Ainsi, pour calculer correctement le seuil de détection C_{min} il faut utiliser l'équation 3.38 et différencier les deux cas suivants déterminés par les propriétés du milieu comme superstrat :

— Si $\epsilon_{matrice} \times C_{matrice} \neq 0$

Dans ce cas le superstrat est composé d'une substance à détecter diluée dans une matrice optiquement absorbante. C_{min} est donc donnée par :

$$C_{min} = \frac{-\ln \left[1 - \frac{SNR \cdot NEP \cdot \sqrt{B}}{P_0 \exp(-\alpha L) \exp(-\eta \epsilon_{matrice} C_{matrice} L)} \right]}{\eta \epsilon_{analyte} L} \quad (3.40)$$

— Si $\epsilon_{matrice} \times C_{matrice} = 0$

Dans ce cas le superstrat est composé d'une substance à détecter diluée dans une matrice optiquement transparente (non-absorbante). C_{min} est donc donnée par :

$$C_{min} = \frac{-\ln \left[1 - \frac{SNR \cdot NEP \cdot \sqrt{B}}{P_0 \exp(-\alpha L)} \right]}{\eta \epsilon_{analyte} L} \quad (3.41)$$

À titre d'exemple, le calcul des seuils de détection pour différentes molécules absorbantes (gaz et liquides) dans le MIR sera abordé dans la section suivante.

3.6 Application à la détection de molécules cibles dans le MIR

Comme il a été décrit préalablement, l'analyse pour la détection optique varie en fonction du milieu récepteur de la molécule cible, notamment s'il est absorbant ou non-absorbant. Un classement est proposé par la suite, concernant la détection de plusieurs molécules qui sont étudiées afin d'analyser en détail la problématique de leur détection.

3.6.1 Détection dans un milieu non-absorbant

3.6.1.1 Milieux gazeux

Le cas le plus simple de détection de gaz dans le MIR correspond à celui pour lequel le superstrat est une matrice optiquement non-absorbante tel que l'air. En effet, plusieurs substances gazeuses peuvent être détectées grâce à leurs raies d'absorption dans le MIR (figure 3.31). À titre d'exemple, dans cette section, les détections du dioxyde de carbone (CO_2), du méthane (CH_4) et du protoxyde d'azote (N_2O) seront analysées.

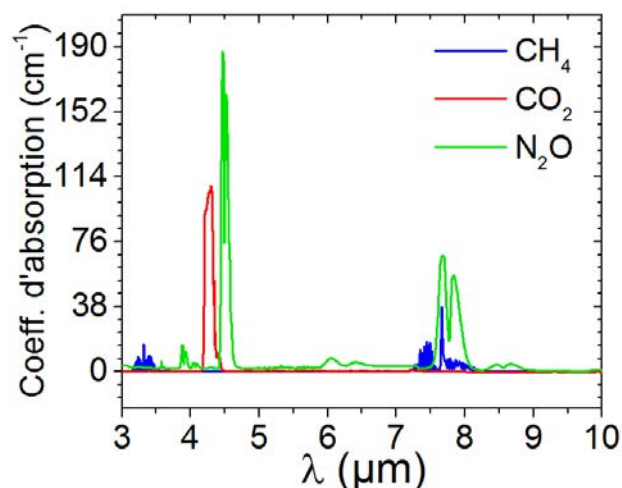


FIGURE 3.31 – Spectre d’absorption du méthane (CH_4) [244], du dioxyde de carbone (CO_2) [215] et du protoxyde d’azote (N_2O) [245] dans le MIR.

La première étape pour déterminer le seuil de détection d’une substance dans le MIR, est alors de calculer le facteur de champ évanescent η en prenant en compte la longueur d’onde et les indices de réfraction des milieux concernés. Le code *Matlab* développé au cours de ce travail de thèse, permet également d’obtenir η_{Matlab} en fonction des dimensions de la couche guidante (w, h) pour une propagation monomode quelle que soit la longueur d’onde.

Sur la figure 3.32, sont présentées les valeurs de η pour la détection de gaz pour différentes valeurs de longueur d’onde dans le MIR. Les indices de réfraction sont ceux des guides ridge en ChGs présentés auparavant (figure 4.10) : $n_1=2.77$ (couche guidante en Se6), $n_2=2.44$ (couche de confinement en Se2) et $n_0=1.0$ (l’air comme superstrat). Dans la gamme de longueurs d’onde considérées de $3 \mu\text{m}$ à $8 \mu\text{m}$, les indices de réfraction sont quasiment constants. Les longueurs d’onde sélectionnées ciblent les raies d’absorption du CH_4 (à $3.31 \mu\text{m}$ et à $7.7 \mu\text{m}$), du CO_2 (à $4.3 \mu\text{m}$) et du N_2O (à $4.48 \mu\text{m}$ et à $7.7 \mu\text{m}$) pour la polarisation TM.

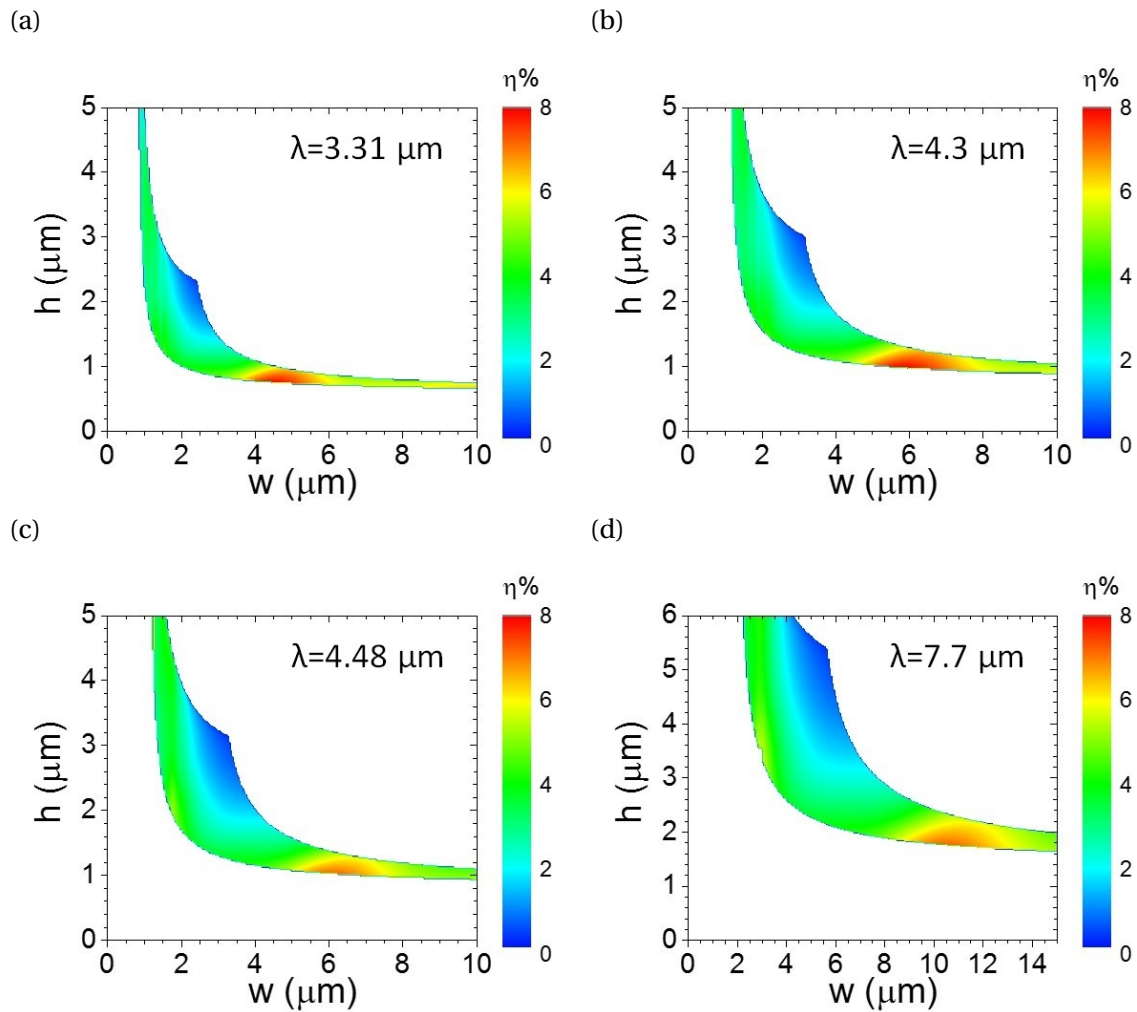


FIGURE 3.32 – Évolution du facteur de puissance de l’onde évanescente η_{Matlab} en fonction des dimensions géométriques de la couche guidante pour la propagation monomodale et pour la détection de gaz à (a) $3.31 \mu\text{m}$, (b) $4.3 \mu\text{m}$, (c) $4.48 \mu\text{m}$ et (d) $7.7 \mu\text{m}$ dans le MIR

À partir des résultats du calcul de η_{Matlab} , il est possible de déterminer les configurations permettant la meilleure interaction entre le faisceau et le superstrat, tout en restant compatibles avec les contraintes technologiques à savoir des largeurs importantes et de faibles épaisseurs de la couche guidante. Dans ce contexte, les dimensions optimales pour la détection de gaz permettant d’obtenir un $\eta_{Matlab} = 8\%$ sont : $(w, h) = (4.5, 0.8) \mu\text{m}$ à $\lambda = 3.31 \mu\text{m}$, $(w, h) = (6.0, 1.0) \mu\text{m}$ à $\lambda = 4.30 \mu\text{m}$, $(w, h) = (6.0, 1.0) \mu\text{m}$ à $\lambda = 4.48 \mu\text{m}$ et $(w, h) = (10.0, 1.8) \mu\text{m}$ à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$. Les valeurs de η_F ont été ensuite calculés pour ces configurations optimales et ils sont présentés dans le tableau 3.2.

Gaz	λ (μm)	w (μm)	h (μm)	η_{Matlab} %	η_{F} %
CH ₄	3.31	4.5	0.8	8	6
CO ₂	4.3	6.0	1.0	8	6
N ₂ O	4.48	6.0	1.0	8	6
CH ₄	7.7	10.0	1.8	8	6
N ₂ O	7.7	10.0	1.8	8	6

TABEAU 3.2 – Facteur de champ évanescent calculé sur Matlab et sur Fimmwave.

D'après les résultats du tableau 3.2, une différence est obtenue entre les valeurs de η_{Matlab} et η_{F} . Ainsi on peut constater que η_{F} est légèrement inférieur que η_{Matlab} pour tous les exemples. Donc, le code *Matlab* sera utilisé pour calculer la cartographie de dimensions (w, h) afin d'obtenir la configuration optimale et ensuite *Fimmwave* sera utilisé pour calculer le facteur de champ évanescent η_{F} de cette configuration. Par la suite, la valeur de η est égale à 6 %, pour les configurations répertoriées dans le tableau 3.2.

Un calcul générique de l'évolution de la concentration minimale des gaz C_{min} dans le MIR en fonction de l'absorption molaire $\epsilon_{\text{analyte}}$ (Eq. 3.41) est effectué en utilisant le capteur intégré à onde évanescente. Pour ce calcul, les valeurs employées sont : une puissance à l'entrée du guide $P_0 = 1$ mW, un facteur de champ évanescent $\eta = 6\%$, une valeur réaliste de pertes de propagation dans le MIR $\alpha = 2.5$ dB/cm, la longueur de guide permettant la sensibilité maximale $L=L_{\text{opt}}=1.7$ cm, et les paramètres de performance du photodétecteur *Horiba DSS-MCT14 020L*. Les résultats sont présentés sur la figure 3.33.

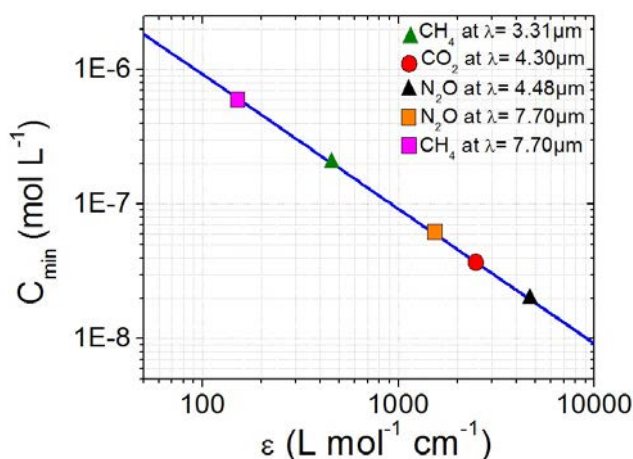


FIGURE 3.33 – Évolution de la concentration minimale des gaz C_{min} détectés dans le MIR en fonction de l'absorption molaire ϵ .

La courbe C_{min} en fonction de ϵ est valable pour toutes les longueurs d'onde comprises dans la gamme de performance du photodétecteur (3-12 μm). Il est également possible de déterminer le seuil de détection des gaz pour lesquels l'absorption molaire est connue, notamment pour le CO₂, CH₄ et N₂O. L'absorption molaire a été calculée à

partir des spectres d'absorption présentés dans le préambule de ce chapitre. Le tableau 3.3 reprend l'ensemble des valeurs calculées :

Gaz	λ (μm)	(w,h) (μm)	η_F (%)	ϵ $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	C_{\min} (mol.L^{-1})	C_{\min} (ppm)	Valeur limite (ppm)	Ref.
CH ₄	3.31	(4.5,0.8)	6	382.5	2.41×10^{-7}	5.39	1000	[246]
CO ₂	4.3	(6.0,1.0)	6	2613	3.53×10^{-8}	0.79	1000	[247, 248]
N ₂ O	4.48	(6.5,1.0)	6	4482	2.06×10^{-8}	0.46	25	[249]
CH ₄	7.7	(10.0,1.8)	6	174	5.30×10^{-7}	11.87	1000	[246]
N ₂ O	7.7	(10.0,1.8)	6	1484	6.21×10^{-8}	1.39	25	[249]

TABLEAU 3.3 – Limite de détection du capteur intégré en verres de chalcogénure pour la mesure de gaz dans le MIR.

Nous pouvons donc déduire de ce tableau que plus l'absorption molaire ϵ est grande, plus le seuil de détection C_{\min} sera faible. Notamment pour la détection des gaz, l'analyse théorique montre que les concentrations minimales C_{\min} sont entre 1 et 3 ordres de grandeur inférieures aux valeurs limites imposées par les normes internationales de l'environnement (1000 ppm pour CO₂ [247, 248], 1000 ppm pour CH₄ [246], 25 ppm pour N₂O [249]). Ce résultat est donc encourageant pour la fabrication du capteur intégré qui pourrait être proposer comme un outil d'alarme dans le domaine environnemental. De plus, la concentration C_{\min} calculée pour CH₄ à $\lambda = 3.31 \mu\text{m}$ est plus faible que celle rapportée en 2016 par une équipe du MIT [250] (10^4 ppm), dans laquelle un guide spirale en verres de chalcogénure (GeSbS) est utilisé comme transducteur. Les différences notables entre ce travail et le calcul présenté ci-dessus, sont notamment les pertes de propagation élevées (7 dB/cm) et l'utilisation d'un détecteur moins performant que le Horiba DSS-MCT14 020L. Toutefois, cette valeur est deux décades plus élevée que celles rapportées pour des capteurs optiques opérant en espace libre en 2014 [39] et en 2015 [251] respectivement, en rappelant que dans ces deux travaux, la valeur de η est égale à 100 % et la longueur d'interaction est de l'ordre de quelques mètres.

3.6.1.2 Milieux liquides

La faisabilité de la détection et de la quantification de substances liquides dans le MIR est présentée dans cette partie. La méthode choisie est d'abord de dissoudre la substance cible dans un solvant optiquement non-absorbant. Dans ce contexte, un exemple est présenté en considérant la forte absorption de l'isopranoanol (figure 3.4) et de l'acide acétique (figure 3.5) à $7.7 \mu\text{m}$. Ces liquides peuvent être dissous dans un solvant faiblement absorbent à cette longueur d'onde, comme le cyclohexane (figure 3.34a).

Le calcul de η est également réalisé en tenant compte de l'indice de réfraction du cy-

clohexane à $7.7 \mu\text{m}$, $n_0 = 1.41$, et les indices du guide ridge en ChGs ($n_1=2.77$ (couche guidante), $n_2=2.44$ (couche de confinement)). Les résultats sont affichés sur la figure 3.34b.

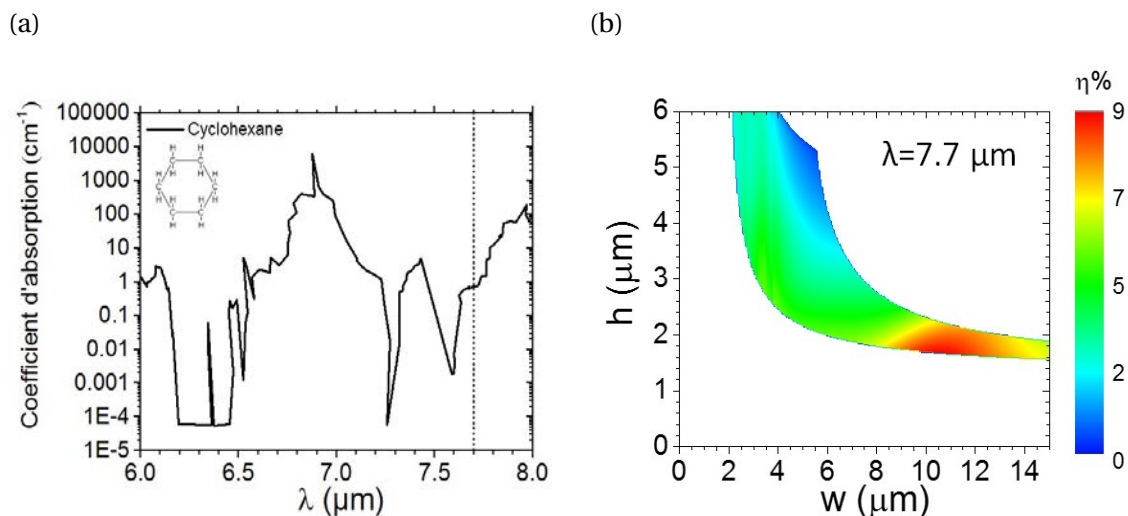


FIGURE 3.34 – (a) Spectre d'absorption du cyclohexane dans le MIR [230]. (b) Évolution du facteur de champ évanescent à $7.7 \mu\text{m}$ pour un guide ridge dont le superstrat est le cyclohexane.

D'après la figure 3.34b, la valeur du facteur de champ évanescent $\eta_{Matlab} = 9 \%$ est obtenue pour la configuration géométrique optimale du guide ridge avec une couche guidante égale à $h=1.8 \mu\text{m}$ d'épaisseur et une largeur de guide égale à $w=10 \mu\text{m}$ à $7.7 \mu\text{m}$ en polarisation TM. La valeur de champ évanescent calculée par Fimmewave est égale à $\eta_F = 6 \%$ pour les dimensions géométriques optimales obtenues précédemment.

Ainsi, la concentration C_{min} a été calculée en considérant $\eta_F = 6 \%$ et les valeurs de P_0 , α , L_{opt} , B et NEP citées précédemment dans le cas des milieux gazeux. Les résultats ont été regroupés dans le tableau 3.4.

Substance	λ (μm)	(w,h) μm	η_{Matlab} %	η_F %	ϵ ($\text{L.mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	C_{min} (mol.L^{-1})	C_{min} (ppb)
Acide acétique	7.7	(10.0,1.8)	9	6	180.67	5.09×10^{-7}	29
Isopropanol	7.7	(10.0,1.8)	9	6	60.21	1.53×10^{-6}	117

TABLEAU 3.4 – Limite de détection du capteur intégré en verres de chalcogénure pour la mesure des liquides dissous dans un solvant optiquement non-absorbant dans le MIR.

Les seuils de détection théoriques calculés précédemment, ont été déterminés en utilisant les conditions expérimentales basées sur l'instrumentation disponible au sein du laboratoire Foton et sur les propriétés des guides d'onde fabriqués au sein de la plateforme CCLO à partir des couches déposées par l'ISCR. Ces résultats montrent ainsi la

faisabilité de détection à 7.7 μm des substances liquides, notamment l'acide acétique et l'isopropanol, qui ont donc été choisies pour réaliser les expériences de transduction qui seront décrites dans le chapitre 4.

3.6.2 Détection dans un milieu absorbant

Malgré l'énorme potentiel de détection de plusieurs substances polluantes dans l'eau dans la gamme du MIR, le développement de capteurs optiques a été limité à cause de la forte absorption de l'eau dans ce domaine spectral, qui entraîne une forte atténuation du signal optique transmis. Cela représente un sérieux inconvénient pour détecter des concentrations de polluants à l'échelle du ppm-ppb, qui est l'ordre de grandeur typique des concentrations pour des échantillons d'eau polluée. Cette section est consacrée à l'étude de la détection de toluène dissous dans l'eau à $\lambda = 6.68 \mu\text{m}$ (figure 3.35a). Un indice de réfraction de l'eau à $\lambda = 6.68 \mu\text{m}$ est égal à $n_0=1.329$ [252], a été considéré pour le calcul.

La figure 3.35b présente donc les valeurs de η_{Matlab} pour la détection de toluène dans l'eau à 6.68 μm , qui correspond à la raie d'absorption maximale du toluène (figure 3.35a).

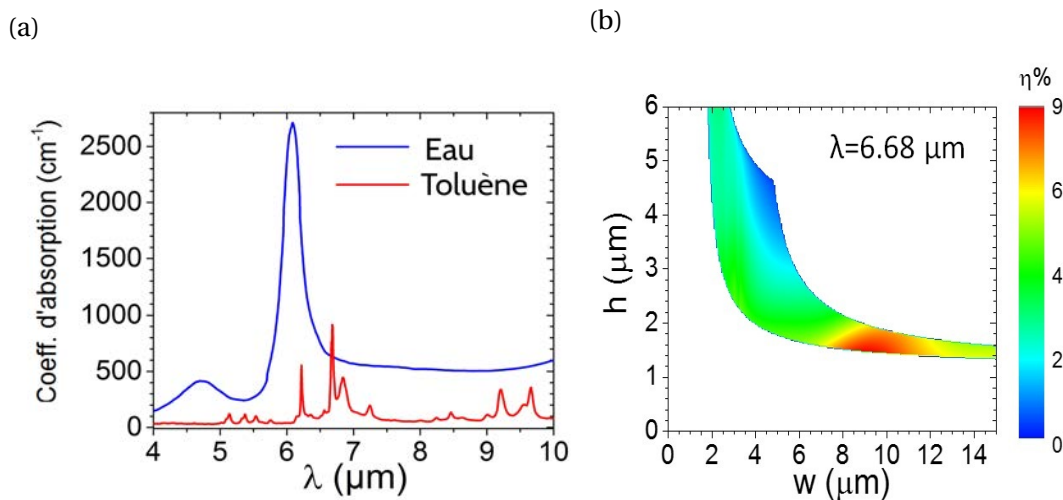


FIGURE 3.35 – (a) Spectre d'absorption de l'eau et du toluène dans le MIR [244]. (b) Évolution de η en fonction des dimensions géométriques d'un guide ridge monomode pour la détection des molécules dissoutes dans l'eau à 6.68 μm .

Ainsi, les valeurs des dimensions optimales d'un guide ridge monomode pour la détection de toluène ou d'autres molécules dissoutes dans l'eau à 6.68 μm sont : une largeur $w=9.0 \mu\text{m}$ et une épaisseur $h=1.5 \mu\text{m}$, qui permettent d'obtenir un $\eta_{\text{Matlab}}=9 \%$ et ensuite $\eta_{\text{F}}=7 \%$.

Pourtant, afin de garantir la faisabilité de la mesure, il est donc nécessaire d'étudier l'effet de l'atténuation optique causée par l'absorption de l'eau dans le MIR en fonction de la longueur du guide. Dans ce but, P_{min} (calculée dans l'expression 3.39) est utilisée

pour déterminer la longueur maximale du guide ridge L_{max} . Cette longueur est calculée grâce à l'évolution de la puissance transmise en fonction de la longueur d'un guide ridge (figure 3.36) en suivant la loi de Lambert-Beer (Eq. 3.35). Pour ce calcul, les paramètres utilisés sont : une puissance à l'entrée du guide $P_0 = 1$ mW, un facteur de champ évanescent $\eta = 7$ %, une valeur réaliste de pertes de propagation dans le MIR $\alpha = 2.5$ dB/cm, une concentration $C_{eau} = 55.50$ mol/L = 100 v/v%, un coefficient d'absorption molaire $\epsilon_{eau} = 11.38$ Lmol⁻¹cm⁻¹ à la longueur d'onde $\lambda = 6.68$ μ m.

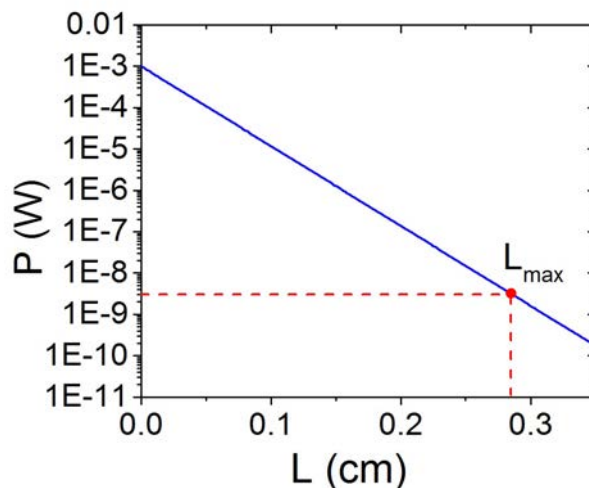


FIGURE 3.36 – Décroissance de la puissance optique causée par l'absorption de l'eau dans le MIR en fonction de la longueur du guide ridge.

Considérant que la plus faible puissance mesurable est $P_{min} = 3.5 \times 10^{-9}$ W en utilisant le détecteur Horiba DSS-MCT14 020L, il est alors nécessaire de fabriquer un guide de longueur inférieure à $L_{max} = 2.8$ mm pour pouvoir détecter le signal à la sortie du guide. En outre, la longueur optimale d'un guide pour la détection dans un milieu aqueux est $L_{opt-eau} = 227$ μ m, selon l'équation 3.37.

Puisque le superstrat (l'eau) est un milieu optiquement absorbant, en prenant en compte la longueur du guide égale à $L_{opt-eau}$ et en utilisant l'équation 3.40 avec les valeurs suivantes : $C_{eau} = 55.4945$ molL⁻¹ = 99.99 v/v%, $\epsilon_{toluene} = 97.4$ Lmol⁻¹cm⁻¹, $P_0 = 1$ mW, $\eta_F = 7$ %, $\alpha = 2.5$ dB/cm, $NEP = 5 \times 10^{-12}$ WHZ^{-1/2}, $B = 5$ KHz et $SNR = 10$, le seuil de détection de toluène à 6.68 μ m est $C_{min-Toluène} = 6.31 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ = 6.7 ppm.

Même si cette concentration $C_{min-Toluène} = 6.7$ ppm est inférieure au seuil de solubilité du toluène dans l'eau (535 ppm), ce résultat n'est pas assez faible pour considérer ce capteur comme un instrument d'alarme environnemental puisque la valeur limite déterminée pour l'eau potable est de 5 ppm [253], toutefois une optimisation dans la conception du capteur est proposée afin de diminuer la concentration $C_{min-Toluène}$ détectable.

La deuxième conception du capteur intégré à onde évanescente prévoit donc une optimisation du transducteur par fonctionnalisation de surface. L'objectif est de diminuer le seuil de détection des substances polluantes de l'eau dans le MIR. Le concept général

est de s'affranchir de l'absorption de l'eau en remplaçant le superstrat par une couche de polymère optiquement non-absorbant sur la couche guidante. Le matériau proposé est le polyisobutylène ou PIB, qui est un polymère hydrophobique avec une haute transmittance dans le MIR et qui est largement utilisé pour la fonctionnalisation des plateaux ATR [188, 254]. Au sein de l'IFREMER, Emmanuel Rinnert a mesuré le spectre d'absorption dans le MIR des couches de PIB déposées sur du CaF_2 pour 4 épaisseurs différentes, les résultats sont présentés sur la figure 3.37a.

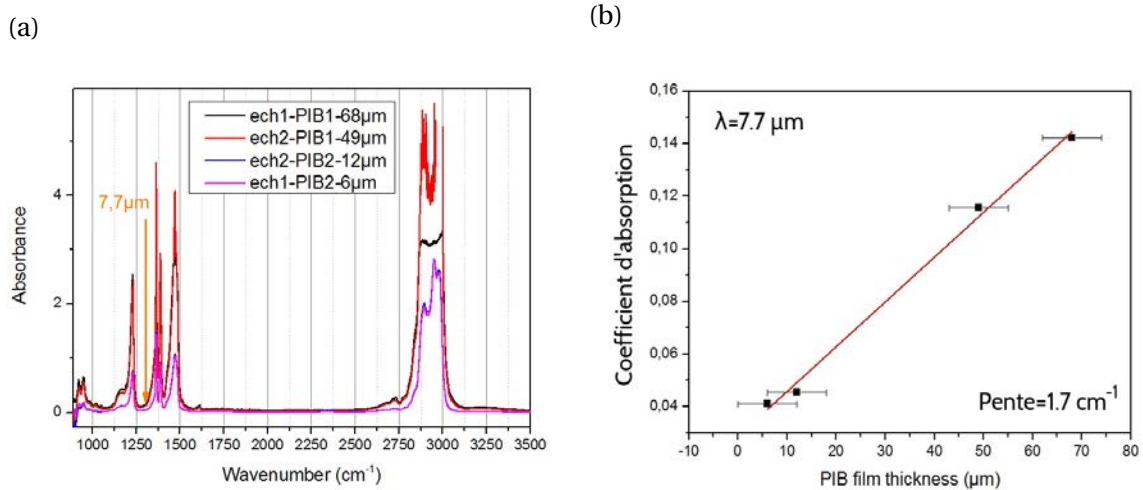


FIGURE 3.37 – (a) Spectre d'absorption du PIB dans le MIR. (b) Absorption du PIB en fonction de l'épaisseur de la couche à 7.7 μm.

Une transparence très élevée est montrée pour la gamme 1500-2500 cm^{-1} ($\lambda = 6.7 - 4 \mu\text{m}$) sur la figure 3.37a, ce qui rend faisable la détection du toluène à 6.68 μm. Quant à l'absorption du PIB à 7.7 μm (figure 3.37b), elle reste assez faible (1.7 cm^{-1}) par rapport aux coefficients d'absorption des molécules montrées préalablement (figure 3.35a), permettant ainsi d'envisager la fonctionnalisation des guides ridge en ChGs pour la détection de molécules dans l'eau dans cette gamme de longueurs d'onde.

De plus, la structure du guide ridge optimisée tire profit de la perméabilité du polymère pour piéger les molécules de la substance polluante tandis que l'eau ne peut pas pénétrer dans ce milieu hydrophobe (figure 3.38a). En outre, la diffusion dans le PIB des molécules cibles conduit à un effet d'accumulation des molécules polluantes à proximité du champ évanescent augmentant le performance du capteur [87, 188].

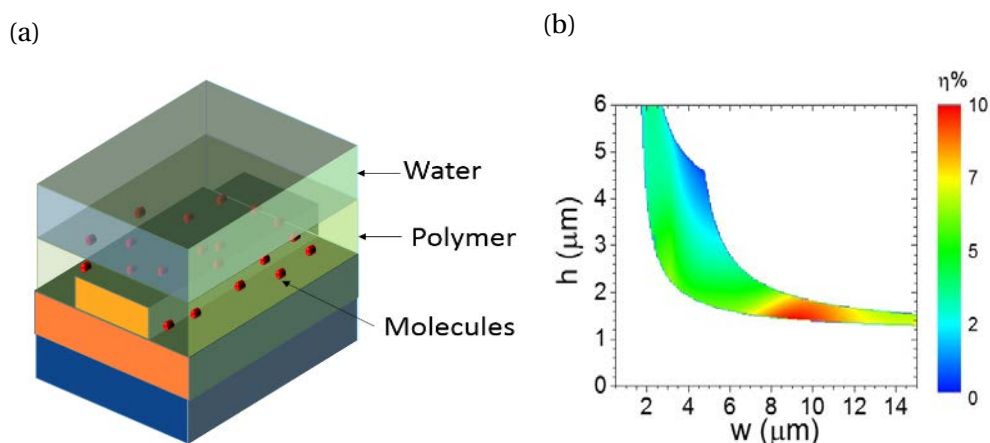


FIGURE 3.38 – (a) Schéma du principe de fonctionnalisation du guide ridge en présentant un polymère non-absorbant dans le MIR comme superstrat pour la détection des polluants dans les milieux aqueux. (b) Évolution de η en fonction des dimensions géométriques d'un guide ridge monomode pour la détection des molécules diffusées dans le PIB à 6.68 μm .

La configuration optimale de guide ridge est celle qui présente une largeur $w=9.0 \mu\text{m}$ et une épaisseur $h=1.5 \mu\text{m}$ ($\eta_{\text{Matlab}}=10 \%$), permettant d'obtenir $\eta_{\text{F}}=8 \%$. Pour ce calcul l'indice de réfraction du superstrat (PIB) égal à 1.5 a été considéré (figure 3.38b).

Ainsi, la concentration minimale détectable du toluène dissous dans l'eau en utilisant la fonctionnalisation avec le PIB est $C_{\text{min-Toluène-PIB}} = 7.10 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-1} = 75 \text{ ppb}$, qui a été calculée en reprenant l'équation 3.41, en supposant que le superstrat est un milieu optiquement non-absorbant et les valeurs suivantes : $\epsilon_{\text{toluène}} = 97.4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $L_{\text{opt}}=1.7 \text{ cm}$, $P_0=1 \text{ mW}$, $\eta=8 \%$ ($w=9.0 \mu\text{m}$, $h=1.5 \mu\text{m}$), $\alpha = 2.5 \text{ dB/cm}$ et les paramètres de performance du photodétecteur Horiba ont été considérés pour l'estimation de $C_{\text{min-Toluène-PIB}}$. L'ensemble des résultats obtenus pour le calcul du seuil de détection des liquides dans le MIR en utilisant un guide ridge et un guide ridge optimisé par fonctionnalisation de surface, est montré dans le tableau 3.5.

Structure	λ (μm)	(w,h) μm	$\eta_{\text{F}} \%$	C_{min} (mol L^{-1})	C_{min} (ppb)
Guide ridge	6.8	(9.0,1.5)	7	6.15×10^{-5}	6700
Guide ridge optimisé (PIB)	6.8	(9.0,1.5)	8	7.10×10^{-7}	75

TABEAU 3.5 – Comparaison du seuil de détection des liquides dissous dans un solvant absorbant et non-absorbant dans le MIR en utilisant un guide ridge et un guide ridge optimisé par fonctionnalisation de surface.

L'optimisation de la structure guidante par fonctionnalisation de surface permet de diminuer le seuil de détection d'environ deux ordres de grandeur (du ppm à quelques dizaines de ppb) pour la détection de polluants dans l'eau, grâce à une distance d'interaction qui est plus importante ($L_{\text{opt}}=1.7 \text{ cm}$).

3.7 Conclusion

En conclusion, nous avons présenté dans ce chapitre, l'étude théorique de la détection des molécules par onde évanescente dans le Moyen Infrarouge pour des substances liquides et gazeuses lorsque la matrice est un milieu optiquement absorbant et non-absorbant. Dans ce contexte, les outils numériques basés sur la méthode de l'indice effectif ont été développés afin de déterminer les dimensions optimales du transducteur (h , w , L_{opt} , R). Ces dimensions considèrent d'une part, la propagation monomodale, et d'une autre part, la maximisation du facteur de champ évanescent et serviront pour calculer la sensibilité du capteur.

Un exemple analytique a été également présenté pour la détection des gaz et des substances dissoutes dans l'eau dans la gamme du MIR en utilisant un transducteur intégré en verres de chalcogénure. Notamment dans le cas des gaz, les seuils de détection théoriques calculés pour le CO_2 à $4.3 \mu\text{m}$, pour le CH_4 à $7.7 \mu\text{m}$ et pour le N_2O à $7.7 \mu\text{m}$ sont de 0.79 ppm, 11.87 ppm et 1.39 ppm, respectivement. En ce qui concerne la détection de polluants dans l'eau, une optimisation de la structure guidante par fonctionnalisation de surface a été proposée en visant la détection de toluène à $6.68 \mu\text{m}$, le seuil de détection calculé est alors abaissé à 75 ppb. Les seuils de détection déterminés sont au moins cent fois inférieurs aux valeurs limites conseillées par les normes internationales de l'environnement. Ce transducteur intégré en verres de chalcogénure peut être envisagé comme un outil de surveillance de l'environnement. La validation expérimentale de la détection de substances liquides dissoutes dans une matrice non-absorbante dans le MIR sera présentée dans le chapitre 4.

Chapitre 4

Caractérisation optique de la plateforme intégrée en verres de chalcogénure dans le MIR

Sommaire

4.1	Introduction	123
4.2	Propagation de la lumière dans les guides ridge en verres de chalcogénure dans le MIR	123
4.3	Étude des pertes optiques de la plateforme intégrée en verres de chalcogénure à 7.7 μm	126
4.4	Test de transduction pour la détection de substances liquides à 7.7 μm .	133
4.5	Conclusion	140

4.1 Introduction

Nous avons présenté dans les chapitres précédents, la fabrication et l'optimisation dimensionnelle des guides de type ridge pour obtenir un transducteur dans le MIR. Ce chapitre a donc pour objectif de caractériser optiquement cette plateforme intégrée en verres de chalcogénure, à partir du nouveau banc de couplage dans le MIR que j'ai mis en place au courant de ma thèse, afin d'étudier les pertes de propagation et de réaliser des tests de détection de substances liquides à $7.7\ \mu\text{m}$, notamment l'acide acétique et l'isopropanol.

4.2 Propagation de la lumière dans les guides ridge en verres de chalcogénure dans le MIR

Cette partie est consacrée à la description du protocole expérimental qui permet de coupler la lumière provenant du QCL à l'entrée du guide d'onde intégré à base de verres de chalcogénure et à l'aide du banc de caractérisation optique décrit dans la section 2.3.2.

La première étape concerne le couplage de la lumière provenant du QCL dans une fibre microstructurée en ChGs. Dans cet objectif, le faisceau émis par le QCL a été d'abord collimaté puis focalisé sur l'entrée de la fibre optique en chalcogénure préalablement clivée. Les deux extrémités de la fibre ont été clivées perpendiculairement par rapport à l'axe de propagation dans une étape précédente. Pour optimiser le couplage et ainsi récupérer une puissance maximale, le signal optique à la sortie de la fibre a été mesuré à l'aide de la thermopile *Ophir 7Z02621*. Pour faciliter ce couplage, la caméra MIR a été placée latéralement pour permettre d'imager le faisceau laser à l'entrée de la fibre, comme illustré sur le schéma de la figure 4.1.

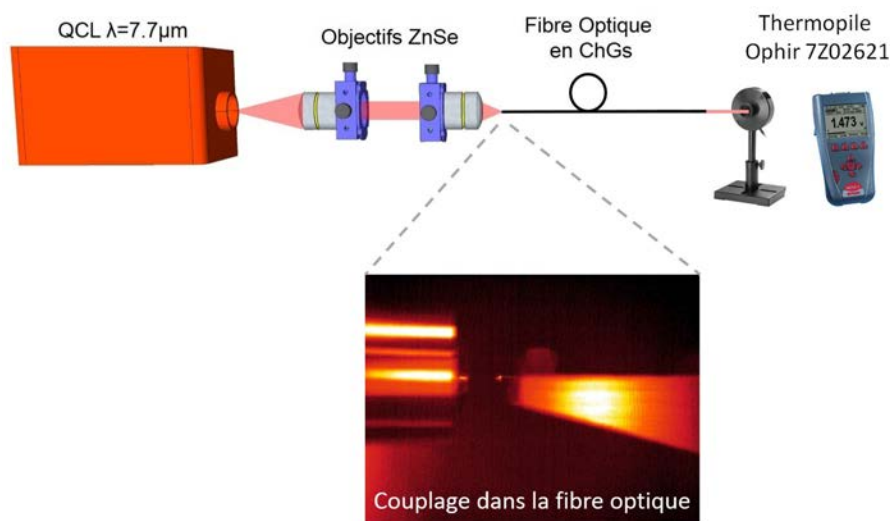


FIGURE 4.1 – Couplage du faisceau émis par le QCL dans une fibre optique microstructurée en verres de chalcogénure.

Par contre, la qualité spatiale du faisceau à la sortie du QCL est très divergente et n'a pas un comportement gaussien. Par ailleurs, les ouvertures numériques des objectifs sont limitées dans le MIR. Donc une grande partie de la puissance du faisceau émise par le QCL n'est pas couplée dans la fibre. Comme indiqué dans le chapitre 2, les conditions d'utilisation du QCL lors de nos caractérisations sont les suivantes : un courant d'excitation égal à $I_{QCL} = 500$ mA et une température égale à $T_{QCL} = 5^{\circ}\text{C}$. Pour ces conditions, une puissance à la sortie du QCL égale à $P_{out} = 25$ mW a été mesurée directement par la thermopile. Après optimisation du couplage de la lumière dans la fibre, une puissance égale à $P_{fib.out} = 500$ μW a été collectée à la sortie de la fibre. Ainsi, les pertes de couplage entre le QCL et la fibre sont de l'ordre de 17 dB.

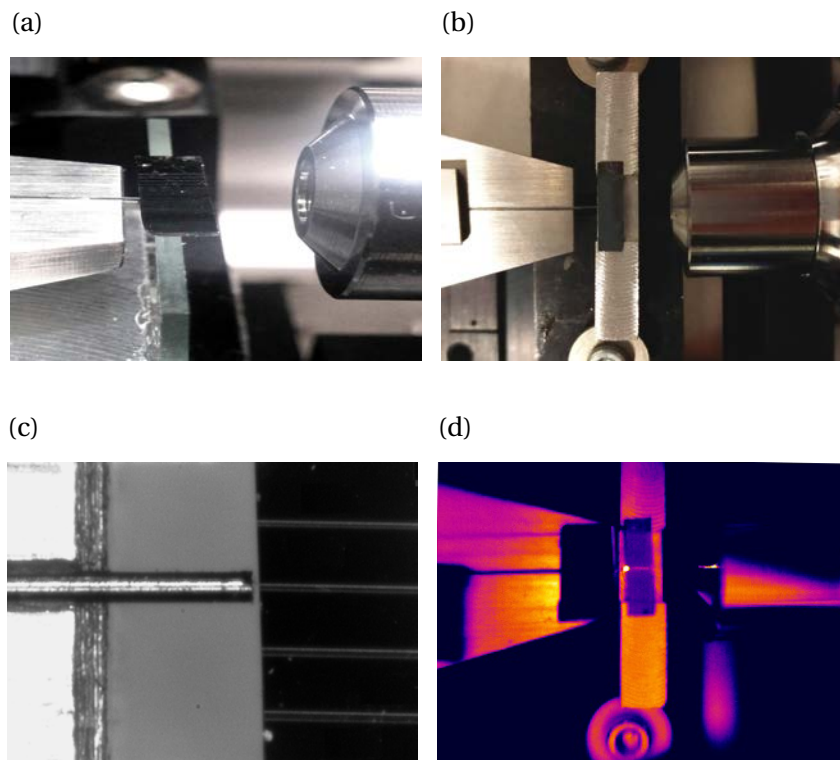


FIGURE 4.2 – Photographies des conditions expérimentales pour le couplage de la lumière entre la fibre optique et la plateforme intégrée à $7.7 \mu\text{m}$: (a) Vue latérale du couplage prise par la caméra visible. (b) Vue de dessus de l'injection prise par la caméra visible. (c) Vue de dessus du couplage fibre optique - guide ridge prise par la caméra visible. (d) Vue de dessus lors de l'injection prise par la caméra MIR.

Le faisceau lumineux propagé à la sortie de la fibre optique est ensuite couplé dans le guide d'onde de type ridge. Dans cet objectif, la fibre a été placée à quelques micromètres devant la face d'entrée du guide ridge à tester, comme illustré sur les images de la figure 4.2. La caméra visible qui est placée au dessus de l'échantillon, a permis la réalisation des ajustements micro-mécaniques en temps réel (figure 4.2b et 4.2c). Sur la figure 4.2d qui affiche une image obtenue par la caméra MIR, nous pouvons observer la diffusion de lumière à l'entrée du guide ridge et la propagation dans le guide ridge par la

diffusion de surface.

En utilisant la configuration expérimentale présentée dans la section 2.3.2 et lors de l'injection de la lumière dans le guide à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$, des franges d'interférences ont été aperçues sur l'image provenant de la caméra MIR (figure 4.3a). Cette figure est due aux interférences entre le faisceau provenant directement de la sortie de la fibre et celui issu des réflexions sur l'échantillon, en suivant le comportement du miroir de Lloyd [200]. Ce cas a été observé, lorsque la fibre est placée légèrement au-dessus de la surface du guide, ce qui permet dans un second temps, de réaliser l'injection dans la couche guidante du guide ridge (figure 4.3b).

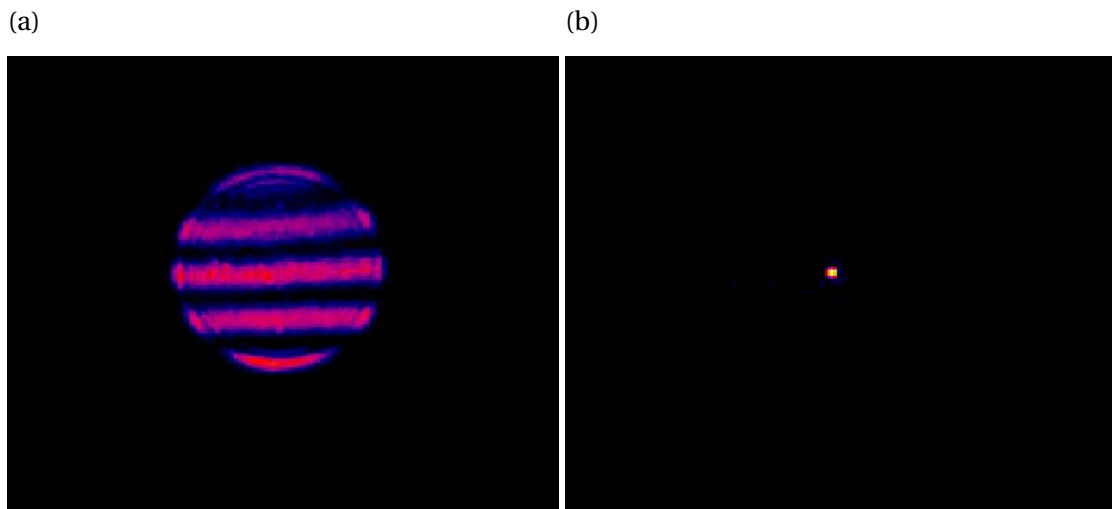


FIGURE 4.3 – Images prises par la caméra MIR lors du couplage dans le guide ridge à $7.7 \mu\text{m}$: (a) Franges d'interférences. (b) Affichage du faisceau propagé à la sortie du guide ridge.

Le faisceau propagé dans un guide ridge monomodal peut être observé sur la figure 4.3b. Le profil d'intensité du mode propagé n'a pas pu être mesuré. En effet, le faible grandissement de l'objectif MIR permet d'obtenir une image du mode propagé s'étalant sur quelques pixels seulement. Dans ce cas, il est difficile d'ajuster les données expérimentales par un profil gaussien.

Par ailleurs, en suivant le protocole décrit précédemment, l'observation de la propagation de la lumière guidée à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$ a été effectuée dans les différentes configurations de guides ridge en verres de chalcogénure fabriqués dans le cadre de cette thèse. La figure 4.4 présente l'image du mode propagé dans un guide en spirale, dans un guide "S" et dans une jonction 'Y'.

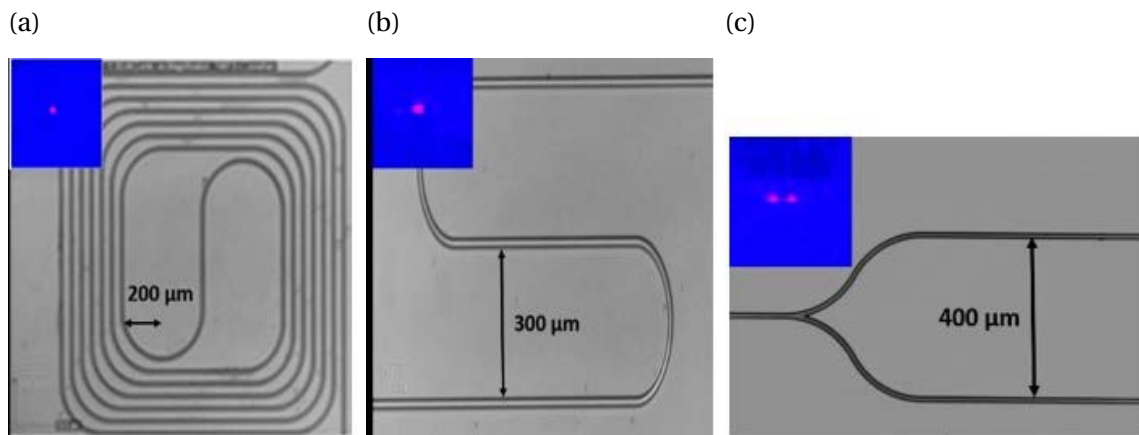


FIGURE 4.4 – Affichage du mode propagé à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$ dans les guides d'onde en verres de chalcogénure en configuration (a) spirale, (b) guide "S" et (c) jonction "Y".

Les inserts de la figure 4.4 représentent les images sur la caméra MIR des modes propagés dans ces différentes structures. Les longueurs de propagation pour le guide spirale (figure 4.4a) et le guide "S" (figure 4.4b) sont égales à 22.45 et 19.50 mm, respectivement. Quant à la jonction "Y" (figure 4.4c), on peut constater qu'elle a bien fait office de diviseur 50/50, puisque le faisceau monomodal à l'entrée a été divisé en deux faisceaux de sortie d'intensités comparables.

Grâce à la propagation dans les différentes configurations de guides ridge, il a été possible de valider expérimentalement la conception d'une plateforme monomodale à 7.7 μm , décrite dans le chapitre 3. Dans ce qui suit, nous présentons la caractérisation des pertes de propagation dans le MIR de la plateforme intégrée en verres de chalcogénure.

4.3 Étude des pertes optiques de la plateforme intégrée en verres de chalcogénure à 7.7 μm

La valeur des pertes optiques est un paramètre important pour évaluer la performance des dispositifs en optique guidée, notamment dans les applications capteurs dont la sensibilité et le seuil de détection sont directement associés à ce paramètre, comme il a été présenté dans le chapitre 3. Physiquement, les pertes de propagation représentent l'atténuation du flux lumineux injecté en fonction de la distance, notée L , parcourue dans le guide d'onde. Dans cette section, nous présentons l'évaluation expérimentale et l'étude des pertes de propagation à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$.

La première étape pour l'évaluation expérimentale des pertes de propagation, concerne la quantification de la puissance optique à la sortie du guide lors du couplage de la lumière à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$. La puissance optique a été alors mesurée par la caméra MIR en utilisant la méthodologie décrite dans la section 2.3.2 montrant sa réponse linéaire.

Un premier test a permis d'évaluer la répétabilité du couplage de la lumière à l'entrée

des guides de type ridge à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$. La puissance optique a été sondée lorsque la valeur de puissance à la sortie du QCL est restée constante. Cette expérience a été réalisée en appliquant, dans un premier test, un courant égal à $I_{\text{QCL}} = 390 \text{ mA}$ et à une température $T_{\text{QCL}} = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ correspondant à une puissance égale à 6 mW (figure 4.5a) et dans un second temps, un courant égal à $I_{\text{QCL}} = 430 \text{ mA}$ et une température $T_{\text{QCL}} = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ correspondant à une puissance égale à 15 mW (figure 4.5b). L'injection a été réalisée dans un guide ridge monomode, qui présente une largeur de couche guidante égale à $w = 10 \mu\text{m}$ et une épaisseur égale à $h = 1.7 \mu\text{m}$. Après d'avoir désaligné tous les éléments du banc du couplage, ce test consiste à refaire l'alignement entre la fibre, le guide testé, l'objectif et la caméra afin de recueillir un maximum de lumière à la sortie du guide.

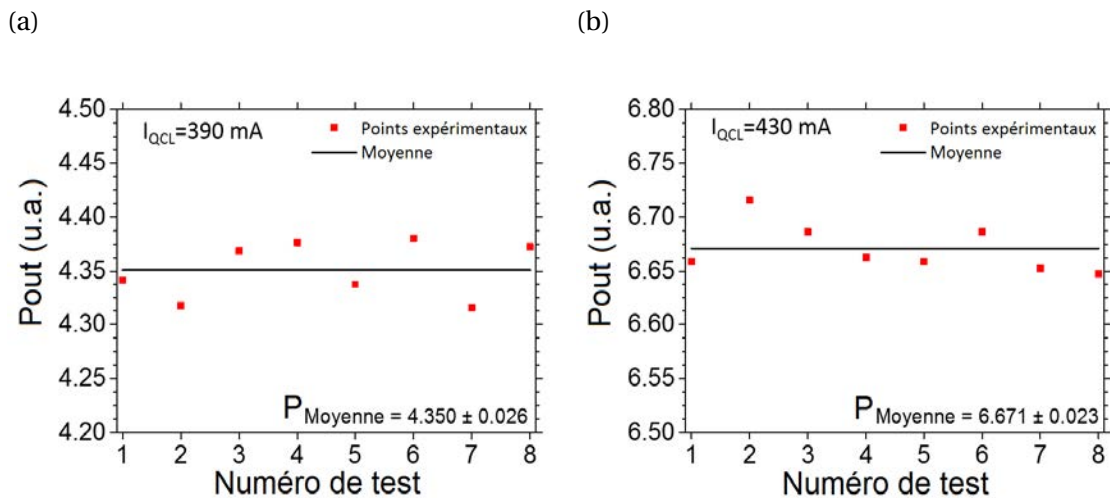


FIGURE 4.5 – Test de répétabilité du couplage de la lumière à l'entrée du guide intégré à $7.7 \mu\text{m}$ avec une puissance à la sortie du QCL égale à : (a) $P_{\text{QCL}} = 6 \text{ mW}$ et (b) $P_{\text{QCL}} = 15 \text{ mW}$.

D'après les résultats de la figure 4.5, une bonne répétabilité de la mesure de P_{out} a été observée lors d'une injection à $7.7 \mu\text{m}$. Une incertitude d'environ 0.025 u.a. a été estimée pour les deux cas, ce qui représente une valeur inférieure à 1% de la puissance mesurée. Ces valeurs d'incertitude ont donc permis de valider la répétabilité du couplage dans les guides ridge.

Par ailleurs, la méthode de "Cut-Back" est fréquemment utilisée pour la caractérisation des pertes de propagation optique dans les guides d'onde. Cette méthode consiste à mesurer la puissance optique à la sortie du guide pour différentes longueurs de propagation, permettant de tracer la puissance transmise en fonction de la longueur du guide d'onde. En utilisant une échelle logarithmique sur l'axe des ordonnées et en ajustant la courbe expérimentale par la loi de Beer-Lambert, il est possible de déterminer la valeur des pertes linéiques de propagation correspondant à la pente de la droite obtenue après l'ajustement.

Au sein du laboratoire Foton, le clivage des échantillons est réalisé manuellement à l'aide d'une pointe diamant, ce qui élève la difficulté pour obtenir des résultats repro-

ductibles car les conditions d'injection et donc les pertes de couplage sont différentes pour chacun des clivages. Dans l'objectif d'utiliser le même principe que la méthode de "Cut-Back", nous avons remplacé la procédure de clivages successifs de l'échantillon par l'utilisation des guides "S" (figure 4.4b), permettant ainsi d'obtenir des guides ridge de différentes longueurs en une seule clive.

La mesure de la puissance optique transmise en fonction de la longueur des guides ridge monomodes à $7.7 \mu\text{m}$ a alors été effectuée. Les longueurs des guides "S" utilisés pour la mesure sont égales à 1.95 cm, 2.2 cm, 2.45 cm, 2.7 cm, 3.2 cm et 3.7 cm, présentant le même nombre de courbures de $150 \mu\text{m}$ de rayon, comme montré sur la figure 4.4b. Dans la section 3.5.1, il a été démontré que les pertes par courbure peuvent être négligées pour des rayons supérieurs à $120 \mu\text{m}$. L'évaluation des pertes de propagation a été réalisée pour trois largeurs différentes de couche guidante : $w=10 \mu\text{m}$, $w=12 \mu\text{m}$ et $w=14 \mu\text{m}$. L'épaisseur de la couche guidante est égale à $1.7 \mu\text{m}$. La reproductibilité du test pour chaque longueur du guide a été assurée en mesurant trois fois la puissance à la sortie du guide après désalignement. Les résultats sont montrés sur la figure 4.6.

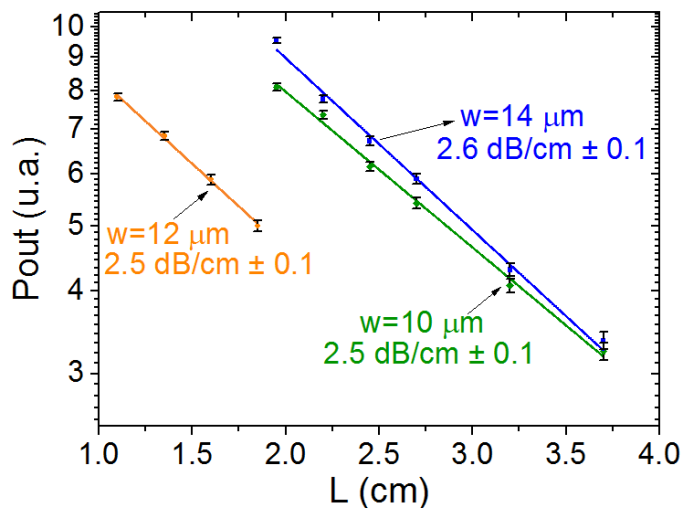


FIGURE 4.6 – Évolution de la puissance de sortie P_{out} mesurée en fonction de la longueur L des guides ridge en ChGs pour trois largeurs différentes à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$.

Les pentes des droites affichées sur la figure 4.6, représentent les pertes de propagation (α_{prop}) dans les guides ridge en verres de chalcogénure. Ainsi, les valeurs mesurées sont égales à $\alpha_{prop}=2.6 \pm 0.1 \text{ dB/cm}$ pour les guides de largeur égales à $14 \mu\text{m}$, et $\alpha_{prop}=2.5 \pm 0.1 \text{ dB/cm}$ pour les guides de $10 \mu\text{m}$ et $12 \mu\text{m}$ de largeur, respectivement. Les pertes mesurées sur l'ensemble des guides sont du même ordre de grandeur du fait de leur propagation monomodale et d'une répartition du champ propagé similaire.

Les valeurs des pertes de propagation mesurées pour les guides S en verres de chalcogénure, sont donc acceptables pour des dispositifs en optique intégrée, qui présentent typiquement des dimensions de l'ordre du cm. Ces valeurs sont aussi comparables avec celles qui sont rapportées pour des dispositifs fabriqués en germanium dans la gamme

spectrale 4.6 μm - 5.8 μm [156–158] et en silicium dans la gamme comprise entre 4.2 μm et 7.4 μm [152, 154, 159] (cf. tableau 1.2 du chapitre 1). Néanmoins, cette valeur $\alpha_{\text{prop}}=2.5$ dB/cm peut sembler une valeur légèrement élevée pour les plateformes en ChGs, puisque des travaux qui ont démontré des dispositifs intégrés avec des pertes de propagation inférieures à 1 dB/cm pour des longueurs d'onde variant de 3.0 à 8.4 μm [164–166, 168].

Les pertes de propagation mesurées représentent la combinaison des pertes intrinsèques au matériau et celles liées au procédé technologique. Les pertes optiques de façon générale peuvent être dues à trois contributions qui sont les pertes de diffusion de volume notées α_{Volume} , les pertes d'absorption notées $\alpha_{\text{Absorption}}$ et les pertes de diffusion surfacique notées α_{Surface} . Nous rappelons que, dans le chapitre 3, les pertes radiatives vers le substrat ont été évitées en calculant une épaisseur de la couche de confinement égale à 5 μm . L'expression des pertes totales de propagation est alors définie par :

$$\alpha_{\text{prop}} = \alpha_{\text{Volume}} + \alpha_{\text{Surface}} + \alpha_{\text{Absorption}} \quad (4.1)$$

Les pertes en volume α_{Volume} sont dues aux imperfections du matériau constituant le guide d'onde, telles que des impuretés ou une porosité des couches. Dans notre cas, les pertes de volume peuvent être négligées car les matériaux avec lesquels les guides sont fabriqués sont denses et présentent peu de défauts en volume [188, 199]. Par ailleurs, le coefficient d'absorption des couches de chalcogénure est négligeable dans le MIR, comme il a été présenté dans la section 2.2.1.6.

Quant aux pertes par diffusion de surface α_{Surface} , elles sont principalement induites par la rugosité de la surface des guides, issue de la fabrication du matériau lors du dépôt et de la réalisation technologique des guides. La valeur de α_{Surface} peut être estimée en utilisant la méthode de Tien [255], qui considère essentiellement la rugosité aux interfaces de la couche guidante - superstrat et de la couche guidante - couche de confinement. L'expression pour calculer α_{Diff} est définie par :

$$\alpha_{\text{Surface}} = K^2 \left(\frac{1}{2} \frac{\cos^3(\theta)}{\sin(\theta)} \right) \left(h + \frac{1}{\sqrt{\beta^2 - (k n_{\text{sup}})^2}} - \frac{1}{\sqrt{\beta^2 - (k n_c)^2}} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

avec h l'épaisseur de la couche guidante, β la constante de propagation, k le module du vecteur d'onde, n_{sup} et n_c les indices de réfraction du superstrat et de la couche guidante, respectivement, θ l'angle incident du rayon lumineux et K le coefficient dépendant des rugosités, qui peut être exprimé sous la forme :

$$K = \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{\sigma_{10}^2 + \sigma_{12}^2} \quad (4.3)$$

avec les rugosités aux interfaces superstrat-couche guidante (σ_{10}) et couche guidante - couche de confinement (σ_{12}).

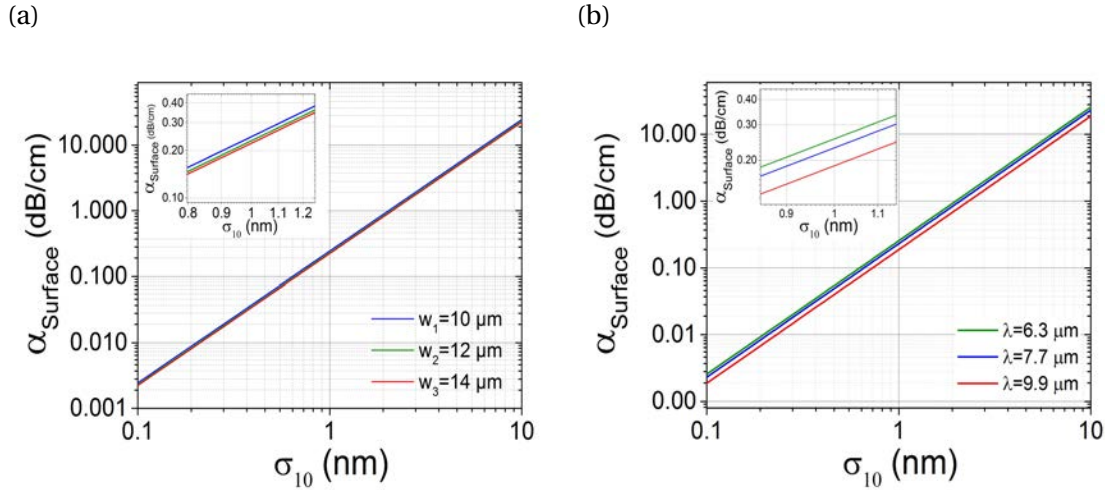


FIGURE 4.7 – Évolution des pertes par diffusion de surface en fonction de la rugosité de surface des guides (a) pour différentes largeurs de guide à $7.7 \mu\text{m}$ et (b) pour différentes longueurs d’onde avec un guide de largeur égale à $12 \mu\text{m}$.

Nous présentons sur la figure 4.7a, l’évolution des pertes de diffusion surfacique α_{Surface} en fonction de la rugosité aux interfaces pour différentes largeurs de guide à $7.7 \mu\text{m}$. Pour ce calcul nous considérons que $\sigma_{10} = \sigma_{12}$. Quant aux indices de réfraction, les valeurs utilisées sont celles présentées au cours du chapitre 3 ($n_{\text{sup}} = 1.0$ et $n_{\text{c}} = 2.77$).

D’après la section 2.2.1.4 de ce manuscrit de thèse, l’image obtenue par Microscopie à Force Atomique (AFM) [186, 256] montre une rugosité d’environ de 1 nm qui correspond à des pertes de diffusion de surface de l’ordre de 0.2 dB/cm quelle que soit la largeur de guide selon la figure 4.7a. De plus, la figure 4.7b représente l’évolution des pertes de diffusion surfacique α_{Surface} en fonction de la rugosité aux interfaces pour différentes longueurs d’onde avec une largeur du guide égale à $12 \mu\text{m}$. Nous constatons que quelle que soit la longueur d’onde utilisée les pertes de diffusion de surface sont du même ordre de grandeur pour une rugosité donnée.

Par ailleurs, comme nous l’avons dit précédemment, les pertes par absorption du matériau $\alpha_{\text{Absorption}}$ sont négligeables (voir figure 2.9 du chapitre 2). Par contre, dans notre cas, nous supposons qu’il existe des pertes par absorption dues à la présence d’une couche de fluoro-polymère qui s’est déposée lors de la gravure sèche des couches de chalcogénure sous CHF_3 . Cet effet indésirable a été rapporté dans plusieurs travaux de fabrication des dispositifs en optique intégrée [257, 258] [259]. En effet, le fluoro-polymère présente une bande d’absorption autour de $8 \mu\text{m}$ (figure 4.8a). La composition précise de ce fluoro-polymère n’a pas été étudiée dans ces études mais il comporte une liaison d’élongation C-F dont l’absorption caractéristique se situe entre 1400 et 1000 cm^{-1} (entre 7.2 et $10.0 \mu\text{m}$). Une étude théorique pour estimer les pertes d’absorption apportées par le fluoro-polymère a alors été menée à partir de la figure 4.8.

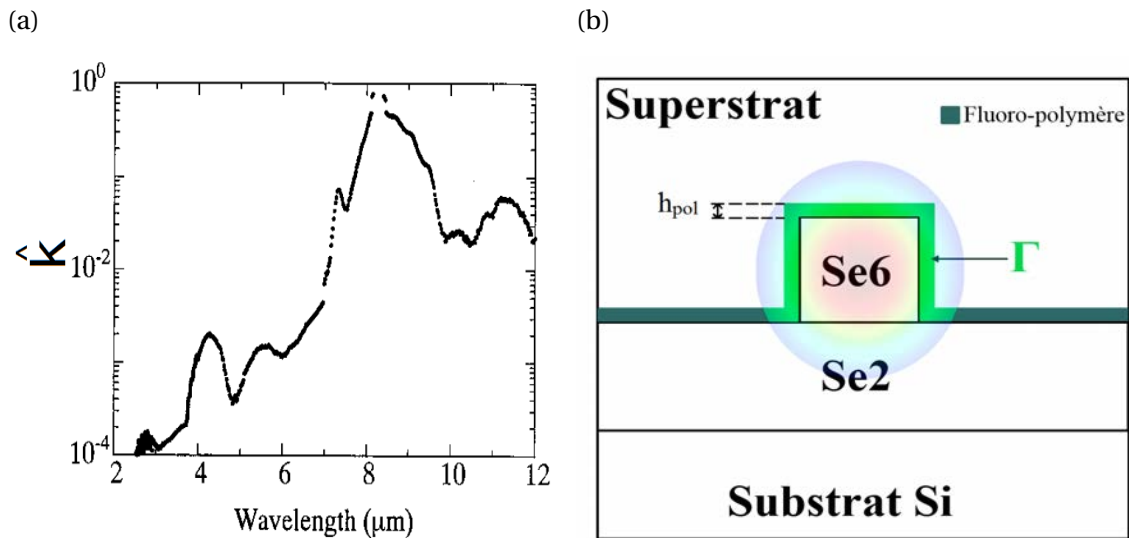


FIGURE 4.8 – (a) Évolution du coefficient imaginaire de l'indice de réfraction complexe du fluoro-polymère en fonction de la longueur d'onde [260]. (b) Représentation schématique de la partie du facteur de champ évanescents dans la couche de fluoro-polymère.

Le coefficient d'absorption du fluoro-polymère noté $\alpha_{\text{polymère}}$ à 7.7 μm a été obtenu à partir du coefficient imaginaire \hat{k} de l'indice de réfraction complexe ($\hat{n} = n - j\hat{k}$) [260], selon l'expression suivante [261] :

$$\alpha_{\text{polymère}} = \frac{4\pi\hat{k}}{\lambda} \quad (4.4)$$

D'après les résultats de la figure 4.8a, la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe du fluoro-polymère est égale à $\hat{k} = 0.2$. En utilisant l'expression 4.4, le coefficient d'absorption obtenu à 7.7 μm est égal à $\alpha_{\text{polymère}} = 3264 \text{ cm}^{-1}$. Les pertes d'absorption sont ensuite calculées selon l'expression :

$$\alpha_{\text{Absorption}} = \Gamma\alpha_{\text{polymère}} \quad (4.5)$$

$\Gamma_{\text{polymère}}$ représente le taux de recouvrement du champ propagé en contact avec la couche de fluoro-polymère, comme schématisé sur la figure 4.8b. La valeur de Γ a été calculée sur *Fimmwave* pour différentes épaisseurs de la couche du fluoro-polymère notées h_{pol} , les résultats sont regroupés dans le tableau 4.1 et l'évolution des pertes par absorption $\alpha_{\text{Absorption}}$ à 7.7 μm en fonction de l'épaisseur h_{pol} de la couche du fluoro-polymère, est présentée sur la figure 4.9.

h_{pol} (nm)	Γ (%)	α_{polymere} (cm^{-1})	α_{polymere} (dB/cm)
0	0	0	0
1	4.96×10^{-3}	0.16	0.72
2	9.86×10^{-3}	0.32	1.39
3	1.29×10^{-2}	0.42	1.98
4	2.05×10^{-2}	0.67	2.93
5	2.52×10^{-2}	0.82	3.56
10	4.93×10^{-2}	1.61	6.99
15	6.80×10^{-2}	2.22	9.62
20	8.97×10^{-2}	2.93	12.72

TABEAU 4.1 – Pertes d'absorption α_{polymere} en fonction de l'épaisseur h_{pol} de la couche de fluoro-polymère à $7.7 \mu\text{m}$.

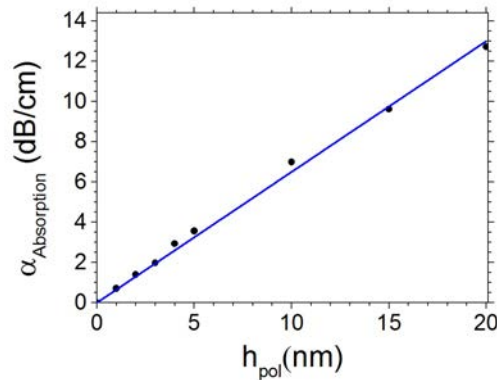


FIGURE 4.9 – Évolution des pertes par absorption à $7.7 \mu\text{m}$ en fonction de l'épaisseur de la couche du fluoro-polymère.

D'après ces résultats, nous pouvons constater que pour la présence d'une couche de fluoro-polymère de faible épaisseur (quelques nm), la valeur de pertes par absorption est assez élevée. Notamment, une couche d'épaisseur comprise entre 3 nm et 4 nm, pourrait occasionner la totalité des pertes de propagation mesurées auparavant égales à $\alpha_{\text{prop}} = 2.5$ dB/cm.

Les valeurs de Γ et de h_{pol} sont tout à fait réalistes par rapport au dimensionnement géométrique des guides testés qui présentent une profondeur de pénétration du champ évanescent dans le superstrat de l'ordre de 550 nm et un facteur de champ évanescent de l'ordre de 6 %. Cette étude est comparable à celle réalisée par Ma et al. [164], qui ont montré un très bon accord qualitatif et quantitatif entre les pertes mesurées et les bandes d'absorption du fluoropolymère sur une large gamme spectrale comprise entre $6.0 \mu\text{m}$ et $7.5 \mu\text{m}$.

Ainsi, nous pouvons supposer que la contribution importante des pertes mesurées sur nos guides est due à la présence de cette couche de fluoro-polymère et que les pertes intrinsèques des guides soient plus faibles. En effet, des pertes ont été rapportées sur des

guides en ChGs réalisés par photo-induction et par la technique de "lift-off" égales à 0.5 dB/cm et 0.7 dB/cm à 8.4 μm et 5.2 μm , respectivement [166, 168]. Pour les guides gravés sous CHF_3 , des pertes ont été mesurées à 3.0 μm et 4.8 μm , gamme de longueur d'onde pour laquelle l'absorption du fluoro-polymère est faible et sont égales à 0.5 dB/cm et 0.33 dB/cm, respectivement [164, 165]. Des mêmes études, dès que les mesures ont été faites dans la bande d'absorption du fluoro-polymère, les pertes mesurées sur les mêmes guides gravés augmentaient et étaient égales à 1.2 dB/cm à 7.5 μm .

Ainsi, pour confirmer la présence de la couche de fluoro-polymère sur nos guides, nous envisageons de caractériser les pertes de propagation à une longueur d'onde à laquelle ce matériau ne présente pas une absorption importante, par exemple à 6.3 μm , où le coefficient imaginaire de l'indice de réfraction est environ deux ordres de grandeur inférieurs à celui à 7.7 μm (figure 4.8a) [258]. Puisque les pertes de diffusion de surface sont environ égales à 0.2 dB/cm quelle que soit la longueur d'onde utilisée comme illustré sur la figure 4.7b, la seule contribution aux pertes serait toujours due à l'absorption associée à la présence de la couche du fluoropolymère. Pour diminuer les pertes à 7.7 μm , une autre alternative sera de graver les guides fabriqués en utilisant un gaz chloré et ensuite de mesurer les pertes optiques sur les guides ainsi obtenus à 7.7 μm pour confirmer cette hypothèse.

4.4 Test de transduction pour la détection de substances liquides à 7.7 μm

Les premiers tests de transduction ont été faits en présence de l'eau comme superstrat. Pour cela une goutte d'eau a été déposée à l'aide d'une microsiringue sur la surface d'un guide de longueur égale à 4 mm présenté sur la figure 4.10. Aucune propagation à la sortie du guide n'a pu être détectée à l'aide de la caméra du fait de la forte absorption de l'eau à 7.7 μm , comme indiqué dans le chapitre 3. C'est pourquoi une matrice liquide non-absorbante est nécessaire pour les test de détection en phase liquide. Ainsi, le cyclohexane dont le spectre d'absorption est représenté sur la figure 4.11a, possède une transmittance élevée à 7.7 μm . Le cyclohexane nous servira alors de solvant.

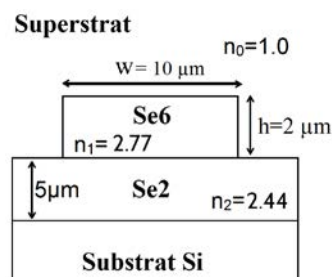
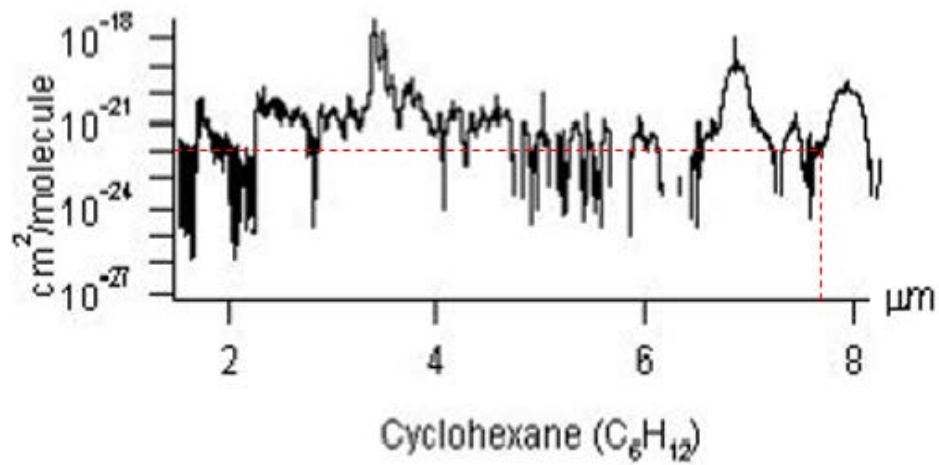
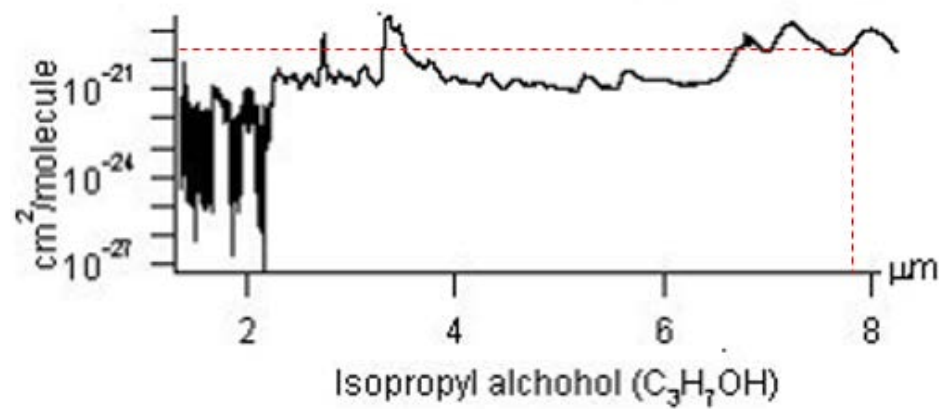


FIGURE 4.10 – Représentation schématique du guide ridge utilisé pour la mesure de détection.

(a)



(b)



(c)

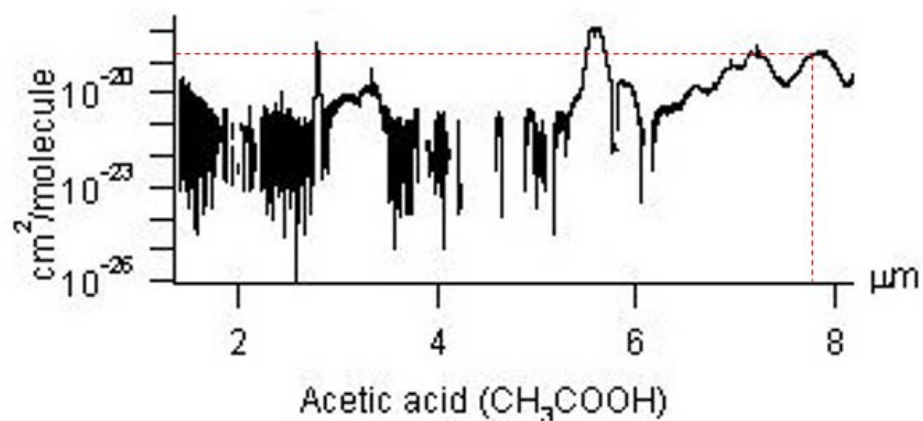


FIGURE 4.11 – Évolution de la section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde du (a) cyclohexane, (b) de l'isopropanol et (c) de l'acide acétique [230].

Des tests de transduction optique ont été menés pour la détection de l'isopropanol et l'acide acétique, grâce au recouvrement des raies d'absorption de ces substances avec l'émission du QCL à $7.7\ \mu\text{m}$, comme ceci est présenté sur les figures 4.11b et 4.11c, respectivement. La détection de substances par spectroscopie s'effectue grâce à la mesure de l'atténuation de la puissance transmise (P_{out}) en fonction de la concentration des substances (C), suivant la loi de Beer-Lambert et à une longueur d'onde donnée.

À partir de la section efficace d'absorption obtenue de la base de données PNNL [230], les coefficients d'absorption ont été calculés comme indiqué dans le préambule du chapitre 3. Ainsi, les valeurs obtenues pour l'acide acétique et pour l'isopropanol à $7.7\ \mu\text{m}$ sont égales à $3159\ \text{cm}^{-1}$ et à $787\ \text{cm}^{-1}$ respectivement. Le cyclohexane, choisi comme solvant (matrice faiblement absorbante), présente une absorption assez faible à cette longueur d'onde par rapport aux substances cibles et son coefficient d'absorption est égal à $0.72\ \text{cm}^{-1}$. Cependant, les coefficients d'absorption calculés présentent une incertitude importante à cause de la faible résolution des images originales (figure 4.11).

Afin de confirmer les valeurs des coefficients d'absorption calculées, une mesure de la transmittance des substances à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été effectuée. Les résultats obtenus confirment la position spectrale des raies d'absorption, toutefois un effet de saturation a empêché d'obtenir les coefficients d'absorption. Dans ce cas, la longueur de la cellule contenant la substance est trop importante ($500\ \mu\text{m}$ environ) pour cette expérience, occasionnant ainsi une extinction totale du signal.

Par ailleurs, le cyclohexane ($\geq 99.7\ \%$) et l'isopropanol ($\geq 98.8\%$) sont fournis par Sigma-Aldrich, alors que l'acide acétique ($\geq 99\ \%$) est fourni par Carlo Erba Reagents. Aucune purification supplémentaire n'a été effectuée. Pour les tests de détection, les solutions d'acide acétique ou d'isopropanol dissous dans le cyclohexane ont été préparées en pourcentage volumique.

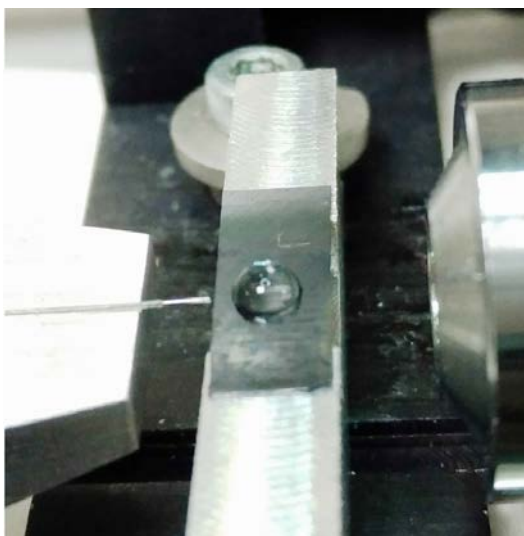


FIGURE 4.12 – Photographie lors du dépôt d'une micro-goutte de solution sur l'échantillon.

Pour évaluer la performance de la plateforme intégrée pour des applications capteur, une goutte de 2 μL de solution a été déposée sur la surface de la plateforme intégrée après l'injection de lumière dans un guide ridge (figure 4.12). Les dimensions du guide ridge monomode servant de transducteur sont les suivantes : une largeur égale à $w=10\ \mu\text{m}$, une épaisseur égale à $h=2\ \mu\text{m}$ et une longueur du guide $L=4\ \text{mm}$. Ces dimensions permettent d'obtenir un facteur optimisé $\eta=7\ \%$.

La surface de recouvrement de la solution déposée sur l'échantillon a été contrôlée à l'aide d'une micro-pipette. Ainsi, une longueur d'interaction efficace égale à 3 mm a été obtenue.

La transparence optique du cyclohexane à $7.7\ \mu\text{m}$ a été évaluée lors d'un test initial. Les résultats montrés sur la figure 4.13, représentent le dépôt d'une goutte de 2 μL de cyclohexane ($\geq 99.7\ \%$) sur un guide ridge à $t=0\ \text{s}$. La faible absorption a provoqué une atténuation de puissance optique transmise égale à $P_{\text{out}}=0.984 \pm 7 \times 10^{-3}\ \text{u.a.}$ à $t=3\ \text{s}$. Ensuite, lorsque le cyclohexane s'est complètement évaporé ($t=20\ \text{s}$), la puissance optique récupère la valeur initiale $P_{\text{out}}=1.0\ \text{u.a.}$

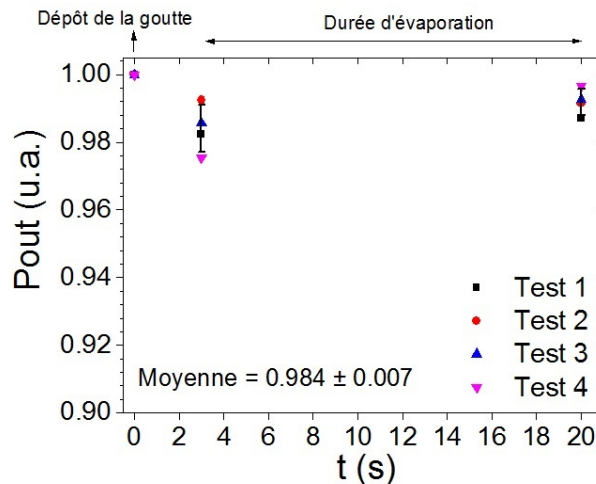


FIGURE 4.13 – Test de répétabilité : évolution de la puissance mesurée à la sortie du capteur intégré en fonction du temps lors du dépôt d'une goutte de cyclohexane pur à la surface du guide.

La transparence élevée du cyclohexane à $7.7\ \mu\text{m}$ a été donc démontrée d'après les résultats de la figure 4.13, permettant ainsi d'utiliser cette substance comme solvant des solutions qui seront détectées dans les tests de transduction suivants.

Un test de réversibilité de la mesure a été ensuite réalisé. La puissance transmise du capteur intégré (P_{out}) a été mesurée en fonction du temps (t), alors qu'une goutte de 2 μL de solution d'isopropanol dissous dans le cyclohexane pour obtenir une concentration volumique égale à 2 %v/v était déposée sur un guide ridge toutes les 50 s. Cette procédure a été exécutée plusieurs fois de façon continue (figure 4.14).

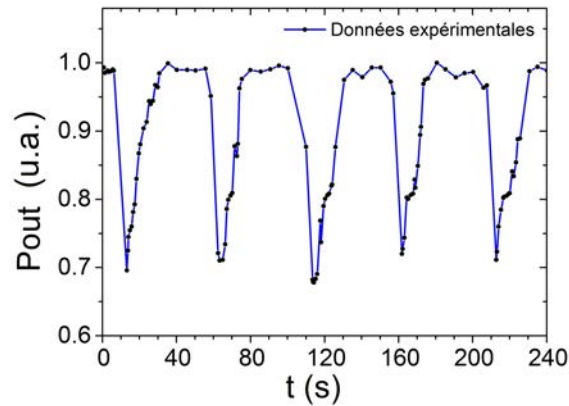


FIGURE 4.14 – Test de réversibilité pour la détection de solution d’isopropanol dissous dans le cyclohexane pour obtenir une concentration volumique égale à 2 %v/v à $7.7 \mu\text{m}$.

On observe sur les résultats de la figure 4.14, que l’absorption de la solution a provoqué une diminution instantanée de la puissance de sortie lorsque la goutte a été déposée. Puis, on constate que pendant les 20 s suivantes, l’évaporation de la solution a permis une reprise progressive de la valeur initiale de la puissance optique transmise, démontrant ainsi la réversibilité de la mesure. Ceci a permis alors de valider le procédé pour la détection des substances liquides à $7.7 \mu\text{m}$ en utilisant le capteur optique intégré. En outre, à partir de la mesure de la réponse du capteur en fonction du temps, il a été possible de déterminer que pour la détection d’une substance liquide, la mesure de puissance doit être effectuée rigoureusement 10 s après que la micro-goutte ait été déposée sur le guide ridge, afin d’assurer l’enregistrement de l’atténuation maximale pour la concentration effective d’isopropanol dilué dans le cyclohexane, dont l’évaporation commence au bout de 10 s.

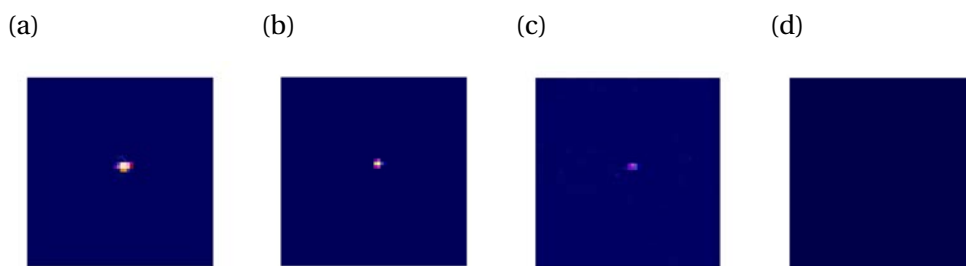


FIGURE 4.15 – Images prises par la caméra MIR du mode propagé lors de la détection de l’isopropanol pour différentes concentrations : (a) $C=0 \text{ \%v/v}$. (b) $C=4 \text{ \%v/v}$. (c) $C=10 \text{ \%v/v}$. (d) $C=20 \text{ \%v/v}$.

Ainsi, la réponse du capteur optique intégré a été évaluée en fonction des différentes concentrations d’isopropanol et d’acide acétique à $7.7 \mu\text{m}$. Comme il a été indiqué auparavant, la mesure a été prise 10 s après le dépôt de la solution. Dans cet objectif, des gouttes de $2 \mu\text{L}$ d’isopropanol dissous dans le cyclohexane ont été déposées sur la surface du guide ridge (avec une distance efficace d’interaction de 3 mm), pour une gamme de

concentration volumique comprise entre 0 et 20 %v/v. La figure 4.15 montre que l'intensité des faisceaux propagés diminue lorsque la concentration de l'isopropanol augmente. Notamment dans le cas de $C=20$ %v/v, l'intensité du faisceau est nulle puisque la solution l'a totalement absorbée.

En utilisant la même méthodologie, des solutions d'acide acétique dissous dans le cyclohexane ont été détectées pour différentes concentrations entre 0 et 2 %v/v. Quatre séries de mesure pour chaque concentration ont été réalisées. Les résultats de l'évolution de la puissance transmise en fonction des concentrations d'isopropanol et d'acide acétique sont tracés sur les figures 4.16a et 4.16b, respectivement.

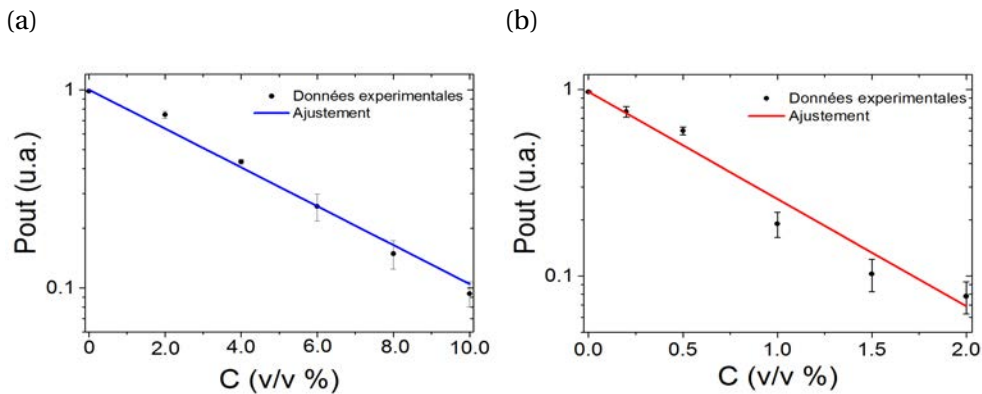


FIGURE 4.16 – Réponse du capteur optique intégré en fonction des différentes concentrations de (a) l'isopropanol et (b) l'acide acétique en pourcentage volumique à 7.7 μm.

Pour comparer les réponses du transducteur optique intégré pour les détection d'isopropanol et d'acide acétique à 7.7 μm (figures 4.16a et 4.16b), une conversion de la concentration volumique (%v/v) en concentration molaire (mol/L) doit être effectuée. Ce calcul tient en compte de la masse volumique et de la masse molaire des substances. Les valeurs considérées sont : $\rho_{\text{acide acétique}}=1050$ g/L, $M_{\text{acide acétique}}=60.05$ g/mol, $\rho_{\text{isopropanol}}=786$ g/L, $M_{\text{isopropanol}}=60.10$ g/mol. L'évolution de la puissance transmise en fonction des concentrations molaires de l'isopropanol et de l'acide acétique est représentée sur la figure 4.17.

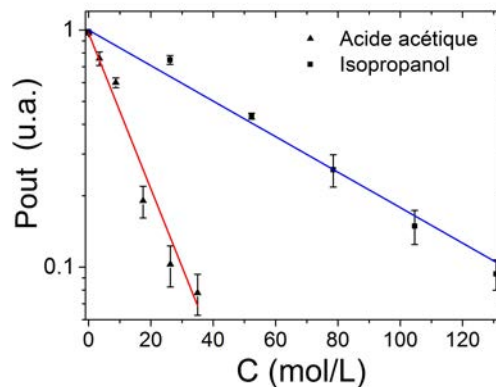


FIGURE 4.17 – Évolution de la réponse du capteur optique intégré en fonction des concentrations de l'isopropanol et l'acide acétique en mol/L à 7.7 μm.

Comme il a été décrit précédemment, la puissance optique transmise diminue lors de l'augmentation de la concentration de la solution cible. Les données expérimentales ont été ajustées à un modèle de décroissance exponentielle selon la loi de Beer-Lambert. Les pentes des lignes droites affichées sur la figure 4.17 représentent la sensibilité de la mesure notée $S = (\Delta P_{out} / \Delta C)$. Pour les détections de l'isopropanol et de l'acide acétique, les valeurs de sensibilité sont $S_{isopropanol} = 0.070 \pm 6 \times 10^{-3}$ u.a./ (mol/L) et $S_{acide\ acétique} = 0.017 \pm 1 \times 10^{-3}$ u.a./ (mol/L), respectivement. Ces résultats expérimentaux montrés sur la figure 4.17, prennent en considération les incertitudes associées à la valeur de la concentration C et de la distance d'interaction L . Il est difficile de comparer les sensibilités des substances détectées à partir des valeurs des sections efficaces d'absorption du fait de l'incertitude associée (figure 4.11b). Enfin, l'ensemble de ces résultats a permis de démontrer expérimentalement la détection de substances liquides absorbantes à $7.7 \mu\text{m}$.

La limite de détection obtenue pour l'acide acétique est inférieure à celle de l'isopropanol, 0.2 %v/v et 2.0 %v/v, respectivement. Ces valeurs sont comparables aux limites de détection rapportées pour des substances liquides ou des gaz dans le MIR, en utilisant des transducteurs intégrés [7, 9, 30, 145, 158, 169] (tableau 4.2).

λ (μm)	Molécule	Transducteur	Lim. de détection	Réf.
2.7 - 2.81	Glucose	Guide piédestal en SiN_x	9.7×10^{-2} %v/v	[7]
3.25 - 3.45	Bromohexane, isopropanol, toluène	Guide slot en Si	5×10^{-4} v/v%	[262]
3.3	Toluène	Guide piédestal en SiN_x	0.2 v/v%	[169]
3.3	Méthane	Guide spirale en GeSbS	2.5 v/v%	[9]
5.2	Éthanol	Microrésonateur en As_2S_3	1×10^{-3} %v/v	[97]
5.8	Cocaïne	Guide ridge en Ge	1×10^{-2} %v/v	[158]
5.8	Acetone	Guide plan en MCT	10 %v/v	[145]
9.1	Perchlorate d'ammonium	Guide plan en GaAs	0.34 %v/v	[30]

TABLEAU 4.2 – Concentrations minimales des substances détectées dans le MIR en utilisant des transducteurs en optique intégrée.

D'après les seuils de détection répertoriés sur le tableau 4.2, les structures permettant la détection des plus faibles concentrations sont un guide slot en Si et un microrésonateur fait en ChGs. Dans le premier cas, le guide slot tire profit d'un facteur de champ évanescent qui tend vers 100 %, puisque sa conception permet de canaliser la solution cible dans la fente où le faisceau se propage [262]. Ce travail a démontré un seuil de détection de 3 ordres de grandeur inférieurs à celui de notre travail. Quant au micro-résonateur en As_2S_3 , il présente des faibles pertes de propagation égales à 0.7 dB/cm [97]. Ce travail a réussi à détecter des concentrations 100 fois inférieures à celles mesurées dans ce projet de thèse.

Nous pouvons constater que si on réduit les pertes de propagation de notre plateforme en ChGs, le seuil de détection sera donc plus faible.

Dans le chapitre 3, nous avons estimé des seuils de détection égaux à 29 ppb (1.7×10^{-5} %v/v) pour l'acide acétique et 117 ppb (6.9×10^{-4} %v/v) pour l'isopropanol, néanmoins pour ce calcul, les paramètres du photodétecteur Horiba DSS-MCT14 (refroidi à l'azote liquide) avaient été considérés. Ce détecteur est beaucoup plus performant que la caméra MIR utilisée pour les expériences de transduction, c'est pourquoi les seuils de détection obtenus sont entre 4 et 5 ordres de grandeur plus élevés.

Par ailleurs, à partir des résultats du test de réversibilité, nous pouvons constater que le transducteur intégré étudié dans ce manuscrit, présente le potentiel pour effectuer plusieurs détections de substances liquides sans être endommagé.

4.5 Conclusion

En conclusion, une méthodologie reproductible a été développée au sein du laboratoire Foton pour le couplage de la lumière provenant du QCL à l'entrée de la plateforme intégrée en ChGs à $7.7 \mu\text{m}$. Cette méthodologie a permis d'abord, de caractériser les pertes de propagation des guides ridge, et dans un second temps, de réaliser des tests de transduction pour la détection de substances liquides.

Pour la caractérisation des pertes de propagation, la méthode de Cut-Back a été remplacée par l'utilisation de guides "S", permettant ainsi d'obtenir différentes longueurs de guides ridge monomodes en un seul clivage. La puissance à la sortie du guide a été alors mesurée en fonction des longueurs des guides. Des pertes optiques égales à $\alpha_{\text{prop}} = 2.5 \pm 0.1$ dB/cm ont été obtenues, pour des guides "S" de $1.7 \mu\text{m}$ d'épaisseur et pour des largeurs égales à $10 \mu\text{m}$, $12 \mu\text{m}$ et $14 \mu\text{m}$. Nous avons montré que les pertes intrinsèques du matériau dues à son absorption et dues à la diffusion de volume sont négligeables du fait de sa transparence et de la bonne qualité optique du matériau. Par ailleurs, les pertes par diffusion de surface ont été calculées et sont de l'ordre de 0.2 dB/cm pour une rugosité égale à 1 nm, comme mesurée expérimentalement par AFM. La contribution principale aux pertes est due aux pertes d'absorption d'une couche de fluoro-polymère, qui se dépose de façon indésirable lors de la gravure sous CHF_3 . Nous avons démontré qu'une épaisseur de 3 nm de fluoro-polymère engendre des pertes de l'ordre de 2.5 dB/cm. Afin de confirmer cette supposition, il est envisagé de caractériser les pertes à $6.3 \mu\text{m}$, où l'absorption du fluoro-polymère est deux ordres de grandeur inférieure à l'absorption à $7.7 \mu\text{m}$.

Par ailleurs, la détection des solutions liquides par onde évanescente à $7.7 \mu\text{m}$ a été démontrée comme preuve de concept, pour la première fois à l'aide d'un capteur optique intégré à base de verres de chalcogénure. La méthode décrite dispose d'une bonne répétabilité lors de la mesure de micro-volumes de solution.

Un facteur de champ évanescent égal à $\eta = 6$ % a été obtenu grâce à l'optimisation

des dimensions opto-géométriques du transducteur intégré, ce qui a permis d'obtenir des limites de détection expérimentales égales à 0.2 %v/v et 2.0 %v/v pour l'acide acétique et pour l'isopropanol, respectivement. De plus, les détections de solutions liquides ont montré un comportement réversible, indiquant un potentiel pour effectuer plusieurs mesures sans abîmer le transducteur intégré.

Conclusion générale

La pertinence de développer des capteurs optiques dans le Moyen Infrarouge (MIR) est basée sur la présence des bandes d'absorption vibrationnelles de nombreuses molécules dans cette gamme de longueurs d'onde, comprise entre 2 μm et 20 μm , rendant ainsi possible des mesures spectroscopiques de grande sensibilité pour l'analyse chimique de molécules cibles dans divers domaines sociétaux tels que la santé, la défense et l'environnement. Ainsi, le développement de nouvelles techniques de détection sélective et de sensibilité élevée dans le MIR, est actuellement un des centres d'intérêt dans l'industrie et la recherche scientifique. Dans ce contexte, les dispositifs conçus en optique intégrée présentent certains avantages sur les autres types de capteurs, notamment leur compacité et leur coût. Aussi, ces dispositifs ont émergé comme une alternative aux systèmes de détection onéreux et encombrants (FTIR, éléments ATR, ...).

Ce travail de thèse visait à effectuer la conception et la fabrication d'un capteur spectroscopique en optique intégrée par onde évanescente pour des détection molécules absorbantes dans le MIR. Les matériaux choisis pour la fabrication de cette plateforme intégrée sont les verres de chalcogénure (ChGs), qui présentent une transparence étendue dans le MIR, une large gamme d'indice de réfraction en fonction de leur composition et une mise en œuvre technologique relativement aisée.

La première étape de cette étude a consisté en la fabrication de structures planaires en ChGs, notamment le dépôt par pulvérisation cathodique des couches minces du système ternaire Ge-Sb-Se sur un substrat de silicium. Les ChGs ont été synthétisés puis déposés sous forme de films minces par l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Le choix des matériaux constituant la plateforme intégrée s'est porté plus particulièrement sur les ChGs dénommés Se6 et Se2 de composition nominale respective $\text{Ge}_{12.5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62.5}$ et $\text{Ge}_{28.1}\text{Sb}_{6.3}\text{Se}_{65.6}$. Les valeurs d'indice de réfraction de ces films sont égales à $n_{\text{Se6}} = 2.77$ et $n_{\text{Se2}} = 2.44$ à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$. Elles permettent d'envisager une propagation guidée à l'intérieur de ses couches en les utilisant respectivement comme couche guidante et couche de confinement.

La deuxième phase a porté sur la conception du transducteur intégré afin, d'une part, d'optimiser sa capacité de détection par onde évanescente et d'autre part, de détermi-

ner une structure optimale adaptée aux contraintes de fabrication à partir d'un dépôt par pulvérisation cathodique suivi d'un procédé technologique de photolithographie et de gravure sèche. Les dimensions opto-géométriques du guide (largeur notée w , hauteur notée h) ont été alors étudiées pour obtenir un comportement monomodal, pour éviter les modes radiatifs vers le substrat et pour maximiser le facteur de champ évanescent noté η en tenant compte du superstrat. En effet, η représente la proportion de la puissance du champ optique qui n'est pas confiné dans la couche guidante et qui va interagir avec les molécules présentes dans le superstrat permettant leur détection. Dans cet objectif, des outils de simulation informatiques (des codes sous le logiciel Matlab) basés sur la Méthode de l'Indice Effectif ont été développés, permettant d'obtenir la configuration optimale du transducteur à partir d'une cartographie de η en fonction des dimensions des guides. La pertinence du développement du code Matlab est basée sur le fait que les logiciels commerciaux disponibles au sein du laboratoire Foton, ne permettaient pas de réaliser ces calculs de façon aisée et répétitive. Des simulations ont été, de plus, effectuées en abordant deux types de guides d'onde (rib et ridge) et les polarisations TE et TM du champ propagé. Enfin, la configuration optimale obtenue a été celle d'un guide d'onde de type ridge dont la couche guidante présente une faible épaisseur, de l'ordre de $h=2\ \mu\text{m}$, et une largeur importante, comprise entre $w=10-14\ \mu\text{m}$, pour une longueur d'onde égale à $7,7\ \mu\text{m}$ en considérant la polarisation TM. Ces paramètres ont permis d'optimiser la valeur de η à 6 %.

Des guides de type ridge en ChGs ont été ensuite fabriqués au sein de la plateforme CCLO du laboratoire Foton en mettant en place une nouvelle procédure de photolithographie et de gravure sèche pour ces matériaux. Une étude initiale d'ajustement des paramètres expérimentaux, a permis de mettre à point la gravure RIE-ICP (Reactive Ion Etching-Inductively Coupled Plasma) utilisant un plasma de CHF₃. Les paramètres optimisés de la gravure RIE-ICP pour obtenir des guides présentant des flancs bien verticaux et de faible rugosité, sont : une puissance RF (RIE) de 25 W, une puissance LF (ICP) de 75 W, un débit de gaz CHF₃ de 5 sccm et une pression de 5 mTorr dans l'enceinte, permettant une sélectivité environ égale à 10 avec la résine photosensible utilisée comme couche de masquage. La vitesse de gravure résultante est égale à 380 nm/min.

Un exemple analytique a également été présenté pour la détection des différentes substances dans le MIR en utilisant le transducteur intégré en ChGs. Cette étude présente notamment la détection de gaz (le CO₂ à 4.3 μm , le CH₄ à 7.7 μm et le N₂O à 7.7 μm) et de solutions aqueuses (le toluène à 6.68 μm). En ce qui concerne la détection de polluants dans l'eau, une optimisation de la structure guidante par fonctionnalisation de surface a été proposée afin de s'affranchir de l'absorption de l'eau dans le MIR. Les résultats indiquent que les seuils de détection envisageables, sont deux ordres de grandeur inférieurs aux valeurs limites conseillées par les normes internationales de l'environnement justi-

fiant ainsi le potentiel de ce transducteur intégré en ChGs comme un outil de surveillance de l'environnement.

Un banc de caractérisation optique pour le MIR a été mis en place dans le cadre de cette thèse. La mise en place de ce banc a rendu possible l'amorçage expérimental d'une nouvelle thématique de recherche au sein du laboratoire Foton. Cette configuration expérimentale a permis de quantifier les performances optiques des guides de type ridge en ChGs et de valider expérimentalement le fonctionnement du transducteur intégré à onde évanescente, notamment pour la détection de substances liquides absorbantes à 7.7 μm .

Les pertes de propagation des guides ridge fabriqués, ont été mesurées à 7.7 μm par la méthode Cut-Back et en utilisant des guides en configuration "S". Une valeur $\alpha_{\text{prop}} = 2.5 \pm 0.1$ dB/cm a été obtenue pour des guides monomodes indépendamment de leur largeur (dans la gamme de largeurs 10-14 μm). Une part importante de ces pertes de propagation serait due à la présence d'une couche de polymère de quelques nm d'épaisseur sur la surface du guide ruban. Cette couche de polymère se dépose, de façon indésirable, lors de la gravure en utilisant des gaz fluorés (CHF_3). En effet, il a été démontré que ce polymère présente une bande d'absorption autour de 7.7 μm . Afin de confirmer cette hypothèse, il serait envisageable de réaliser la caractérisation des pertes à une longueur d'onde pour laquelle l'absorption du polymère est plus faible, par exemple à 6.3 μm mais également de développer un nouveau procédé de gravure minimisant la formation de cette couche de polymère par l'utilisation de gaz différents. Toutefois, les valeurs de pertes de propagation mesurées dans ce travail de thèse, sont comparables à celles rapportées dans la littérature récente pour des structures fabriqués en silicium, en alliage silicium-germanium ou en germanium, et opérant dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 3.2 μm et 5.8 μm .

La détection des solutions liquides par onde évanescente avec le transducteur intégré en ChGs a été démontrée à la longueur d'onde de 7.7 μm . Les analytes testés sont l'isopropanol et l'acide acétique, dissous dans le cyclohexane. Les sensibilités obtenues lors de ces mesures permettent d'obtenir un bon accord qualitatif entre les valeurs des coefficients d'absorption de l'isopropanol et l'acide acétique à 7.7 μm . Enfin, les limites de détection expérimentales obtenues sont égales à 0.2 %v/v et 2.0 %v/v pour l'acide acétique et pour l'isopropanol, respectivement.

La faisabilité de la détection de substances absorbantes à 7.7 μm démontrée au cours de cette thèse, représente une première étape prometteuse qui ouvre la voie à des nouveaux travaux de recherche dans le MIR. Tout d'abord, l'adaptation d'une cellule microfluidique permettra de réaliser la détection de gaz absorbants dans le MIR. La principale contrainte pour cette étape est le choix des matériaux constituant la cellule et/ou la colle

associée. En effet, il est nécessaire qu'elle ne soit pas absorbante à $7.7 \mu\text{m}$ ni poreuse. Les polymères couramment utilisés dans les systèmes microfluidiques ne sont pas adaptés dans le MIR, car ils sont trop absorbants dans cette gamme spectrale. De plus, le système de microfluidique peut aussi être utilisé pour la circulation de substances liquides. Ce système permettra d'une part, d'éviter l'usage d'une micropipette comme dans le cas de cette thèse, et d'autre part, de fixer de façon précise la distance d'interaction effective entre le faisceau propagé et la substance cible.

En ce qui concerne la détection de molécules cibles dans l'eau, une étape de fonctionnalisation de surface, qui concerne plus particulièrement le dépôt du PIB sur les guides ridge en ChGs, est en cours d'étude au sein de l'équipe Verres et Céramique de l'ISCR pour rendre possible la détection de substances dissoutes dans l'eau afin de s'affranchir de l'absorption de l'eau dans le MIR. Ainsi, la détection à $7.7 \mu\text{m}$ de polluants tel que le diuron pourrait être envisagée, pour l'évaluation de la qualité des eaux souterraines et marines, dans le cadre de la surveillance de l'environnement en collaboration avec l'Ifremer et le BRGM.

Enfin, le développement d'une plateforme active en verres de chalcogénure, qui permet l'intégration monolithique de transducteurs et d'une source lumineuse émettant dans le MIR, est aussi envisagé en collaboration avec l'ISCR. La conception de la source intégrée, est basée sur l'étude de la luminescence guidée à partir de couches de chalcogénure dopées par des ions de terres rares associée à la réalisation d'un microdisque comme structure résonante. Plusieurs transducteurs et d'autres éléments passifs tels que des multiplexeurs, pourront être ainsi fabriqués sur la plateforme intégrée, permettant d'effectuer des détections à différentes longueurs d'onde sur la même puce. Une autre alternative est d'exploiter les propriétés non-linéaires des verres de chalcogénure pour la génération d'un supercontinuum.

En conclusion, la plateforme à base de ChGs présente un fort potentiel pour la réalisation de nombreuses fonctionnalités dans la gamme de longueurs d'onde du moyen infrarouge : pour véhiculer le signal propagé et comme transducteur du fait de la modulation de son indice de réfraction permettant d'obtenir un facteur η de l'onde évanescent important tout en conservant une taille compacte du dispositif. L'avènement des guides d'ondes silicium sur silice (SOI) a considérablement réduit la taille et le coût des dispositifs fonctionnant aux longueurs d'onde des télécommunications. De la même façon, les propriétés physico-chimiques de la plateforme à base de ChGs lui confèrent des atouts à même de lui permettre de jouer un rôle prépondérant pour les longueurs d'onde du moyen infrarouge. D'ailleurs, des dispositifs fabriqués dans un environnement industriel permettraient certainement d'envisager de meilleures performances en termes de pertes optiques en raison de meilleurs outils lithographiques et de gravure.

Bibliographie

- ¹E. K. TITTEL, D. RICHTER et A. FRIED, “Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy”, *Topics of Applied Physics* **516**, 445–516 (2003).
- ²R. SILVERSTEIN, F. WEBSTER et D. KIEMLE, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (Willey, 2005), p. 7–17.
- ³BASOL, *Medde, dgpr*, 2012.
- ⁴B. MIZAIKOFF, “Waveguide-enhanced mid-infrared chem/bio sensors”, *Chemical Society Reviews* **42**, 8683 (2013).
- ⁵V. PASSARO, C. de TULLIO, B. TROIA, M. LA NOTTE, G. GIANNOCCARO et F. DE LEONARDIS, “Recent advances in integrated photonic sensors”, *Sensors* **12**, 15558–15598 (2012).
- ⁶M. SIEGER et B. MIZAIKOFF, “Toward On-Chip Mid-Infrared Sensors”, *Anal. Chem.* **88**, 5562–5573 (2016).
- ⁷P. T. LIN, H. LIN Greg, H. ZHAOHONG, J. TIENING, R. MILLENDER, L. C. KIMERLING et A. AGARWAL, “Label-Free Glucose Sensing Using Chip-Scale Mid-Infrared Integrated Photonics”, *Adv. Opt. Mater.*, 1755–1759 (2016).
- ⁸Y. C. CHANG, P. WAGLI, V. PAEDER, A. HOMSY, L. HVOZDARA et V. der WAL, “Cocaine detection by a mid-infrared waveguide integrated with a microfluidic chip”, *Lab on a Chip* **12**, 3020 (2012).
- ⁹Z. HAN, P. LIN, V. SINGH, L. KIMERLING, J. HU, K. RICHARDSON, A. AGARWAL et D. T. H. TAN, “On-chip mid-infrared gas detection using chalcogenide glass waveguide”, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 141106 (2016).
- ¹⁰B. J. EGGLETON, “Chalcogenide photonics : fabrication , devices and applications Introduction”, *Nature Photonics* **18**, 26632–26634 (2010).
- ¹¹J. FRADEN, *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications, 2nd ed.* (Springer, 2010), p. 1–12.
- ¹²F. YU, *Fiber Optic Sensors* (Marcel Dekker, 2008), p. 1–12.
- ¹³J. HAUS, *Optical Sensors* (Wiley VCH, 2010), p. 1–12.
- ¹⁴S. HUARD, *Polarization of the light* (Wiley-Blackwell, 1997), p. 41–54.
- ¹⁵T. HARLAND et I. EUGENE, *Handbook of Ellipsometry* (William Andrez, 2006), p. 12–26.

- ¹⁶H. ARWIN, “Is ellipsometry suitable for sensor applications?”, *Sensors Actuators, A Phys.* **92**, 43–51 (2001).
- ¹⁷Z. LIU, Y. ZHANG, S. W. KOK, B. P. NG et Y. C. SOH, “Reflection-based near-field ellipsometry for thin film characterization”, *Ultramicroscopy* **124**, 26–34 (2013).
- ¹⁸D. PRISTINSKI, V. KOZLOVSKAYA et S. a. SUKHISHVILI, “Determination of film thickness and refractive index in one measurement of phase-modulated ellipsometry.”, *J. Opt. Soc. Am. A. Opt. Image Sci. Vis.* **23**, 2639–2644 (2006).
- ¹⁹H. ARWIN, G. WANG et R. JANSSON, “Gas sensing based on ellipsometric measurement on porous silicon”, *Phys. Stat. Sol. a* **197**, 518–522 (2003).
- ²⁰S. GUO, I. LUNDSTRÖM et H. ARWIN, “Temperature sensitivity and thermal expansion coefficient of benzocyclobutene thin films studied with ellipsometry”, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996).
- ²¹“14 - interferometric sensors”, in *Basics of interferometry (second edition)*, sous la dir. de P. HARIHARAN et P. HARIHARAN, Second edition (Academic Press, Burlington, 2007), p. 121 –132.
- ²²M. WANG, C. LIEDERT, L. HAKALAHTI et R. MYLLYL, “An Integrated Young Interferometer Based on UV-Imprinted Polymer Waveguides for Label-Free Biosensing Applications”, *European Optical Society* **7** (2012).
- ²³A. YMETI, J. GREVE, P. V. LAMBECK, T. WINK, T. A. M. BEUMER et R. R. WIJN, “Fast , Ultra-sensitive Virus Detection Using a Young Interferometer Sensor”, *Nano Letters* **7**, 12–15 (2007).
- ²⁴B. SEPÚLVEDA, G. ARMELLES et L. M. LECHUGA, “Magneto-optical phase modulation in integrated Mach-Zehnder interferometric sensors”, *Sensors and Actuators, A: Physical* **134**, 339–347 (2007).
- ²⁵L. ZHANG, H. LUO, Q. SUN, Z. XU et W. JIA, “Microfiber-Based Inline Mach – Zehnder Interferometer for Dual-Parameter Measurement Microfiber-Based Inline Mach”, *IEEE Photonics* **7** (2015).
- ²⁶N. FABRICIUS, G. GAUGLITZ et J. INGENHOFF, “A gas sensor based on an integrated optical Mach-Zehnder interferometer”, *Sensor Actuators: B* **7**, 672–676 (1992).
- ²⁷J. HONG, J. S. CHOI, G. HAN, J. K. KANG, C. M. KIM, T. S. KIM et D. S. YOON, “A Mach-Zehnder interferometer based on silicon oxides for biosensor applications”, *Analytica Chimica Acta* **573-574**, 97–103 (2006).
- ²⁸R. HEIDEMAN, R. KOOYMAN et J. GREVE, “Performance of a highly sensitive optical waveguide Mach-Zehnder interferometer immunosensor”, *Sensor Actuators: B* **10**, 209–217 (1993).

- ²⁹S. M. LINDECRANTZ, J. C. TINGUELY, B. SINGH, O. AHLUWALIA et G. HELLES, “Characterization of a waveguide mach-zehnder interferometer using pdms as a cover layer”, *JOURNAL OF THE EUROPEAN OPTICAL SOCIETY - RAPID PUBLICATIONS* **10** (2015).
- ³⁰M. SIEGER, J. HAAS, M. JETTER, P. MICHLER, M. GODEJOHANN et B. MIZAIKOFF, “Mid-Infrared Spectroscopy Platform Based on GaAs/AlGaAs Thin-Film Waveguides and Quantum Cascade Lasers”, *Anal. Chem.* **88**, 2558–2562 (2016).
- ³¹D. MONZON-HERNANDEZ, D. LUNA-MORENO et D. MARTINEZ-ESCOBAR, “Chemical Fast response fiber optic hydrogen sensor based on palladium and gold”, *Sensors and Actuators B* **136**, 562–566 (2009).
- ³²S. SEKIMOTO, H. NAKAGAWA, S. OKAZAKI, K. FUKUDA, S. ASAKURA et T. SHIGEMORI, “A fiber-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium-supported tungsten oxide”, *Sensors and Actuators B*, 142–145 (2000).
- ³³G. STEWART, F. A. MUHAMMAD et B. CULSHAW, “Sensitivity improvement for evanescent-wave gas sensors”, *Sensors and Actuators B*, 521–524 (1993).
- ³⁴X. WANG, S. S. KIM, R. ROSSBACH, M. JETTER, P. MICHLER et B. MIZAIKOFF, “Ultra-sensitive mid-infrared evanescent field sensors combining thin-film strip waveguides with quantum cascade lasers”, *Analyst* **137**, 2322–2327 (2012).
- ³⁵L. M. LECHUGA, K. ZINOVIEV, O. E. H. ALONSO, C. DOM et J. ELIZALDE, “Biosensing microsystems: fast label-free real-time clinical testing”, *SPIE Newsroom* **2**, 2–3.
- ³⁶B. STUART, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications* (Wiley-Blackwell, 2004), p. 1–13.
- ³⁷T. NICOLET, *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry* (Wiley-Blackwell, 2001), p. 7–23.
- ³⁸H. GUENZLER et H. GREMLICH, *IR Spectroscopy. An introduction* (Wiley, 2002), p. 56–72.
- ³⁹W. REN, W. JIANG et F. K. TITTEL, “Single-QCL-based absorption sensor for simultaneous trace-gas detection of CH₄ and N₂O”, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **117**, 245–251 (2014).
- ⁴⁰T. AOKI, in *Characterization of materials* (John Wiley & Sons, Inc., 2002).
- ⁴¹J. LAKOWICZ, *Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed.* (Springer, 2006), p. 7–25.
- ⁴²S. WEISS, “Fluorescence spectroscopy of single biomolecules”, *Science* **283** (1999).
- ⁴³R. N. DANSBY-SPARKS, J. JIN, S. J. MECHERY, U. SAMPATHKUMARAN, T. W. OWEN, B. D. YU, K. GOSWAMI, K. HONG, J. GRANT et Z. XUE, “Fluorescent-Dye-Doped Sol - Gel Sensor for Highly Sensitive Carbon Dioxide Gas Detection below Atmospheric Concentrations”, **82**, 593–600 (2010).

- ⁴⁴M. L. SIMPSON, G. S. SAYLER, G. PATTERSON, D. E. NIVENS, E. K. BOLTON, J. M. ROCHELLE, J. C. ARNOTT, B. M. APPLGATE, S. RIPP et M. A. GUILLORN, “An integrated cmos microluminometer for low-level luminescence sensing in the bioluminescent bioreporter integrated circuit”, *Sensors and Actuators B: Chemical* **72**, 134–140 (2001).
- ⁴⁵G. SINGH, A. CHOUDHARY, D. HARANATH, A. G. JOSHI, N. SINGH, S. SINGH et R. PASRICHA, “Zno decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature”, *Carbon* **50**, 385–394 (2012).
- ⁴⁶T. OKABAYASHI, T. FUJIMOTO, I. YAMAMOTO, K. UTSUNOMIYA, T. WADA, N. YAMASHITA, N. YAMASHITA et H. NAKAGAWA, “High sensitive hydrocarbon gas sensor utilizing cataluminescence”, *Sensors and Actuators B: Chemical* **64**, 54–58 (2000).
- ⁴⁷A. LIU, R. HAISHENG, R. JONES, O. COHEN, D. HAK et M. PANICCIA, “Optical amplification and lasing by stimulated Raman scattering in silicon waveguides”, *Journal of Lightwave Technology* **24**, 1440–1455 (2006).
- ⁴⁸J. R. FERRARO, K. NAKAMOTO et C. W. BROWN, “Basic theory”, in *Introductory raman spectroscopy (second edition)*, sous la dir. de J. R. FERRARO, K. NAKAMOTO et C. W. BROWN (Academic Press, 2003), p. 1–94.
- ⁴⁹D. RUCHITA et Y. AGRAWAL, “Raman spectroscopy : Recent advancements , techniques and applications”, *Vibrational Spectroscopy*, 163–176 (2011).
- ⁵⁰J. BARBILLAT et P. DHAMELIN COURT, “Raman Confocal Microprobing , Imaging and Fibre-Optic Remote Sensing : a Further Step in Molecular Analysis”, *Raman Spectroscopy* **25**, 3–11 (1994).
- ⁵¹K. B. MABROUK, T. H. KAUFFMANN et M. D. FONTANA, “Abilities of raman sensor to probe pollutants in water”, *Journal of Physics: Conference Series* **450**, 012014 (2013).
- ⁵²“Tools for infrared and raman spectroscopy”, in *Infrared and raman spectroscopy* (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007), p. 63–188.
- ⁵³Y. ROGGO, P. CHALUS, L. MAURER, C. LEMA-MARTINEZ, A. EDMOND et N. JENT, “A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies”, *Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **44**, 683–700 (2007).
- ⁵⁴J. CHALMERS et P. GRIFFITHS, *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (Wiley, 2001).
- ⁵⁵DAYLIGHT-SOLUTIONS, *Region du MIR. représentation graphique de la localisation dans le mir des molécules d'intérêt avec des forts absorptions*. http://www.daylightsolutions.com/technology/qc1_technology.htm, Accessed: 2016-06-17.
- ⁵⁶B. PEJCIC, M. MYERS et A. ROSS, “Mid-infrared sensing of organic pollutants in aqueous environments”, *Sensors* **9**, 6232–6253 (2009).

- ⁵⁷M. W. TODD, R. PROVENCAL, T. G. OWANO, B. PALDUS, KACHANOV, K. L. VODOPYANOV, M. HUNTER, S. L. COY, J. I. STEINFELD et J. T. ARNOLD, “Application of mid-infrared cavity-ringdown spectroscopy to trace explosives vapor detection using a broadly tunable (6-8 μ m) optical parametric oscillator”, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **75**, 367–376 (2002).
- ⁵⁸C. DAFFARA, D. AMBROSINI, L. PEZZATI et D. PAOLETTI, “Thermal Quasi-Reflectography: a new imaging tool in art conservation.”, *Optics express* **20**, 14746–53 (2012).
- ⁵⁹U. DAVE, S. UVIN, B. KUYKEN, S. SELVARAJA, F. LEO et G. ROELKENS, “Telecom to mid-infrared spanning supercontinuum generation in hydrogenated amorphous silicon waveguides using a Thulium doped fiber laser pump source”, *Optics Express* **21**, 32032–32039 (2013).
- ⁶⁰B. KUYKEN, X. LIU, R. OSGOOD, Y. VLASOV, R. BAETS, G. ROELKENS et W. GREEN, “Generation of a telecom-to-mid-infrared spanning supercontinuum using silicon-on-insulator wire waveguides”, *CLEO: 2011 - Laser Science to Photonic Applications* **1**, 1–2 (2011).
- ⁶¹B. S. ROSS et C. A. PULIAFITO, “Erbium-YAG and Holmium-YAG Laser Ablation of the Lens”, **82** (1994).
- ⁶²A. B. SEDDON, “A Prospective for New Mid-Infrared Medical Endoscopy Using Chalcogenide Glasses”, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **2**, 177–191 (2011).
- ⁶³G. DOWNEY, “Food and food ingredient authentication by mid-infrared spectroscopy and chemometrics”, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **17**, 418–424 (1998).
- ⁶⁴G. ARNOLD, “Advanced mid-IR remote sensing for planetary exploration”, *SPIE Newsroom*, 10–12 (2010).
- ⁶⁵S. C. MADDEN, F. GALLIANO, a. P. JONES et M. SAUVAGE, “ISM properties in low-metallicity environments Mid-infrared spectra of dwarf galaxies”, *Astronomy and Astrphysics* **45**, 877–896 (2005).
- ⁶⁶B. KUYKEN, P. VERHEYEN, P. TANNOURI, X. LIU, R. BAETS, W. GREEN et G. ROELKENS, “Generation of 3600 nm radiation and telecomb band amplification by fourwave mixing in a silicon waveguide”, *Optics letters* **39**, 1349–52 (2014).
- ⁶⁷M. D. PELUSI, G. T. VAHID, L. FU, E. MAGI, M. R. E LAMONT, S. MADDEN, D. CHOI, D. A. P. BULLA, B. LUTHER-DAVIES et B. J. EGGLETON, “Applications of Highly-Nonlinear Chalcogenide Glass Devices tailored for High-Speed All-Optical Signal Processing”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **14**, 529–539 (2008).
- ⁶⁸L. CARLETTI, P. MA, Y. YU, B. LUTHER-DAVIES, D. HUDSON, C. MONAT, R. OROBTCHOUK, S. MADDEN, D. J. MOSS, M. BRUN, S. ORTIZ, P. LABEYE, S. NICOLETTI et C. GRILLET, “Nonlinear optical response of low loss silicon germanium waveguides in the mid-infrared”, *Opt. Express* **23**, 8261–8271 (2015).

- ⁶⁹M. KACURAKOVA et R. H. WILSON, “Developments in mid-infrared FT-IR spectroscopy of selected carbohydrates”, *Carbohydrate Polymers* **44**, 291–303 (2001).
- ⁷⁰A. CHEN et J. HU, “Heterogeneously Integrated Silicon Photonics for the Mid-Infrared and Spectroscopic Sensing”, *ACS nano*, 6955–6961 (2014).
- ⁷¹F. ADLER, P. MASŁOWSKI, A. FOLTYNOWICZ, K. C. COSSEL, T. C. BRILES, I. HARTL et J. YE, “Mid-infrared Fourier transform spectroscopy with a broadband frequency comb.”, *Optics express* **18**, 21861–21872 (2010).
- ⁷²F. STARECKI, F. CHARPENTIER, J. L. DOUALAN, L. QUETEL, K. MICHEL, R. CHAHAL, J. TROLES, B. BUREAU, A. BRAUD, P. CAMY, V. MOIZAN et V. NAZABAL, “MidIR optical sensor for CO₂ detection based on fluorescence absorbance of Dy GaGeSbS fibers”, *Sensors and Actuators B: Chemical* **207**, 518–525 (2015).
- ⁷³H. STEINER, M. JAKUSCH, M. KRAFT, M. KARLOWATZ, T. BAUMANN, R. NIESSNER, W. KONZ, A. BRANDENBURG, K. MICHEL, C. BOUSSARD-PLÉDEL, B. BUREAU, J. LUCAS, Y. REICHLIN, A. KATZIR, N. FLEISCHMANN, K. STAUBMANN, R. ALLABASHI, J. M. BAYONA et B. MIZAIKOFF, “In situ sensing of volatile organic compounds in groundwater: first field tests of a mid-infrared fiber-optic sensing system”, *Appl. Spectrosc.* **57**, 607–613 (2003).
- ⁷⁴G. LI et Y. SUI, “A carbon monoxide detection device based on midinfrared absorption spectroscopy”, *Applied Physics B* **119**, 287–296 (2015).
- ⁷⁵J. K. VALIUNAS, G. STEWART et G. DAS, “Detection of Nitrous Oxide (N₂O) at Sub-ppmv Using Intracavity Absorption Spectroscopy”, **28**, 359–362 (2016).
- ⁷⁶L DONG, Y. J. YU, C. G. LI, S SO et F. K. TITTEL, “Ppb-level formaldehyde detection using a CW room-temperature interband cascade laser and a miniature dense pattern multipass gas cell”, *Opt. Express* **23**, 19821–19830 (2015).
- ⁷⁷W. STRUVE, *Fundamentals of molecular spectroscopy* (Wiley, 1989), p. 4–22.
- ⁷⁸M. MILOSEVIC, “Anatomy of atr absorption”, in *Internal reflection and atr spectroscopy* (John Wiley & Sons, Inc., 2012), p. 67–78.
- ⁷⁹C. GAUTIER, M. BIERI, I. DOLAMIC, S. ANGELONI et J. BOUDON, “Probing Chiral Nanoparticles and Surfaces by Infrared Spectroscopy”, *Nanoanalysis* **60**, 777–781 (2006).
- ⁸⁰D. LI, S. YU, C. SUN, C. ZOU, H. YU et K. XU, “U-shaped fiber-optic ATR sensor enhanced by silver nanoparticles for continuous glucose monitoring”, *Biosensors and Bioelectronics* **72**, 370–375 (2015).
- ⁸¹K. M. C. HANS, S. MÜLLER et M. W. SIGRIST, “Infrared attenuated total reflection (IR-ATR) spectroscopy for detecting drugs in human saliva”, *Drug Test. Anal.* **4**, 420–429 (2012).
- ⁸²Z. YANG, M. K. FAH, K. REYNOLDS, J. D. SEXTON, M. R. RILEY, M. L. ANNE, B. BUREAU et P. LUCAS, “Opto-electrophoretic detection of bio-molecules using conducting chalcogenide glass sensors.”, *Optics express* **18**, 26754–26759 (2010).

- ⁸³M. KARLOWATZ, M. KRAFT et B. MIZAİKOFF, “Simultaneous Quantitative Determination of Benzene, Toluene, and Xylenes in Water Using Mid-Infrared Evanescent Field Spectroscopy”, *Analytical Chemistry* **76**, 2643–2648 (2004).
- ⁸⁴F. RAUH, M. SCHWENK, B. PEJCIC, M. MYERS, K. HO, L. STALKER et B. MIZAİKOFF, “A mid-infrared sensor for the determination of perfluorocarbon based Compounds in aquatic Systems for geosequestration Purposes”, *Talanta* **130**, 527–535 (2014).
- ⁸⁵B. G. BOTELHO, N. REIS, L. S. OLIVEIRA et M. M. SENA, “Development and analytical validation of a screening method for simultaneous detection of five adulterants in raw milk using mid-infrared spectroscopy and PLS-DA”, *Food Chemistry* **181**, 31–37 (2015).
- ⁸⁶K. MICHEL, B. BUREAU, C. BOUSSARD-PLEDEL, T. JOUAN, J. ADAM, K. STAUBMANN et T. BAUMANN, “Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers”, *Sensors and Actuators B: Chemical* **101**, 252–259 (2004).
- ⁸⁷V. ACHA, M. MEURENS, H. NAVEAU et S. AGATHOS, “ATR-FTIR sensor development for continuous on-line monitoring of chlorinated aliphatic hydrocarbons in a fixed-bed bioreactor”, *Biotechnology and Bioengineering* **68**, 473–487 (2000).
- ⁸⁸R. BARBUCCI, M. CASOLARO et A. MAGNANI, “Characterization of Biomaterial Surfaces : ATR-FTIR , Potentiometric and Calorimetric Analysis”, *Clinical Materials* **11**, 37–51 (1992).
- ⁸⁹K. FLAVIN et H. HUGHES, “A comparison of polymeric materials as pre-concentrating media for use with ATR / FTIR sensing”, *International Journal of Environment Analytical Chemistry* **86**, 401–415 (2006).
- ⁹⁰C. Y. CHAO, W. FUNG et L. J. GUO, “Polymer microring resonators for biochemical sensing applications”, *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* **12**, 134–142 (2006).
- ⁹¹C. CHAO et L. J. GUO, “Design and Optimization of Microring Resonators in Biochemical Sensing Applications”, *Lightwave Technology* **24**, 1395–1402 (2006).
- ⁹²Y. SANOGO, A. OBATON, C. DELEZOIDE, J. LAUTRU, M. LIÈVRE, J. DUBARD et C. T. NGUYEN, “Phase Sensitive-Optical Low Coherence Interferometer : A New Protocol to Evaluate the Performance of Optical Micro-Resonators”, *Lightwave Technology* **31**, 111–117 (2013).
- ⁹³M. IQBAL, M. A. GLEESON, B. SPAUGH, F. TYBOR, W. G. GUNN, M. HOCHBERG, T. BAEHR-JONES, R. C. BAILEY et L. C. GUNN, “Label-free biosensor arrays based on silicon ring resonators and high-speed optical scanning instrumentation”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **16**, 654–661 (2010).
- ⁹⁴G.-D. KIM, G.-S. SON, H.-S. LEE, K.-D. KIM et S.-S. LEE, “Integrated photonic glucose biosensor using a vertically coupled microring resonator in polymers”, *Optics Communications* **281**, 4644–4647 (2008).

- ⁹⁵W. BOGAERTS, P. HEYN, T. V. VAERENBERGH, K. D. VOS et S. KUMAR, “Silicon microring resonators”, *Laser and Photonics: Review* **73**, 47–73 (2012).
- ⁹⁶A. NITKOWSKI, L. CHEN et M. LIPSON, “Cavity-enhanced on-chip absorption spectroscopy using microring resonators.”, *Optics express* **16**, 11930–11936 (2008).
- ⁹⁷V. SINGH, P. T. LIN, N. PATEL, H. LIN, L. LI et Y. ZOU, “Mid-infrared materials and devices on a Si platform for optical sensing”, *Science and Technology of Advanced Materials* **15**.
- ⁹⁸S. A. MAIER, *Plasmonics: fundamentals and applications* (Springer US, 2007).
- ⁹⁹D. WANG, L. DING, W. ZHANG, Z. LUO, H. OU, E. ZHANG et X. YU, “A high-throughput surface plasmon resonance biosensor based on differential interferometric imaging”, *Measurement Science and Technology* **23**, 065701 (2012).
- ¹⁰⁰M. J.E. F. NICO J. MOL, *Surface plasmon resonance: methods and protocols* (Humana Press, 2010).
- ¹⁰¹B. LIEDBERG, C. NYLANDER et I. LUNDSTRM, “Biosensing with surface plasmon resonance—how it all started”, *Biosensors and Bioelectronics* **10** (1995).
- ¹⁰²J. HOMOLA, S. Y. SINCLAIR et G. GAUGLITZ, “Surface plasmon resonance sensors: review”, *Sensors and Actuators B: Chemical* **54**, 3–15 (1999).
- ¹⁰³G. NENNINGER, P. TOBISKA, J. HOMOLA et S. S. YEE, “Cancer biomarker detection in serum samples using surface plasmon resonance and quartz crystal microbalance sensors with nanoparticle signal amplification”, *Anal. Chem.* **84** (2012).
- ¹⁰⁴S. S. YEE, “Surface plasmon resonance sensors: review”, *Sensors and Actuators B* **54**, 3–15 (1999).
- ¹⁰⁵K. A. WILLETS et R. P. VAN DUYN, “Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing”, *Annual Review of Physical Chemistry* **58**, 267–297 (2007).
- ¹⁰⁶H. XU, J. AIZPURUA, M. KALL et P. APELL, “Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced raman scattering”, *Phys. Rev. E* **62**, 4318–4324 (2000).
- ¹⁰⁷HAMAMATSU, *Nanophotonics*. [http://http://www.hamamatsu.com/eu/en/technology/innovation/nanophotonics/index.html/](http://www.hamamatsu.com/eu/en/technology/innovation/nanophotonics/index.html/), Accessed: 2016-11-28.
- ¹⁰⁸O. FRAZAO, C. CORREIA, R. GIRALDI, M. B. MARQUES, H. M. SALGADO, M. A. G. MARTINEZ, J. C.W. A. COSTA, A. P. BARBERO et J. M. BAPTISTA, “Stimulated Raman Scattering and its Applications in Optical Communications and Optical Sensors”, *The Open Optics* **3**, 1–11 (2009).
- ¹⁰⁹D. CIALLA, A. MÄRZ, R. BÖHME, F. THEIL, K. WEBER, M. SCHMITT et J. POPP, “Surface-enhanced raman spectroscopy (sers): progress and trends”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **403**, 27–54 (2012).

- ¹¹⁰O. LYANDRES, N. SHAH, C. YONZON, J. WALSH, M. GLUCKSBERG et R. van DUYNNE, “Real-time glucose sensing by surface-enhanced raman spectroscopy in bovine plasma facilitated by a mixed decanethiol/mercaptohexanol partition layer”, *Analytical Chemistry* **77** (19), 6134–6139 (2005).
- ¹¹¹A. SHKILNYI, M. SOUCÉ et I. CHOURPA, “Poly(ethylene glycol)-stabilized silver nanoparticles for bioanalytical applications of sers spectroscopy”, *Analyst* **134**, 1868–1872 (2009).
- ¹¹²C. SRICHAN, M. EKPANYAPONG et A. TUANTRANONT, “Highly-sensitive surface-enhanced raman spectroscopy (sers)-based chemical sensor using 3d graphene foam decorated with silver nanoparticles as sers substrate”, *Scientific Reports* (2016).
- ¹¹³M. OSAWA, K.-I. ATAKA, M. IKEDA, H. UCHIHARA et R. NANBA, “Surface enhanced infrared absorption spectroscopy. mechanism and application to trace analysis”, *Anal. Sci.* **7**, 503–506 (2001).
- ¹¹⁴W. BAO, Z. D. YAN, M. WANG, Y. ZHAO, J. LI, K. WANG, X. H. XIA et Z. L. WANG, “Distance-determined sensitivity in attenuated total reflection-surface enhanced infrared absorption spectroscopy: aptamer-antigen compared to antibody-antigen”, *Chem. Commun.* **50**, 7787–7789 (2014).
- ¹¹⁵H. WANZENBOCK, B. MIZAIKOFF, N. WEISSENBACHER et K. R., “Multiple internal reflection in surface enhanced infrared absorption spectroscopy (seira) and its significance for various analyte groups”, *Journal of Molecular Structure* **410**, 535–538 (1997).
- ¹¹⁶A. ROSELER et E. H. KORTE, “Surface enhanced infrared absorption observed with attenuated total reflection (atr-seira): modeling the optical response”, *Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry* **362**, 51–57 (2008).
- ¹¹⁷D. ENDERS, S. RUPP, A. KÜLLER et A. PUCCI, “Surface enhanced infrared absorption on au nanoparticle films deposited on sio₂/si for optical biosensing: detection of the antibody–antigen reaction”, *Surface Science* **600** (2006).
- ¹¹⁸V. F. CHEKHUN, G. I. SOLYANIK, G. KULIK, V. P. TRYNDIAK, I. N. TODOR, G. I. DOVBESHKO et O. REPNYTSKA, “The seira spectroscopy data of nucleic acids and phospholipids from sensitive- and drug-resistant rat tumours”, *J. Exp. Clin. Cancer Res.* **21**, 599–607 (2002).
- ¹¹⁹K. ATAKA, S. T. STRIPP et J. HEBERLE, “Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (seiras) to probe monolayers of membrane proteins”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **1828**, 2283–2293 (2013).
- ¹²⁰S. SÁNCHEZ-CORTÉS, C. DOMINGO, J. V. GARCÍA-RAMOS et J. A. AZNÁREZ, “Surface-enhanced vibrational study (seir and sers) of dithiocarbamate pesticides on gold films”, *Langmuir* **17**, 1157–1162 (2001).
- ¹²¹I. SOROKINA et K. VODOPYANOV, “Solid-State Mid-Infrared Laser Sources”, *600* (2003).

- ¹²²D. RISTANIC, B. SCHWARZ, P. REININGER, H. DETZ, T. ZEDERBAUER, A. M. ANDREWS, W. SCHRENK et G. STRASSER, “Monolithically integrated mid-infrared sensor using narrow mode operation and temperature feedback”, *Applied Physics Letters* **106**, 041101 (2015).
- ¹²³B. G. LEE, M. BELKIN, R. AUDET, J. MACARTHUR, L. DIEHL, D. C. OAKLEY, D. CHAPMAN, A. NAPOLEONE et D. BOUR, “Widely tunable single mode quantum cascade laser source for mid infrared spectroscopy”, *Applied Physics Letters* **91**, 2007–2009 (2007).
- ¹²⁴B. PARK, H. SEO, J. AHN, Y. CHOI, J. HEO et W. CHUNG, “Dy3 doped ge-ga-sb-se glasses and optical fibers for the mid-ir gain media”, *J. Ceram. Soc. Jap* **116**.
- ¹²⁵T. SCHWEIZER, B. SAMSON, J. HECTOR, W. BROCKLESBY, D. HEWAK et D. PAYNE, “Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass”, *Infrared Phys. Techno* **40** (1999).
- ¹²⁶J. FRANTZ, L. SHAW, J. MYERS, K. EWING et J. SANGHERA, “Mid-ir emission in erbium-doped gallium lanthanum sulfide glass integrated optic waveguides”, *Photonics Society Summer Topical Meeting Series, IEEE* **49** (2014).
- ¹²⁷N. LEINDECKER, A. MARANDI, R. L. BYER et L. VODOPYANOV K, “Broadband degenerate opo for mid-infrared frequency comb generation”, *Opt. Express* **19**, 6296–6302 (2011).
- ¹²⁸S. HAIDAR, K. MIYAMOTO et H. ITO, “Generation of tunable mid-ir (5.5 - 9.3 μm) from a 2 μm pumped zngep2 optical parametric oscillator”, *Optics Communications* **241**, 173–178 (2004).
- ¹²⁹Y. YU, X. GAI, T. WANG, P. MA, R. WANG, R. YANG, D. K. CHOI, S. MADDEN et B. LUTHER-DAVIES, “Mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenides”, *Opt. Mater. Express* **3**, 1075–1086 (2013).
- ¹³⁰N. SINGH, D. D. HUDSON, Y. YU, C. GRILLET, S. D. JACKSON, A. CASAS-BEDOYA, A. READ, P. ATANACKOVIC, S. G. DUVAL, S. PALOMBA, B. LUTHER-DAVIES, S. MADDEN, D. J. MOSS et B. J. EGGLETON, “Midinfrared supercontinuum generation from 2 to 6 μm in a silicon nanowire”, *Optica* **2**, 797 (2015).
- ¹³¹W. GAO, M. L. AMRAOUI, M. LIAO et Y. OHISHI, “Mid infrared supercontinuum generation in a suspended core as₂s₃ chalcogenide microstructured optical fiber”, *Opt. Express* **21**, 9573–9583 (2013).
- ¹³²M. PIELS et J. E. BOWERS, “1 - photodetectors for silicon photonic integrated circuits”, in *Photodetectors*, sous la dir. de B. NABET (Woodhead Publishing, 2016), p. 3–20.
- ¹³³HAMAMATSU PHOTONICS K.K, “Characteristics and use of infrared detectors”, 43 (2004).
- ¹³⁴S. NUDELMAN, “The detectivity of infrared photodetectors”, *Appl. Opt.* **1**, 627–636 (1962).
- ¹³⁵J. PEREZ, A. EVIRGEN, P. CHRISTOL, A. CORDAT, A. NEDELCOU et J. ABAUTRET, “Midwave infrared InSb nBn photodetector”, *Electron. Lett.* **50**, 1472–1473 (2014).

- ¹³⁶A. ROGALSKI, “Infrared detectors: An overview”, *Infrared Physics and Technology* **43**, 187–210 (2002).
- ¹³⁷A. M. ITSUNO, J. D. PHILLIPS et S. VELICU, “Mid-wave infrared HgCdTe nBn photodetector”, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 28–31 (2012).
- ¹³⁸P. T. LIN, V. SINGH, J. WANG, H. LIN, J. HU, K. RICHARDSON, J. D. MUSGRAVES, I. LUZINOV, J. HENSLEY, L. C. KIMERLING et A. AGARWAL, “Si-CMOS compatible materials and devices for mid-IR microphotronics”, *Optical Materials Express* **3**, 1474 (2013).
- ¹³⁹T. TAMIR, *Integrated optics*, t. 26, Springer Series in Electronics and Photonics (Springer Berlin Heidelberg, 1988).
- ¹⁴⁰J. KISCHKAT, S. PETERS, B GRUSKA, M. SEMTSIV et W. T. MASSELINK, “Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride”, *Appl. Opt.* **51**, 6789–6798 (2012).
- ¹⁴¹V. LIN P. T. and Singh, H. G. G. LIN, T. TIWALD, L. C. KIMERLING et A. M. AGARWAL, “Low-stress silicon nitride platform for mid-infrared broadband and monolithically integrated microphotronics”, *Adv. Opt. Mater* **1**, 732–739 (2013).
- ¹⁴²D. F. EDWARDS et E. OCHOA, “Infrared refractive index of silicon”, *Appl. Opt.* **19**, 4130–4131 (1980).
- ¹⁴³S. SOREF S. and Emelett, “Silicon waveguided components for the long-wave infrared region”, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8** (2006).
- ¹⁴⁴T SKAULI, P. S. KUO, K. L. VODOPYANOV, T. J. PINGUET, O. LEVI, L. A. EYRES, J. S. HARRIS, M. M. FEJER, B. GERARD, L. BECOUARN et E. LALLIER, “Improved dispersion relations for GaAs and applications to nonlinear optics”, *J. Appl. Phys.* **94**, 6447–6455 (2003).
- ¹⁴⁵X. WANG, J. ANTOSZEWSKI, G. PUTRINO, W. LEI, L. FARAONE et B. MIZAIKOFF, “Mercury Cadmium Telluride Waveguides A Novel Strategy for On Chip Mid Infrared Sensors”, *Analytical Chemistry* **85**, 10648–10652 (2013).
- ¹⁴⁶Y. P. LI et C. H. HENRY, “Silica-based optical integrated circuits”, *IEE Proceedings - Optoelectronics* **143**, 263–280 (1996).
- ¹⁴⁷W. GREEN, B. KUYKEN, X. LIU, M. VAN CAMP, S. ASSEFA, D. GILL, T. BARWICZ, S. SHANK et G. ROELKENS, “Mid-Infrared Silicon Photonics”, *Optical Fiber Communication Conference* (2013).
- ¹⁴⁸G. MASHANOVICH, M. MILOVSEVIC, M. NEDELJKOVIC, N. OWENS, B. XIONG, J. TEO et Y. HU, “Low loss silicon waveguides for the mid-infrared.”, *Optics express* **19**, 7112–7119 (2011).
- ¹⁴⁹A. DENSMORE, D. XU, P. WALDRON, S. JANZ, J. LAPOINTE, P. CHEBEN, a. DELAGE, B. LAMONTAGNE, J. SCHMID et E. POST, “A Silicon on Insulator Photonic Wire Based Evanescent Field Sensor”, *3rd IEEE International Conference on Group IV Photonics*, 2006. **18**, 2520–2522 (2006).

- ¹⁵⁰J. PENADES, A. KHOKHAR, M. NEDELJKOVIC et G. MASHANOVICH, “Low-Loss Mid-Infrared SOI Slot Waveguides”, *IEEE Photonics Technology* **27**, 1197–1199 (2015).
- ¹⁵¹P. T. LIN, V. SINGH, Y. CAI, L. C. KIMERLING et A. AGARWAL, “Air-clad silicon pedestal structures for broadband mid-infrared microphotronics.”, *Optics letters* **38**, 1031–1033 (2013).
- ¹⁵²T. BAEHR-JONES, A. SPOTT, R. ILIC, A. SPOTT, B. PENKOV, W. ASHER et M. HOCHBERG, “Silicon-on-sapphire integrated waveguides for the mid-infrared.”, *Optics express* **18**, 12127–12135 (2010).
- ¹⁵³Y. ZOU, H. SUBBARAMAN et S. CHAKRAVARTY, “Grating-coupled silicon-on-sapphire integrated slot waveguides operating at mid-infrared wavelengths”, *Optics Letters* **39**, 3070–3 (2014).
- ¹⁵⁴Y. HUANG, S. K. KALYONCU, Q. ZHAO, R. TORUN et O. BOYRAZ, “Silicon-on-sapphire waveguides design for mid-IR evanescent field absorption gas sensors”, *Optics Communications* **313**, 186–194 (2014).
- ¹⁵⁵R. SHANKAR, I. BULU et M. LONVCAR, “Integrated high-quality factor silicon-on-sapphire ring resonators for the mid-infrared”, *IEEE International Conference on Group IV Photonics GFP* **051108**, 17–18 (2013).
- ¹⁵⁶A. MALIK, M. MUNEEB, S. PATHAK, Y. SHIMURA, J. VAN CAMPENHOUT, R. LOO et G. ROELKENS, “Germanium-on-silicon mid-infrared arrayed waveguide grating multiplexers”, *IEEE Photonics Technology Letters* **25**, 1805–1808 (2013).
- ¹⁵⁷J. M. RAMIREZ, V. VAKARIN, C. GILLES, J. FRIGERIO, A. BALLABIO, P. CHAISAKUL, X. L. ROUX, C. ALONSO-RAMOS, G. MAISONS, L. VIVIEN, M. CARRAS, G. ISELLA et D. MARRIS-MORINI, “Low-loss ge-rich si0.2ge0.8 waveguides for mid-infrared photonics”, *Opt. Lett.* **42**, 105–108 (2017).
- ¹⁵⁸Y.-C. CHANG, V. PAEDER, L. HVOZDARA, J.-M. HARTMANN et H. P. HERZIG, “Low-loss germanium strip waveguides on silicon for the mid-infrared.”, *Opt. Lett.* **37**, 2883–5 (2012).
- ¹⁵⁹M. BRUN, P. LABEYE, G. GRAND, J. M. HARTMANN, F. BOULILA, M. CARRAS et S. NICOLETTI, “Low loss SiGe graded index waveguides for mid-IR applications”, *Opt. Express* **22**, 508–518 (2014).
- ¹⁶⁰P. T. LIN, V. SINGH, H. Y. G. LIN, T. TIWALD, L. C. KIMERLING et A. M. AGARWAL, “Low-stress silicon nitride platform for mid-infrared broadband and monolithically integrated microphotronics”, *Advanced Optical Materials* **1**, 732–739 (2013).
- ¹⁶¹P. T. LIN, V. SINGH, L. KIMERLING et A. M. AGARWAL, “Silicon nitride based mid-infrared microphotronics for sensor applications”, *IEEE SENSORS 2013 - Proceedings*, 1–4 (2013).

- ¹⁶²M. SIEGER, F. BALLU, X. WANG, S. KIM, L. LEIDNER, G. GAUGLITZ et B. MIZAIKOFF, “On Chip Integrated MidInfrared GaAs AlGaAs Mach Zehnder Interferometer”, *Analytical Chemistry* **85**, 3050–3052 (2013).
- ¹⁶³C. TSAY, E. MUJAGIĆ, C. K. MADSEN, C. F. GMACHL et C. B. ARNOLD, “Mid-infrared characterization of solution-processed As₂S₃ chalcogenide glass waveguides.”, *Optics express* **18**, 15523–15530 (2010).
- ¹⁶⁴P. MA, D. Y. CHOI, Y. YU, Z. YANG, K. VU, T. NGUYEN, A. MITCHELL, B. LUTHER-DAVIES et S. MADDEN, “High Q factor chalcogenide ring resonators for cavity-enhanced MIR spectroscopic sensing”, *Opt. Express* **23**, 19969 (2015).
- ¹⁶⁵X. XIA, Q. CHEN, C. TSAY, C. B. ARNOLD et C. K. MADSEN, “Low-loss chalcogenide waveguides on lithium niobate for the mid-infrared.”, *Optics letters* **35**, 3228–3230 (2010).
- ¹⁶⁶N. HO, M. C. PHILLIPS, H. QIAO, P. J. ALLEN, K. KRISHNASWAMI, B. J. RILEY, T. L. MYERS et N. C. ANHEIER, “Single-mode low-loss chalcogenide glass waveguides for the mid-infrared”, *Opt. Lett.* **31**, 1860 (2006).
- ¹⁶⁷C. TSAY, Y. ZHA et C. B. ARNOLD, “Solution-processed chalcogenide glass for integrated single-mode mid-infrared waveguides.”, *Optics express* **18**, 26744–26753 (2010).
- ¹⁶⁸H. LIN, L. LI, Y. ZOU, S. DANTO, J. D. MUSGRAVES et K. RICHARDSON, “Demonstration of high- Q mid-infrared chalcogenide glass-on-silicon resonators”, *Optics Letters* **38**, 1470–1472 (2015).
- ¹⁶⁹P. T. LIN, V. SINGH, J. HU, K. RICHARDSON, J. D. MUSGRAVES, I. LUZINOV, J. HENSLEY, L. C. KIMERLING et A. AGARWAL, “Chip-scale Mid-Infrared chemical sensors using air-clad pedestal silicon waveguides.”, *Lab Chip* **13**, 2161–6 (2013).
- ¹⁷⁰P. T. LIN, S. W. KWOK, H. G. LIN, V. SINGH, L. C. KIMERLING, G. M. WHITESIDES et A. AGARWAL, “Mid-Infrared Spectrometer Using Opto-Nano fluidic Slot-Waveguide for Label-Free On-Chip Chemical Sensing”, *Nano Letters* **14**, 231–238 (2014).
- ¹⁷¹C. CHARLTON, M. GIOVANNINI, J. FAIST et B. MIZAIKOFF, “Fabrication and characterization of molecular beam epitaxy grown thin-film GaAs waveguides for mid-infrared evanescent field chemical sensing”, *Analytical Chemistry* **78**, 4224–4227 (2006).
- ¹⁷²A. B. SEDDON, “Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications”, *Journal of Non-Crystalline Solids* **184**, 44–50 (1995).
- ¹⁷³B. J. EGGLETON, B. LUTHER-DAVIES et K. RICHARDSON, “chalcogenide photonics”, *Nature Photonics* **5**, 725–725 (2011).
- ¹⁷⁴M. D. PELUSI, V. G. TA, L. FU, M. ERIC, M. LAMONT, S. MADDEN, D. CHOI, D. BULLA, B. LUTHER-DAVIES et B. J. EGGLETON, “Applications of Highly-Nonlinear Chalcogenide Signal Processing”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **14**, 529–539 (2008).

- ¹⁷⁵F. ZARZYCHI, *Les verres et l'état vitreux* (Masson, 1982).
- ¹⁷⁶V. NAZABAL, F. CHARPENTIER, J. L. ADAM, P. NEMEC, H. LHERMITE, M. L. BRANDILY-ANNE, J. CHARRIER, J. P. GUIN et A. MOREAC, "Sputtering and pulsed laser deposition for near- and mid-infrared applications: A comparative study of Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ and Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ amorphous thin films", *International Journal of Applied Ceramic Technology* **8**, 990–1000 (2011).
- ¹⁷⁷D. INDUSTRY, *Verre de selenide*, http://img.directindustry.com/images_di/photo-mg/37313-4107879.jpg, Accessed: 2016-02-19.
- ¹⁷⁸SPIE, *Verre de telluride*, http://www.spie.org/images/Graphics/Newsroom/Imported-2012/004235/004235_big.jpg, Accessed: 2016-02-19.
- ¹⁷⁹K. RICHARDSON, D. KROL et K. HIRAO, "Glasses for Photonic Applications", *International Journal of Applied Glass Science* **1**, 74–86 (2010).
- ¹⁸⁰F. CHARPENTIER, B. BUREAU, J. TROLES, C. BOUSSARD-PLÉDEL, K. MICHEL-LE PIERRÈS, F. SMEKTALA et J. L. ADAM, "Infrared monitoring of underground CO₂ storage using chalcogenide glass fibers", *Optical Materials* **31**, 496–500 (2009).
- ¹⁸¹D. LE COQ, K. MICHEL, J. KEIRSSE, C. BOUSSARD-PLÉDEL, G. FONTENEAU, B. BUREAU, J. M. LE QUÉRÉ, O. SIRE et J. LUCAS, "Infrared glass fibers for in-situ sensing, chemical and biochemical reactions", *Comptes Rendus Chimie* **5**, 907–913 (2002).
- ¹⁸²B. BUREAU, X. H. ZHANG, F. SMEKTALA, J. L. ADAM, J. TROLES, H. MA, C. BOUSSARD-PLÉDEL, J. LUCAS, P. LUCAS et D. LE COQ, "Recent advances in chalcogenide glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* **345–346**, 276–283 (2004).
- ¹⁸³X. XIA, Q. CHEN, C. TSAY, C. B. ARNOLD et C. K. MADSEN, "Low-loss chalcogenide waveguides on lithium niobate for the mid-infrared", *Optics Letters* **35**, 3228 (2010).
- ¹⁸⁴S. BORDAS et M. T. CLAVAGUERA-MORA, "Glass Formation and Crystallization Kinetics of some Ge-Sb-Se Glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* **119**, 232–237 (1990).
- ¹⁸⁵L. F. SANTOSA, A. GANJOOB, H. JAIN et R. M. ALMEIDA, "Optical and spectroscopic characterization of germanium selenide glass films", *Non-Oxide and New Optical Glasses* **16 355**, 37–42 (2009).
- ¹⁸⁶P. NEMEC, M. OLIVIER, E. BAUDET, A. KALENDOVA, P. BENDA et V. NAZABAL, "Optical properties of (GeSe₂)_{100-x}(Sb₂Se₃)_x glasses in near- and middle-infrared spectral regions", *Materials Research Bulletin* **51**, 176–179 (2014).
- ¹⁸⁷T. KATSUYAMA, "Glass-Forming Regions of Ternary Ge–Te–Al and Ge–Te–Sb Chalcogenide Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, 177–178 (1992).
- ¹⁸⁸E. BAUDET, "Microcapteurs optiques fonctionnant dans l'infrarouge pour la détection de polluants émergents en eaux souterraines et marines", thèse de doct. (Université de Rennes 1, 2015).

- ¹⁸⁹W. H. WEI, S. XIANG, S. W. XU, L. FANG et R. P. WANG, “Structural investigation on gexsb10se90x glasses using x ray photoelectron spectra”, *Journal of Applied Physics* **183506** (2014).
- ¹⁹⁰V. S. SHIRYAEVA, A. P. VELMUZHOVA, Z. TANGC, M. CHURBANOVA et A. SEDDONC, “Preparation of high purity glasses in the Ga–Ge–As–Se system. ”, *Optical Materials* **37**, 18–23 (2014).
- ¹⁹¹T. KOHOUTEK, T. WAGNER, J. ORAVA, M. KRBAL, J. ILAVSKY, D. VESELY et M. FRUMAR, “Multilayer systems of alternating chalcogenide As-Se and polymer thin films prepared using thermal evaporation and spin-coating techniques”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 1268–1271 (2007).
- ¹⁹²Y. CHEN, X. SHEN, R. WANG, G. WANG, S. DAI, T. XU et Q. NIE, “Optical and structural properties of Ge-Sb-Se thin films fabricated by sputtering and thermal evaporation”, *Journal of Alloys and Compounds* **548**, 7–12 (2013).
- ¹⁹³D. FREEMAN, S. MADDEN et B. LUTHER-DAVIES, “Fabrication of planar photonic crystals in a chalcogenide glass using a focused ion beam”, *Optics Express* **13**, 3079–3086 (2005).
- ¹⁹⁴R. K. PAN, H. Z. TAO, J. Z. WANG, J. Y. WANG, H. CHU, T. J. ZHANG, D. F. WANG et X. J. ZHAO, “Structure and optical properties of amorphous Ge–Se films prepared by pulsed laser deposition”, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* **114** (2013).
- ¹⁹⁵P. NEMEC, V. NAZABAL et M. FRUMAR, “Photoinduced phenomena in amorphous As₄Se₃ pulsed laser deposited thin films studied by spectroscopic ellipsometry”, *Journal of Applied Physics* **106** (2009).
- ¹⁹⁶V. NAZABAL, P. NEMEC, A. M. JURDYC, S. ZHANG, F. CHARPENTIER, H. LHERMITE, J. CHARRIER, J. P. GUIN, A. MOREAC, M. FRUMAR et J. L. ADAM, “Optical waveguide based on amorphous Er³⁺-doped Ga-Ge-Sb-S(Se) pulsed laser deposited thin films”, *Thin Solid Films* **518**, 4941–4947 (2010).
- ¹⁹⁷E. MCCLANAHAN et N. LAEGREID, *Sputtering by particle bombardment* (Springer, 1991).
- ¹⁹⁸X. SUN, K. GAO, X. PANG, H. YANG et A. A. VOLINSKY, “Thickness effect on the band gap of magnetron sputtered Pb₄₅Se₄₅O₁₀ thin films on Si”, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **67**, 152–158 (2015).
- ¹⁹⁹E. BAUDET, A. GUTIERREZ-ARROYO, P. NEMEC, L. BODIOU, J. LEMAITRE, O. D. SAGAZAN, H. LHERMITTE, E. RINNERT, K. MICHEL, B. BUREAU, J. CHARRIER et V. NAZABAL, “Selenide sputtered films development for mir environmental sensor”, *Opt. Mater. Express* **6**, 2616–2627 (2016).
- ²⁰⁰F. A. JENKINS et H. E. WHITE, *Fundamental of optics*, 4^e éd., 9 (McGraw-Hill Primis, 2001).

- ²⁰¹S. M. SZE et K. N. KWOK, *Physics of semiconductor devices*, 3^e éd. (Wiley, 2006).
- ²⁰²M. HUBERT, L. CALVEZ, F. TESSIER, P. LUCAS et X. H. ZHANG, “Nanoporous surface of infrared transparent chalcogenide glass-ceramics by chemical etching”, *Materials Research Bulletin* **47**, 4076–4081 (2012).
- ²⁰³M.-L. ANNE, J. KEIRSSE, V. NAZABAL, K. HYODO, S. INOUE, C. BOUSSARD-PLEDEL, H. LHERMITE, J. CHARRIER, K. YANAKATA, O. LOREAL, J. LE PERSON, F. COLAS, C. COMPÈRE et B. BUREAU, “Chalcogenide Glass Optical Waveguides for Infrared Biosensing”, *Sensors* **9**, 7398–7411 (2009).
- ²⁰⁴D. Y. CHOI, S. MADEN, A. RODE, R. WANG et B. LUTHER-DAVIES, “Plasma etching of AS(2)S(3) films for optical waveguides”, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 3179–3183 (2008).
- ²⁰⁵A. GUTIERREZ-ARROYO, E. BAUDET, L. BODIOU, J. LEMAITRE, I. HARDY, F. FAIJAN, B. BUREAU, V. NAZABAL et J. CHARRIER, “Optical characterization at 7.7 μm of an integrated platform based on chalcogenide waveguides for sensing applications in the mid-infrared”, *Opt. Express* **24**, 23109–23117 (2016).
- ²⁰⁶C. MEOLA et G. M. CARLOMAGNO, “Recent advances in the use of infrared thermography”, *Measurement Science and Technology* **15**, R27–R58 (2004).
- ²⁰⁷V. SINGH, P. T. LIN, N. PATEL, H. LIN, L. LI et Y. ZOU, “Mid-infrared materials and devices on a Si platform for optical sensing”, *Science and Technology of Advance Materials* **014603** (2014).
- ²⁰⁸P. T. LIN, V. SINGH, J. HU, K. RICHARDSON et D. MUSGRAVES, “Chip-scale Mid-Infrared chemical sensors using air-clad pedestal silicon waveguides”, *Lab on chip* **13**, 2161–2166 (2013).
- ²⁰⁹D. VALLERO, *Fundamentals of Air Pollution*, 5th (Academic Press, 2014).
- ²¹⁰S. STEINLE, S. REIS et C. E. SABEL, “Quantifying human exposure to air pollution—moving from static monitoring to spatio-temporally resolved personal exposure assessment”, *Science of The Total Environment* **443**, 184–193 (2013).
- ²¹¹J. C. LOPEZ, G. QUIJANO, J. M. SOUZA T. S. and Estrada, R. LEBRERO et R. MUNOZ, “Biotechnologies for greenhouse gases (CH₄, N₂O, and CO₂) abatement: State of the art and challenges”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **97**, 2277–2303 (2013).
- ²¹²A. K. LUHAR, D. M. ETHERIDGE, R. LEUNING, Z. LOH, C. R. JENKINS et E. YEE, “Locating and quantifying greenhouse gas emissions at a geological CO₂ storage site using atmospheric modeling and measurements”, *J. Geophys. Res. Atmos.* **119**, 10959–10979 (2014).
- ²¹³J. REILLY, M. MAYER et J. HARNISCH, “The Kyoto Protocol and non-CO₂ greenhouse gases and carbon sinks”, *Environ. Model. Assess.* **7**, 217–229 (2002).
- ²¹⁴V. W. WELDON, P. PHELAN et J. HEGARTY, “Methane and carbon dioxide sensing using a dfb laser diode operating at 1.64 μm ”, *Electronics Letters* **29**, 560–563 (1993).

- ²¹⁵R. SIEBERT et J. MULLER, “Infrared integrated optical evanescent field sensor for gas analysis: Part I: System design”, *Sensors and Actuators, A: Physical* **119**, 138–149 (2005).
- ²¹⁶F. STARECKI, F. CHARPENTIER, J. L. DOUALAN, L. QUETEL, K. MICHEL, R. CHAHAL, J. TROLES, B. BUREAU, A. BRAUD, P. CAMY, V. MOIZAN et V. NAZABAL, “Mid-IR optical sensor for CO₂ detection based on fluorescence absorbance of Dy³⁺:Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ fibers”, *Sensors Actuators B Chem.* **207**, 518–525 (2015).
- ²¹⁷R. N. DANSBY-SPARKS, J. JIN, S. J. MECHERY, U. SAMPATHKUMARAN, T. W. OWEN, B. D. YU, K. GOSWAMI, K. HONG, J. GRANT et Z. L. XUE, “Fluorescent-dye-doped sol-gel sensor for highly sensitive carbon dioxide gas detection below atmospheric concentrations”, *Anal. Chem.* **82**, 593–600 (2010).
- ²¹⁸F. JOOS, R. ROTH, J. S. FUGLESTVEDT, G. P. PETERS, I. G. ENTING, W. von BLOH, V. BROV-KIN, E. J. BURKE, M. EBY, N. R. EDWARDS, T. FRIEDRICH, T. L. FRÖLICHER, P. R. HALLO-RAN, P. B. HOLDEN, C. JONES, T. KLEINEN, F. T. MACKENZIE, K. MATSUMOTO, M. MEIN-SHAUSEN, G.-K. PLATTNER, A. REISINGER, J. SEGSCHEIDER, G. SHAFFER, M. STEINA-CHER, K. STRASSMANN, K. TANAKA, A. TIMMERMANN et A. J. WEAVER, “Carbon dioxide and climate impulse response functions for the computation of greenhouse gas metrics: a multi-model analysis”, *Atmospheric Chemistry and Physics* **13**, 2793–2825 (2013).
- ²¹⁹T. STOCKER, G. K. QIN, M. PLATTNER, S. K. TIGNOR, J. ALLEN, A. BOSCHUNG, Y. NAUELS, V. XIA, V. BEX et M. P.M., “Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*”, *Ipcc*, 1–29 (2013).
- ²²⁰M. SCHOELL, “Multiple origins of methane in the earth”, *Chemical Geology* **71**, Origins of Methane in the Earth, 1–10 (1988).
- ²²¹O. BREAS, C. GUILLOU, F. RENIERO et E. WADA, “The global methane cycle: isotopes and mixing ratios, sources and sinks”, *Isotopes in Environmental and Health Studies* **37**, PMID: 12723792, 257–379 (2001).
- ²²²A MOISER, D SCHIMEL, D VALENTINE, K BRONSON et W PARTON, “Methane and nitrous-oxide fluxes in native, fertilized and cultivated grasslands”, *Nature* **350**, 330–332 (1991).
- ²²³Y. CAO, N. P. SANCHEZ, W. JIANG, R. J. GRIFFIN, F. XIE, L. C. HUGHES, C. ZAH et F. K. TITTEL, “Simultaneous atmospheric nitrous oxide, methane and water vapor detection with a single continuous wave quantum cascade laser”, *Optics Express* **23**, 2121 (2015).
- ²²⁴M. ALREFAE, E. T. ES-SEBBAR et A. FAROOQ, “Absorption cross-section measurements of methane, ethane, ethylene and methanol at high temperatures”, *Journal of Molecular Spectroscopy* **303**, 8–14 (2014).
- ²²⁵T. HULGAARDT et K. D. JOHANSEN, “Nitrous Oxide Sampling , Analysis , and Emission Measurements from Various Combustion Systems”, *Environ. Progress* **11** (1992).

- ²²⁶T. WEI, W. DONG, Q. YAN, J. CHOU, Z. YANG et D. TIAN, “Developed and Developing World Contributions to Climate System Change Based on Carbon Dioxide, Methane and Nitrous Oxide Emissions”, *Advances in Atmospheric Sciences* **33**, 632–643 (2016).
- ²²⁷J. WOJTAS, Z. BIELECKI, T. STACEWICZ, J. MIKOLAJCZYK, R. MEDRZYCKI et B. RUTECKA, “Application of quantum cascade lasers in nitric oxide and nitrous oxide detection”, *Acta Physica Polonica A* **120**, 794–797 (2011).
- ²²⁸R. A. TOTH, “Line-frequency measurements and analysis of N(2)O between 900 and 4700 cm(-1).”, *Applied optics* **30**, 5289–315 (1991).
- ²²⁹J. E. LOGSDON et R. LOKE, *Isopropyl alcohol. kirk-othmer encyclopedia of chemical technology*. (Wiley, 2000).
- ²³⁰P. N.N. L. (PNNL), *Spectre d'absorption des substances liquides dans l'ir*, <http://vpl.astro.washington.edu/spectra/allmoleculeslist.htm>, Accessed: 2016-11-14.
- ²³¹A. BELAY et A. V. GHOLAP, “Determination of integrated absorption cross-section, oscillator strength and number density of caffeine in coffee beans by the integrated absorption coefficient technique”, *International Journal of Physical Sciences* **4**, 722–728 (2009).
- ²³²J. C. DOBROWOLSKI, S. OSTROWSKI, R. KOLOS et M. H. JAMROZ, “Ar-matrix ir spectra of 2-propanol and its od, d 7 and d8 isotopologues”, *Vibrational Spectroscopy* **48**, 82–91 (2008).
- ²³³P. RASPOR et D. GORANOVIC, “Biotechnological applications of acetic acid bacteria”, *Critical Reviews in Biotechnology* **28**, 101–124 (2008).
- ²³⁴R. LU, W. W. LI, B. MIZAIKOFF, A. KATZIR, Y. RAICHLIN, G. P. SHENG et H. Q. YU, “High-sensitivity infrared attenuated total reflectance sensors for in situ multicomponent detection of volatile organic compounds in water”, *Nat. Protocols* **11**, 377–386 (2016).
- ²³⁵D. M. WIELICZKA, S. WENG et M. R. QUERRY, “Wedge shaped cell for highly absorbent liquids: infrared optical constants of water.”, *Applied optics* **28**, 1714–1719 (1989).
- ²³⁶R. GOBEL, R. W. SEITZ, S. A. TOMELLINI, R. KRKA et R. KELLNER, “Infrared attenuated total reflection spectroscopic investigations of the diffusion behaviour of chlorinated hydrocarbons into polymer membranes”, *Vibrational Spectroscopy* **8**, 141–149 (1995).
- ²³⁷H. G. GORCHEV et G. OZOLINS, “WHO guidelines for drinking-water quality.”, *WHO Chron.* **38**, 104–108 (2011).
- ²³⁸*Décision 2007/417/ce: non-inscription du diuron à l'annexe i de la directive 91/414/cee du conseil et le retrait des autorisations de produits phytopharmaceutiques contenant cette substance*, Journal officiel de l'FR 'Union européenne, 2007.
- ²³⁹D. MARCUSE, *Theory of dielectric optical waveguides*, New York (Academic Press, 1991).

- ²⁴⁰D. L. LEE, *Electromagnetic principles of integrated optics*, New York (John Wiley et Sons, 1986).
- ²⁴¹A. W. SNYDER et J. D. LOVE, *Optical waveguide theory*, London (Springer, 2007).
- ²⁴²A. GUTIERREZ-ARROYO, E. BAUDET, L. BODIQU, V. NAZABAL, E. RINNERT, K. MICHEL, B. BUREAU, F. COLAS et J. CHARRIER, “Theoretical study of an evanescent optical integrated sensor for multipurpose detection of gases and liquids in the mid-infrared”, *Sensors and Actuators B: Chemical* **242**, 842–848 (2017).
- ²⁴³J. CHARRIER, V. NAZABAL et B. BUREAU, “Evanescent wave optical micro-sensor based on chalcogenide glass”, *Sensor Actuat B-Chem.* **173**, 468–476 (2012).
- ²⁴⁴M. ALREFAE, E. ES-SEBBAR et A. FAROOQ, “Absorption cross-section measurements of methane, ethane, ethylene and methanol at high temperatures”, *Journal of Molecular Spectroscopy* **303**, 8–14 (2014).
- ²⁴⁵L. S. ROTHMAN, I. E. GORDON, A. BARBE, C. BENNER, P. F. BERNATH, M. BIRK, V. BOUDON, L. R. BROWN, A. CAMPARGUE, J. P. CHAMPION, K. CHANCE, L. H. COUDERT, V. DANA, V. M. DEVI, M. SIMECKOVA, M. A. H. SMITH, K. SUNG, S. A. TASHKUN, J. TENNYSON, R. A. TOTH, A. C. VANDAELE et J. V. AUWERA, “The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **110** (2009).
- ²⁴⁶N. I. for OCCUPATIONAL SAFETY et H. (NIOSH), *International chemical safety cards (icsc). methane. icsc 0291.cas: 74-82-8*, rapp. tech., Consulté: Mai 2016 (2010).
- ²⁴⁷E. ANSES French Agency for FOOD et O. H. SAFETY, *Carbon dioxide in indoor air*, rapp. tech., Consulté mai 2016 (2013).
- ²⁴⁸R. American Society of HEATING et A. C. ENGINEERS, *Ashrae standard 62.1-2013. ventilation for acceptable indoor air quality*, rapp. tech., Consulté mai 2016 (2013).
- ²⁴⁹K. H. HOERAUF, C. KOLLER, K. TAEGER et J. HOBBAHN, “Occupational exposure to sevoflurane and nitrous oxide in operating room personnel”, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **69**, 134–138 (1997).
- ²⁵⁰Z. HAN, P. LIN, V. SINGH, L. KIMERLING, J. HU, K. RICHARDSON, A. AGARWAL et D. T. H. TAN, “On-chip mid-infrared gas detection using chalcogenide glass waveguide”, *Applied Physics Letters* **108** (2016).
- ²⁵¹Y. CAO, N. SANCHEZ, W. JIANG, R. J. GRIFFIN, F. XIE, L. C. HUGHES, C. ZAH et F. K. TITTEL, “Simultaneous atmospheric nitrous oxide, methane and water vapor detection with a single continuous wave quantum cascade laser”, *Opt. Express* **23**, 2121–2132 (2015).
- ²⁵²G. M. HALE et M. R. QUERRY, “Optical constants of water in the 200-nm to 200 μm wavelength region”, *Appl. Opt.* **12**, 555–563 (1973).
- ²⁵³W. H. ORGANIZATION, *Guidelines for drinking water quality*, rapp. tech., Consulté mai 2016 ()

- ²⁵⁴R. GOBEL, R. SEITZ, S. TOMELLINI, R. KRŠKA et R. KELLNER, “Infrared attenuated total reflection spectroscopic investigations of the diffusion behaviour of chlorinated hydrocarbons into polymer membranes”, *Vibrational Spectroscopy* **8**, 141–149 (1995).
- ²⁵⁵P. K. TIEN, “Light waves in thin films and integrated optics”, *Appl. Opt.* **10** (1971).
- ²⁵⁶E. BAUDET, “Microcapteurs optiques fonctionnant dans l’infrarouge pour la détection de polluants émergents en eaux souterraines et marines”, thèse de doct. (Université de Rennes 1, 2015).
- ²⁵⁷S. ARAI, K. TSUJIMOTO et S. TACHI, “Deposition in dry-etching gas plasmas”, *Japanese Journal of Applied Physics* **31**, 2011 (1992).
- ²⁵⁸P. MA, D. Y. CHOI, Y. YU, X. GAI, Z. YANG, S. DEBBARMA, S. MADDEN et B. LUTHER-DAVIES, “Low-loss chalcogenide waveguides for chemical sensing in the mid-infrared.”, *Optics express* **21**, 29927–37 (2013).
- ²⁵⁹J. CHARRIER, M. L. ANNE, H. LHERMITE, V. NAZABAL, J. P. GUIN, F. CHARPENTIER, T. JOUAN, F. HENRIO, D. BOSCH et J. L. ADAM, “Sulphide gagesbs sputtered films. fabrication and optical characterizations of planar and rib optical waveguides”, *J. Appl. Phys.* **104** (2008).
- ²⁶⁰Y. WANG, Y. ABE, Y. MATSUURA, M. MIYAGI et H. UYAMA, “Refractive indices and extinction coefficients of polymers for the mid-infrared region”, *Appl. Opt.* **37**, 7091–7095 (1998).
- ²⁶¹J. CHAMBERLAIN, “On a relation between absorption strength and refractive index”, *Infrared Phys.* **5** (1965).
- ²⁶²P. T. LIN, S. W. KWOK, H. G. LIN, V. SINGH, L. C. KIMERLING, G. M. WHITESIDES et A. AGARWAL, “Mid-Infrared Spectrometer Using Opto-Nano fluidic Slot-Waveguide for Label-Free On-Chip Chemical Sensing”, *Nanoletters* **14**, 231–238 (2014).

Publications et communications

Publications dans des revues internationales à comité de lecture:

1. P. Girault, N. Lorrain, J. Lemaitre, L. Poffo, M. Guendouz, I. Hardy, M. Gadonna, A. Gutierrez, L. Bodiou and J. Charrier..
Racetrack micro-resonators based on ridge waveguides made of porous silica. *Optical Materials.* **50**, B, pp.167–174 (2015).
DOI: \url{http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2015.10.017}
2. E. Baudet, A. Gutierrez-Arroyo, P. Nemeč, L. Bodiou, J. Lemaitre, O. De Sagazan, H. Lhermite, E. Rinnert, K. Michel, B. Bureau, J. Charrier, and V. Nazabal.
Selenide films development for MIR environmental sensor. *Optical Materials Express.* **6**, 8, pp. 2616-2627 (2016).
DOI: \url{http://dx.doi.org/10.1364/OME.6.002616}
3. A. Gutierrez-Arroyo, E. Baudet, L. Bodiou, J. Lemaitre, I. Hardy, F. Faijan, B. Bureau, V. Nazabal and J. Charrier.
Optical Characterization at 7.7 μm of an Integrated Platform based on Chalcogenide Waveguides for Sensing Applications in the Mid-InfraRed. *Optics Express.* **24**,20, pp. 23109-23117 (2016).
DOI: \url{http://dx.doi.org/10.1364/OE.24.023109}
1. A. Gutierrez-Arroyo, E. Baudet, L. Bodiou, V. Nazabal, E. Rinnert, K. Michel, B. Bureau, F. Colas and J. Charrier.
Theoretical study of an evanescent optical integrated sensor for multipurpose detection of gases and substances in aquatic environments in the Mid-Infrared. *Sensors and Actuators B.* **242**, pp. 842-848 (2017).
DOI: \url{http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.174}

Communications

- Aldo Gutiérrez, Emeline Baudet, Loïc Bodiou, Jonathan Lemaitre, Isabelle Hardy, Virginie Nazabal, Bruno Bureau et Joël Charrier.
Developpement d'une plateforme optique intégrée à base de verres de chalcogénure pour des applications capteur dans le moyen infrarouge. *Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG), Rennes, Juillet, 2015* Rennes, France (2015).
- Jonathan Lemaitre, Loïc Bodiou, Enguerran Delcourt, Pauline Girault, Aldo Gutierrez, Mohammed Guendouz, Luiz Poffo, Isabelle Hardy, Nathalie Lorrain, Joël Charrier, Emeline Baudet, Virginie Nazabal, Sylvain Achelle, Maud Guézo, Thomas Batté, Hervé Folliot.
Developpement de circuits optiques intégrés à partir de matériaux spécifiques. *Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG), Rennes, Juillet, 2015* Rennes, France (2015).

- Aldo Gutiérrez, Emeline Baudet, Loïc Bodiou, Jonathan Lemaitre, Isabelle Hardy, Virginie Nazabal, Pauline Girault, Nathalie Lorrain, Mohammed Guendouz, Bruno Bureau et Joël Charrier.
Capteur en Optique Intégrée à Base de Verres de Chalcogénure pour la Détection de Polluants dans le Moyen-Infrarouge.
Contrôles et Mesures Optiques pour l'Industrie (CMOI), Novembre, 2015.
- Aldo Gutierrez-Arroyo, Pauline Girault, Jonathan Lemaitre, Mohammed Guendouz, Nathalie Lorrain, Loïc Bodiou et Joël Charrier.
Light propagation in porous silicon planar waveguide at 7.7 μm .
Porous Semiconductors - Science and Technology (PSST), Tarragona, Spain (2016).
- Loïc Bodiou, Jonathan Lemaitre, Aldo Gutiérrez Yannick Dumeige, Isabelle Hardy, Nathalie Lorrain, Luiz Poffo, Mohammed Guendouz and Joël Charrier.
Mid-infrared optical properties of integrated Pr³⁺-doped chalcogenides ridge waveguides.
EMRS 2016. Lille, France (2016).
- Aldo Gutierrez-Arroyo, J. Lemaitre, L. Bodiou, I. Hardy et J. Charrier.
Integrated Platform in Chalcogenide Glasses for Optical Sensing in the Mid-InfraRed.
18th European Conference on Integrated Optics (ECIO) 2016. Warsaw, Poland (2016).
- Aldo Gutierrez-Arroyo, J. Lemaitre, P. Girault, M. Guendouz, N. Lorrain, L. Bodiou et J. Charrier.
Study of optical ridge waveguide based on porous silicon layers at 7.7 μm . *18th European Conference on Integrated Optics (ECIO) 2016. Warsaw, Poland (2016).*
- Aldo Gutiérrez-Arroyo, Loïc Bodiou, Jonathan Lemaitre, Isabelle Hardy, Joël Charrier, Emeline Baudet, Florent Starecki, Catherine Boussard, Bruno Bureau, Virginie Nazabal, Jean-Louis Doualan, Alain Braud, Patrice Camy.
Developpement d'une plateforme en optique intégrée en verres de chalcogénure pour le moyen infrarouge. *Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG). Bordeaux, France (2016).*
- L. Poffo, P. Girault, N. Lorrain, J. Lemaitre, M. Guendouz, P. Azuelos, I. Hardy, A. Gutierrez-Arroyo, L. Bodiou, M. Thual et J. Charrier.
Integrated racetrack micro-resonator based on porous silicon ridge waveguides.
18th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON). Trento, Italy (2016).
- S. D. Le, E. Delcourt, P. Girault, A. Gutierrez-Arroyo, P. Azuelos, N. Lorrain, L. Bodiou, L. Poffo, J.-M. Goujon, Y. Dumeige, I. Hardy, P. Rochard, J. Lemaitre, P. Pirasteh, M. Guendouz, T. Chartier, L. Quétel, S. Claudot, J. Charrier and M. Thual.
Micro-lensed fibers for coupling optimization in optical fibers and photonic integrated circuits.
9th International Conference on Photonics & Applications (ICPa-9). Ninh Binh City, Vietnam (2016).
- Aldo Gutierrez-Arroyo, Loïc Bodiou, Jonathan Lemaitre, Emeline Baudet, Marion Baillieul, Isabelle Hardy, Virginie Nazabal et Joël Charrier.
Mid-Infrared chemical sensing using a chalcogenide integrated transducer.
19th European Conference on Integrated Optics (ECIO) 2017. Eindhoven, Netherlands (2017).
- Loïc Bodiou, Jonathan Lemaitre, Walid El Ayed, Aldo Gutierrez-Arroyo, Yannick Dummeige, Isabelle Hardy, Joel Charrier, Florent Starecki, Emeline Baudet, Radwan Chahal, Virginie Nazabal, Jean-Louis Doualan, Alain Braud, Partrice Camy, Petr Nemeč.
Rare-earth doped selenides active waveguides for integrated mid-infrared sensing applications.
19th European Conference on Integrated Optics (ECIO) 2017. Eindhoven, Netherlands (2017).
- Jonathan Lemaitre, Aldo Gutierrez-Arroyo, Enguerran Delcourt, Walid El Ayed, Parastesh Pirasteh, Loïc Bodiou, Yannick Dummeige, Isabelle Hardy, Joel Charrier, Emeline Baudet, Florent Starecki, Radwan Chahal, Marion Baillieul, Virginie Nazabal.
Chalcogenides photonic integrated circuits for near- and mid-infrared applications.
9th European Conference on Integrated Optics (ECIO) 2017. Eindhoven, Netherlands (2017).

Thesis abstract

The mid-infrared is a spectral range (2-20 μm) of great scientific and technological interest. Indeed, the strong vibrational absorption bands of numerous molecules overlap this wavelength range. Thus, the mid-infrared has become in the last years a suitable solution for chemical sensing applications in gas or liquid phase. Furthermore, on-chip sensors provide several advantages over other kind of sensors, such as high integration of elements in a compact device and low fabrication cost by an easy-going to mass production. They could allow quantitative, sensitive and selective detection for health, defense and environmental applications. This thesis presents the design, fabrication and optical characterization at 7.7 μm of a spectroscopic optical integrated sensor based on chalcogenide glasses. Ge-Sb-Se multilayered structures were deposited by RF magnetron sputtering. Using i-line photolithography and fluorine-based reactive ion etching (RIE-ICP), ridge waveguides were processed as straight waveguide, Y-junction, spiral and S-shape waveguides. Single-mode optical propagation at 7.7 μm was observed by optical near-field imaging and optical propagation losses of 2.5 dB/cm were measured. Finally, chemical substances in liquid phase (isopropanol - and acetic acid, both dissolved in cyclohexane) were detected at 7.7 μm by evanescent field. Limits of detection of 2 %v/v and 0.2 %v/v are demonstrated, respectively, for isopropanol and acetic acid. Furthermore, simulations were performed to assess the potential of the optical integrated sensor to achieve limits of detection lower than environmental and health standards for air and water pollutants. These results represent a first promising step towards the development of mid-infrared applications at the Foton laboratory.

Résumé de la thèse

Le moyen infrarouge est la région spectrale comprise entre 2 et 20 μm . Cette gamme de longueurs d'onde présente un fort intérêt scientifique grâce à la présence des transitions vibrationnelles fondamentales caractéristiques d'espèces moléculaires en phase liquide ou gazeuse. Les capteurs en optique intégrée sont devenus une excellente alternative pour la détection in situ car ils présentent certains avantages sur les autres types de capteurs, tels que l'intégration des éléments dans un dispositif compact. Ils sont capables d'effectuer des détections sélectives et quantitative dans divers domaines sociétaux tels que la santé, la défense et l'environnement. Dans cette thèse, nous présentons la conception, la fabrication et la caractérisation à 7.7 μm d'un transducteur spectroscopique intégré à base de verres de chalcogénures. Des couches à base de Ge-Sb-Se ont été déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron. Des guides d'onde de type ridge ont ensuite été mise en forme, par photolithographie et gravure sèche (gravure ionique réactive) avec un plasma de CHF_3 . Différentes structures ont ainsi pu être réalisées : guides droits, jonctions Y, guide en spirale ou encore guides en S. En outre, la propagation guidée a été observé à 7.7 μm et des pertes de propagation égales à 2.5 dB/cm ont été mesurées à cette longueur d'onde. Enfin, des substances chimiques en phase liquide (isopropanol et acide acétique dissous dans du cyclohexane) ont été détectées par onde évanescente. Des limites de détection égales à 2 %v/v et 0.2 %v/v ont été, respectivement, démontrées à 7.7 μm pour l'isopropanol et l'acide acétique. Enfin, des simulations ont démontré le potentiel de ce capteur intégré pour la détection de substances polluantes contenues dans l'eau ou dans l'air avec des limites de détection inférieures à celles imposées par les normes internationales de l'environnement. L'ensemble de ces résultats représente une première étape prometteuse vers le développement d'applications dans le moyen Infrarouge au sein du laboratoire Foton.