



**HAL**  
open science

# Réalisation d'un micro-capteur optofluidique pour la mesure déportée de radionucléides

Timothée Allenet

► **To cite this version:**

Timothée Allenet. Réalisation d'un micro-capteur optofluidique pour la mesure déportée de radionucléides. Optique / photonique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAT041 . tel-01900543

**HAL Id: tel-01900543**

**<https://theses.hal.science/tel-01900543>**

Submitted on 22 Oct 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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Optique et radiofréquences**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Timothée ALLENET**

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

préparée au sein de l'**Institut de Microélectronique,  
Électromagnétisme et Photonique-Laboratoire  
d'Hyperfréquences et de Caractérisation (IMEP-LaHC)**

dans l'**École Doctorale Électronique, Électrotechnique  
Automatisme et Traitement du Signal (EEATS)**

## **Réalisation d'un micro-capteur optofluidique pour la mesure déportée de radionucléides**

Thèse soutenue publiquement le **20 juin 2018**,  
devant le jury composé de :

**Pr. Anne KAMINSKI**

Professeur des universités, Grenoble INP, Présidente

**Pr. Célia SANCHEZ**

Professeur des universités, Université Nationale Autonome de Mexico, Rapporteuse

**Pr. Philippe SIGNORET**

Professeur des universités, Université Montpellier, Rapporteur

**Dr. Danièle ROUDIL**

Présidente de la CETAMA, Examinatrice

**Dr. Davide BUCCI**

Maître de conférence, Grenoble INP, Co-directeur de thèse

**Pr. Jean-Emmanuel BROQUIN**

Professeur des universités, Grenoble INP, Directeur de thèse





---

---

*We confront real challenges  
but it's what we do in the face of these challenges  
that really defines who we are...*  
-Chokwe Antar Lumumba

À ma famille...

---

# Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Jean-Emmanuel Broquin, directeur de l'IMEP-LAHC, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude aux membres de mon jury de soutenance. Mes respectueux remerciements vont à Mme. Anne Kaminsky, professeur de l'INP Grenoble pour avoir présidé le comité, Mme. Célia Sanchez, professeur de l'Université Nationale Autonome de Mexico et Mr. Philippe Signoret, professeur de l'Université de Montpellier pour avoir accepté de rapporter sur mon manuscrit ainsi que Mme. Danièle Roudil, présidente de la CETAMA, pour avoir examiné l'ensemble de mon travail.

J'adresse mes salutations les plus sincères à mes directeurs de thèse Davide Bucci et Jean-Emmanuel Broquin. Puisque la thèse reste une formation et que l'important c'est d'évoluer étape par étape, merci de m'avoir laissé vivre mes propres envolées lyriques tout en veillant au cap global de nos recherches. Davide, merci pour ta vision acérée de la rigueur scientifique. Jean-Emmanuel, merci pour ton sens de la créativité. Merci vous deux de votre confiance depuis mon arrivée en stage.

Un grand merci du fond du cœur à Aude Bouchard, responsable de la plateforme technologique et Grégory Grosa, responsable de la plateforme de caractérisation optique, sans qui ce manuscrit n'aurait pas vu le jour. Merci entre autres de votre expertise, votre implication, votre confiance, votre gentillesse et pour les cafés à l'improviste dans votre bureau.

Je tiens également à remercier mes collègues du CEA, également responsable de l'aboutissement de ces travaux. Merci à Laurent Guillaume, Fabrice Canto, Laurent Couston ainsi que Fabien Geoffray, aîné devenu collègue, devenu confrère. Un grand merci Fabien pour l'ensemble de ton travail et les heures de brainstorming au téléphone, tu auras été d'une aide essentielle. Merci également à Gianluca et Marius pour avoir été d'excellents stagiaires.

Puisque le travail de thèse consiste avant tout en l'intégration d'une équipe de recherche, merci à Elise Ghibaudo, Lionel Bastard, Quentin Rafhay ainsi qu'à Guy Vitrant pour de nombreuses conversations tant bien techniques, scientifiques, de gestion de projet ou bien simplement sur les choses de la vie. Merci pour vos conseils et de votre soutien.

Un grand merci à toute l'équipe administrative : Valérie, Annaïck, Dalhila, Isabelle, Fabienne et Brigitte, pour votre efficacité et votre bonne humeur. Je remercie tous ceux avec qui j'ai pu échanger au détour des couloirs ou autour d'un café à l'IMEP-LAHC : Irina, Edwige, Xavier, Nicolas, Daniel, Alain, Julien, Tan, Stéphane, Benjamin...

Merci tout particulièrement à l'ensemble des doctorants que j'ai eu l'occasion de côtoyer. Merci aux aînés : Elodie, Sandie, Marco, Jérôme, Luca, Medhi et Alex. Une pensée amicale aux doctorants de mon heure et de celle à venir : Louison, Claire, Nisrine, Fatoumata, Dimitrios, Matthieu, Romain et Thibault. Bien évidemment un salut particulier à tous mes camarades de bureau : Corentin, Jiang, Demetrio, Jejune, Nhu Huan et Habib. Mention spéciale pour Thomas, qui sera à jamais mon compère de thèse, on fait comme on a dit...

Enfin, merci à tous les amis qui m'ont accompagné toutes ces années : Ricky, Chichi, Théotime, Bertrand B., Benjamin, Phillip, Tibo, Clément S., Jimbo, Moz, Franck, Nico N., Clément L., Maxence, Teddy; merci aux filles : Amina, Charlotte, Chloé, Frédo, Hannah, Caroline, Liesbeth, Thaïs, Séphora et puis bien évidemment merci aux Basques

---

et leur bande. Merci aux Léopards pour de très belles aventures : Oliver, Pierre, Gregor, Vince et Olivier. Merci aux amis de première heure : Marie, Lucy, Bertrand G., Martin et Nico Z. Finalement, puisqu'on n'a malheureusement que les amis qu'on mérite, merci à Greg et Elliott, sans qui cette thèse aurait certainement été achevée quelques semaines plus tôt.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude à ma famille étendue, mes cousins, oncles et tantes ainsi qu'à ma famille de cœur, les Maurin et les Courtois.

Un immense merci à ma famille proche, pour leur amour et leur soutien constant et inébranlable. Mami-Yo, Papi-René, Nany, Mom, Heinz, Papa, Hélo, Tiffy, Emma, Nathan, Nell, ce travail vous est dédié.

Enfin, à toi qui a été à mes côtés depuis le début, merci.

---

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Microsystème opto-fluidique en milieu hostile : contexte et enjeux</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction . . . . .	3
1.2 L'énergie nucléaire civile en France . . . . .	4
1.2.1 Le défi mondial de transition énergétique . . . . .	4
1.2.2 Cycle du combustible . . . . .	5
1.2.3 Retraitement du combustible . . . . .	9
1.2.4 Besoins analytiques des procédés de retraitement . . . . .	10
1.3 Développement des procédés de traitement du combustible . . . . .	11
1.3.1 Méthodes actuelles et besoins futurs . . . . .	11
1.3.2 Intérêts et défis de la miniaturisation . . . . .	12
1.3.3 Innovation de l'analyse par l'optique . . . . .	13
1.4 État de l'art de la collaboration entre l'IMEP-LAHC et le CEA-Marcoule	15
1.4.1 De la lentille thermique à la micropuce photothermique . . . . .	15
1.4.2 Capteur optofluidique absorptiométrique . . . . .	20
1.4.3 Bilan des études et positionnement international . . . . .	23
1.5 Vers l'analyse micro-système nucléarisée : objectifs de la thèse . . . . .	25
1.6 Conclusion . . . . .	25
<b>2 Plateforme micro-fluidique sur verre</b>	<b>27</b>
2.1 Introduction . . . . .	27
2.2 Problématique de l'étude . . . . .	28
2.3 Élaboration de canaux microfluidiques . . . . .	28
2.3.1 Gravure sèche . . . . .	29
2.3.2 Gravure chimique humide . . . . .	32
2.4 Encapsulation des canaux microfluidiques . . . . .	36
2.4.1 Modèle du collage moléculaire . . . . .	36
2.4.2 Mesure de l'énergie d'interface . . . . .	39
2.4.3 Pistes d'optimisation du collage moléculaire . . . . .	40
2.4.4 Optimisation de la procédure d'encapsulation . . . . .	42
2.5 Assemblage et caractérisation d'un système microfluidique . . . . .	46
2.5.1 Conception d'un composant test . . . . .	46
2.5.2 Élaboration et interfaçage du dispositif . . . . .	47
2.5.3 Caractérisation hydraulique . . . . .	49
2.6 Conclusion . . . . .	52

---

<b>3</b>	<b>Plateforme technologique d'optique intégrée sur verre</b>	<b>53</b>
3.1	Introduction . . . . .	53
3.2	Échange d'ions . . . . .	54
3.2.1	Composition du verre . . . . .	54
3.2.2	Principe de l'échange d'ions . . . . .	55
3.2.3	Filière technologique . . . . .	56
3.2.4	Échanges d'ions disponibles . . . . .	58
3.2.5	Cas du verre BF33 . . . . .	58
3.3	Modélisation de l'échange d'ions . . . . .	59
3.3.1	Théorie de l'échange d'ions . . . . .	59
3.3.2	Résolution de l'équation de diffusion . . . . .	64
3.3.3	Outils de modélisation de l'échange d'ions . . . . .	65
3.4	Propagation dans un guide d'onde . . . . .	68
3.4.1	Équations de Maxwell . . . . .	68
3.4.2	Guide plan à saut d'indice . . . . .	69
3.4.3	Guide canal . . . . .	72
3.4.4	Interaction évanescente d'un mode guidé avec un milieu absorbant	73
3.4.5	Outils de simulation utilisés . . . . .	76
3.5	Conclusion . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Micro-système absorptiométrique pour l'analyse nucléarisée</b>	<b>81</b>
4.1	Introduction . . . . .	81
4.2	Dimensionnement du capteur optofluidique intégré . . . . .	82
4.2.1	Principe de fonctionnement et structure du dispositif . . . . .	82
4.2.2	Dimensionnement de la fonction optique . . . . .	84
4.3	Réalisation du composant optofluidique . . . . .	91
4.4	Caractérisation de la fonction optique . . . . .	92
4.4.1	Mesure du profil d'intensité du mode guidé . . . . .	92
4.4.2	Mesure des pertes . . . . .	95
4.4.3	Mesure de la transmission spectrale . . . . .	97
4.5	Nucléarisation de l'absorptiomètre intégré . . . . .	98
4.5.1	Qualification sur table optique . . . . .	98
4.5.2	Passage en boîte-à-gants . . . . .	103
4.5.3	Mesure du plutonium(VI) dilué dans une solution d'acide nitrique	103
4.6	Conclusion . . . . .	108
<b>5</b>	<b>Optimisation du capteur absorptiométrique intégré</b>	<b>111</b>
5.1	Introduction . . . . .	111
5.2	Pistes d'amélioration du capteur . . . . .	112
5.3	Amélioration de la fonctionnalité optique du capteur . . . . .	113
5.3.1	Solutions d'amélioration de la sensibilité du capteur intégré . . . . .	113
5.3.2	Définition de la problématique . . . . .	115
5.4	Caractérisation des pertes de la filière optique sur BF33 . . . . .	116
5.4.1	Caractérisation des pertes technologiques de l'échange d'ions sur verre BF33 . . . . .	117
5.4.2	Bilan des pertes du capteur . . . . .	119
5.5	Propagation dans un guide courbe . . . . .	119

5.5.1	Origine des pertes théoriques dans un guide courbe . . . . .	119
5.5.2	Étude des pertes de courbures théoriques . . . . .	120
5.5.3	Caractérisation des pertes de guides d'ondes courbes . . . . .	123
5.6	Intégration de guides enroulés . . . . .	127
5.6.1	Conception du masque . . . . .	127
5.6.2	Réalisation et caractérisation . . . . .	128
5.6.3	Perspectives d'optimisation du dispositif . . . . .	129
5.7	Conclusion . . . . .	130
	<b>Conclusion</b>	<b>134</b>





# Introduction

Les enjeux écologiques et énergétiques du XXI<sup>ème</sup> entraînent depuis plusieurs dizaines d'années une mutation profonde des méthodes de production et de consommation d'énergie de la société. Parmi les grandes industries de production d'électricité, la filière nucléaire s'est fortement développée en raison de son pouvoir de génération très important, d'aspects stratégiques géopolitiques et plus récemment en raison de son taux d'émission carbone faible. Le recours à cette source d'énergie entraîne néanmoins un enjeu de gestion de déchets radiologiques pour les générations actuelles mais aussi pour les générations futures. C'est pourquoi la filière nucléaire fournit d'importants efforts de développement aussi bien dans des thématiques d'assainissement de structures en fin de vie que de pilotage d'installation existantes et futures. La France, dont une très grande partie de l'électricité domestique provient de l'industrie nucléaire civile, est fortement impliquée dans la recherche concernant la sûreté nucléaire. Les engagements de la France en terme de minimisation des risques agit comme un moteur du développement des techniques de retraitement du combustible. De la recherche à l'industrialisation, le traitement et l'analyse chimique joue un rôle incontournable dans le progrès des technologies nucléaires du futur.

La chimie analytique a ainsi fait d'importants progrès depuis la fin du siècle dernier, néanmoins le pilotage des laboratoires de recherche dans le domaine du nucléaire présente toujours des contraintes importantes en terme de contrôle des risques et donc de coûts. Le développement de l'analyse microfluidique est une piste sérieuse d'évolution dans le domaine de la chimie nucléaire, étant donné que la réduction d'échelle des procédés chimiques est accompagnée d'une réduction des volumes mis en jeu et donc d'une minimisation de la radiotoxicité relative de l'analyse. L'innovation par la miniaturisation fait alors apparaître un besoin de développement d'instruments d'analyse microfluidiques adaptés.

L'identification de ce besoin a donné naissance à une collaboration en 2006 entre les acteurs français de la chimie analytique du CEA-Marcoule et de l'instrumentation et de la micro-fabrication du laboratoire IMEP-LAHC. Afin de subvenir aux besoins analytiques, une approche d'analyse par l'optique a été retenue, mettant à profit les compétences en photonique du laboratoire IMEP-LAHC. À l'origine de cette collaboration, les travaux de F. Canto ont démontré la pertinence des méthodes optiques pour la miniaturisation de l'analyse. Par la suite, les travaux de doctorat menés par A. Schimpf et E. Jardinier ont permis de démontrer la faisabilité de micro-systèmes optofluidiques intégrés sur verre pour l'analyse chimique à travers l'intégration d'un capteur interférométrique photothermique puis d'un capteur absorptiométrique plus adapté à l'analyse en environnement nucléaire. L'utilisation de dispositifs en verre présente un intérêt considérable pour les applications en lien avec le nucléaire puisqu'ils sont chimiquement résistants. Devant le potentiel de

l'approche considérée, l'étude menée ici vise à compléter les travaux déjà entamés en faisant la démonstration de la mesure de concentration d'un actinide d'intérêt, le plutonium, avec un micro-capteur en environnement nucléarisé. Le travail de doctorat présenté ici vise à exposer les objectifs, les résultats et les perspectives liées à cet objectif principal.

Une première partie de ce manuscrit sera consacrée à la présentation du contexte de notre étude, à son positionnement et la mise en place d'objectifs scientifiques. Nous commencerons pour cela par présenter brièvement les enjeux de la recherche de la filière nucléaire afin d'identifier le besoin de développement d'instruments d'analyse permettant d'assister la recherche dans ce domaine. En considérant l'état de l'art des travaux menés dans le cadre du projet entre l'IMEP-LAHC et le CEA-Marcoule ainsi que les travaux menés dans le monde, nous utiliserons notre analyse du contexte pour définir des objectifs scientifiques de ce travail.

Dans une seconde partie, nous présenterons le développement d'une filière technologique microfluidique sur verre. nous y détaillerons les travaux menés pour la réalisation de canaux, l'assemblage et l'interfaçage de composants microfluidiques compatibles avec l'application nucléaire ciblée. La validation de la technologie développée sera obtenue à travers la caractérisation d'un prototype microfluidique.

Nous poursuivrons notre étude en abordant l'aspect optique du micro-système d'analyse souhaité. Pour cela, nous présenterons la technologie d'échange d'ions utilisée pour réaliser des systèmes optiques intégrés sur verre, compatibles avec la filière microfluidique développée. Nous présenterons alors quelques rappels de théorie électromagnétique et de diffusion ainsi qu'un ensemble d'outils de calculs numériques utiles à la conception d'un capteur optofluidique intégré. La conception, la réalisation et la caractérisation d'un capteur absorptionométrique intégré sur verre sera alors présenté. Nous traiterons alors de son utilisation et exposerons les résultats principaux de notre travail concernant l'analyse du plutonium. Enfin, à partir d'une réflexion sur les résultats de notre étude, nous mènerons un travail exploratoire d'optimisation des composants optofluidiques étudiés.

# Chapitre 1

## Microsystème opto-fluidique en milieu hostile : contexte et enjeux

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>1.2</b>	<b>L'énergie nucléaire civile en France</b>	<b>4</b>
1.2.1	Le défi mondial de transition énergétique	4
1.2.2	Cycle du combustible	5
1.2.2.1	L'amont du cycle	6
1.2.2.2	Le cycle réacteur	6
1.2.2.3	L'aval du cycle	8
1.2.3	Retraitement du combustible	9
1.2.4	Besoins analytiques des procédés de retraitement	10
<b>1.3</b>	<b>Développement des procédés de traitement du combustible</b>	<b>11</b>
1.3.1	Méthodes actuelles et besoins futurs	11
1.3.2	Intérêts et défis de la miniaturisation	12
1.3.3	Innovation de l'analyse par l'optique	13
<b>1.4</b>	<b>État de l'art de la collaboration entre l'IMEP-LAHC et le CEA-Marcoule</b>	<b>15</b>
1.4.1	De la lentille thermique à la micropuce photothermique	15
1.4.1.1	Spectroscopie par lentille thermique	15
1.4.1.2	Intégration de la mesure photothermique	17
1.4.2	Capteur optofluidique absorptiométrique	20
1.4.2.1	Principe de fonctionnement	20
1.4.2.2	Absorptiométrie optofluidique intégrée	21
1.4.3	Bilan des études et positionnement international	23
<b>1.5</b>	<b>Vers l'analyse micro-système nucléarisée : objectifs de la thèse</b>	<b>25</b>
<b>1.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>25</b>

---

### 1.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation du contexte de notre étude, à son positionnement vis-à-vis de l'état de l'art ainsi qu'à la présentation des objectifs scientifiques de ce travail de doctorat.

Nous commencerons pour cela par dresser rapidement un état des lieux de l'énergie nucléaire en France afin de montrer le potentiel de l'apport de la microfluidique dans cette filière industrielle en terme de recherche et plus spécifiquement concernant les dispositifs d'analyse chimique intégrés dans ce domaine. Nous poursuivrons ensuite en présentant l'état de l'art des travaux menés dans ce domaine à l'IMEP-LAHC et en les situant par rapport aux travaux internationaux. Finalement, nous utiliserons notre analyse du contexte, des besoins et des solutions existantes pour définir et présenter nos objectifs scientifiques.

## 1.2 L'énergie nucléaire civile en France

### 1.2.1 Le défi mondial de transition énergétique

Ce travail de doctorat s'inscrit dans le contexte de ce que certains appellent le grand chantier de la transition énergétique du XXI<sup>ème</sup> siècle. Comme le montrent les prévisions de la demande en énergie sur la figure 1.1, la consommation énergétique mondiale devrait en effet doubler entre 1990 et 2040.

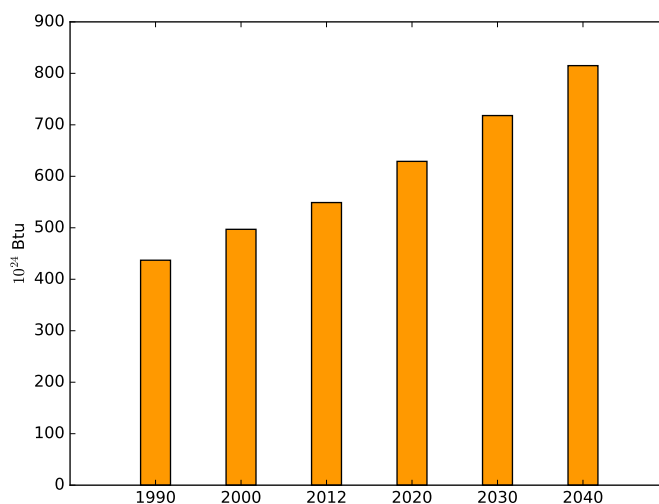


FIGURE 1.1 – Évolution et prévisions de la consommation énergétique mondiale [1].

Ce besoin bien identifié se heurte aujourd'hui aux problématiques écologiques du réchauffement climatique, de la qualité de l'air et de la pollution en général. Aucune des solutions de production utilisée actuellement et présentée dans la figure 1.2 ne répond parfaitement à la fois aux problématiques économiques et environnementales. De fait, chacune d'entre elles est un compromis entre durabilité et coûts, auquel s'ajoute la contrainte de l'accessibilité. En résumé, le cumul de la croissance des besoins énergétiques, l'épuisement des ressources fossiles, l'objectif de réduction des gaz à effet de serre et le besoin d'indépendance énergétique des différents pays nécessite aujourd'hui une mutation profonde des modes de production et de consommation d'énergie, identifiée sous le nom de *transition énergétique*.

La France, qui se place au premier rang des pays producteurs d'électricité nucléaire par habitant, est notamment engagée dans des travaux de mutation de sa filière nucléaire

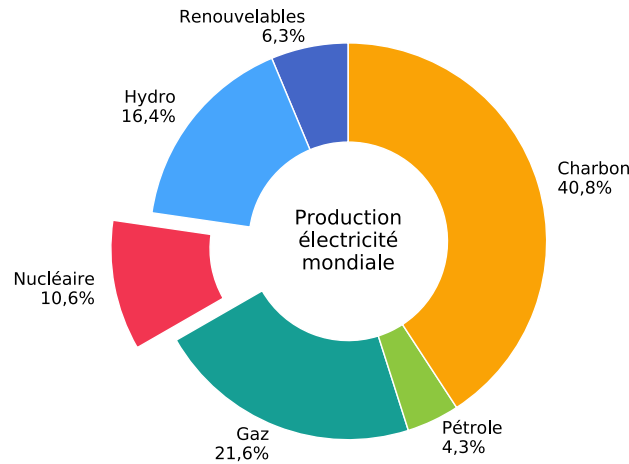


FIGURE 1.2 – Répartition de la production mondiale d'électricité [2].

civile. Comme le montre la figure 1.2, près d'un dixième de l'électricité mondiale est produite par énergie nucléaire. La diversité géographique et politique des pays producteurs d'uranium, la forte capacité génératrice et la perception grandissante des enjeux liés au réchauffement climatique ainsi que la finitude des ressources fossiles entraînent un regain d'intérêt pour l'électricité dite nucléaire. Ceci s'illustre par les politiques de développement nucléaire très agressives de la part de pays émergents tels que la Chine et l'Inde, tout comme de pays développés tels que la Russie et les États-Unis [3].

Le recours à l'énergie nucléaire pour la production d'électricité entraîne cependant la génération de déchets radioactifs dont certains ont des durées de vie supérieures à des dizaines de milliers d'années. La génération de 34 000 m<sup>3</sup> de déchets dans le monde est estimée chaque année [3]. L'accumulation de ces déchets présente un problème sans précédent et une menace pour les générations futures. En conséquence, depuis les années 1970, les recherches engagées dans le nucléaire sont orientées vers la sûreté nucléaire avec des objectifs de traitement des matériaux radiotoxiques et de minimisation des risques. D'importants efforts de recherche sont ainsi fournis en France pour le développement du recyclage dans la filière énergétique à travers la mise en place d'un cycle du combustible.

### 1.2.2 Cycle du combustible

On appelle *combustible* la substance contenant les matières fissiles qui fournissent l'énergie aux réacteurs nucléaires en entretenant une réaction en chaîne de fission. Les différentes étapes de production d'électricité par les réacteurs nucléaires peuvent être décomposés en trois parties illustrées sur la figure 1.3 :

- l'extraction du minerai et la préparation du combustible en *amont* du réacteur ;
- l'utilisation du combustible au sein d'un réacteur pour la production d'électricité ;
- le retraitement du combustible en *aval* du réacteur.

En aval du réacteur, il existe deux stratégies de retraitement du combustible utilisé selon la politique engagée :

- le stockage de la totalité du combustible comme déchet ultime ;
- le retraitement et le recyclage du combustible utilisé.

Comme le montre la figure 1.3, on parle de *cycle* du combustible lorsque le combustible est traité en aval, afin de séparer la matière recyclable des déchets radioactifs. C'est cette politique de retraitement qui a été engagée par la France.

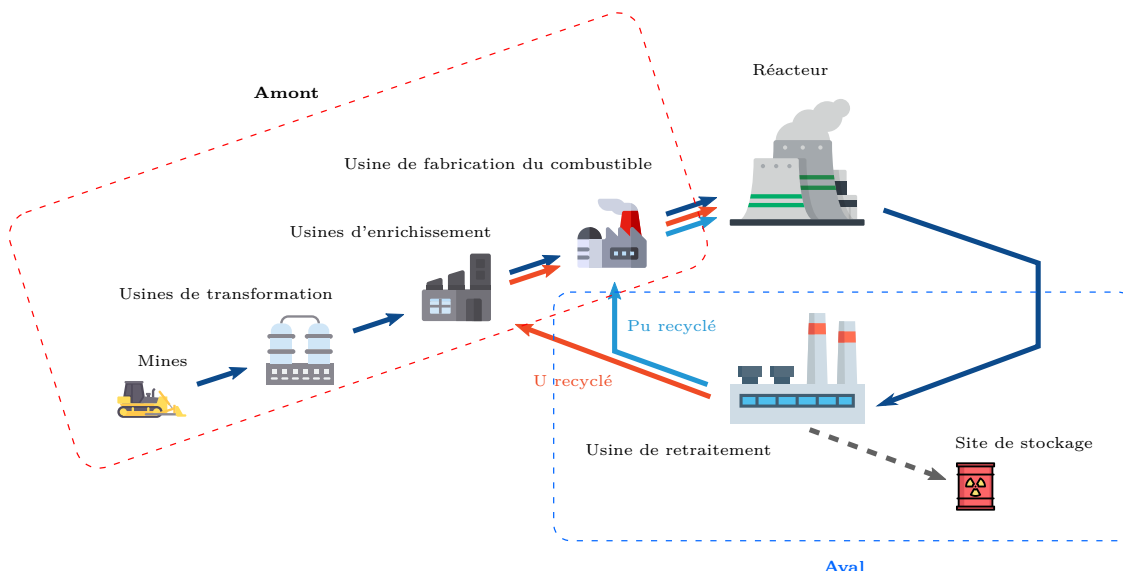


FIGURE 1.3 – Représentation schématique du cycle du combustible nucléaire dans le cas particulier de réacteurs permettant de brûler du plutonium [4].

### 1.2.2.1 L'amont du cycle

L'amont du cycle consiste en la fabrication du combustible. Il s'agit tout d'abord d'extraire les minerais uranifiés qui sont ensuite transmis à l'usine de transformation afin de concentrer l'uranium naturel. Le concentré d'uranium naturel constitué en grande partie d'isotopes non-fissile  $^{238}\text{U}$  subit alors un procédé d'enrichissement qui permet d'augmenter la proportion de noyaux fissiles de  $^{235}\text{U}$ , peu présents à l'état naturel (0,7 %). Un seuil de concentration massique de  $^{235}\text{U}$  de 3 à 4 % est nécessaire pour que le combustible puisse entretenir une réaction en chaîne. Le minerai enrichi obtenu est alors transformé en combustible, c'est-à-dire en dioxyde d'uranium UOX (de l'anglais Uranium diOXide), dans une usine dédiée. La matière obtenue est alors mise sous la forme d'un *assemblage combustible* pour son utilisation en réacteur.

### 1.2.2.2 Le cycle réacteur

Après introduction du combustible au cœur d'un réacteur, la production d'électricité repose sur la transformation de l'énergie thermique des désintégrations nucléaires du combustible en énergie électrique. Le type de réacteur le plus répandu aujourd'hui repose sur l'interaction entre des neutrons et les noyaux d'uranium fissiles  $^{235}\text{U}$  du combustible. Comme le montre la figure 1.4, l'irradiation du combustible pendant plusieurs années conduit à la génération d'un grand nombre d'éléments du tableau périodique. Parmi le combustible utilisé, on distingue essentiellement trois types d'éléments :

- les produits de fission ;
- les actinides majeurs (plutonium et uranium) ;

— les actinides mineurs (américium, curium et neptunium).

Les réactions de fission de  $^{235}\text{U}$  en produits de fission (P.F.) produisent la majorité de l'énergie libérée par le combustible. La plupart des produits de fission possèdent une demi-période radioactive courte à l'échelle géologique et ne présentent donc pas un danger au-delà de plusieurs centaines d'années.

Au-delà du phénomène de fission, l'absorption d'un neutron par un  $^{238}\text{U}$  peut entraîner la formation de l'isotope fissile valorisable  $^{239}\text{Pu}$  par transmutations successives (transformations d'un élément chimique en un autre par une modification du noyau atomique de l'élément). Cet isotope est responsable d'environ 10% du bilan énergétique du réacteur. Cependant, le plutonium est un radio-élément à longue demi-vie qui représente un élément considérable à gérer sur une durée de plusieurs milliers d'années.

De plus, la transmutation de  $^{235}\text{U}$  ou du  $^{239}\text{Pu}$  par un neutron en éléments transuraniens (plus lourds que l'uranium) génère des actinides dits *mineurs*, du fait de leur faible quantité. Ces actinides mineurs (américium, curium et neptunium) présentent des demi-vies longues à l'échelle géologique et sont fortement radio-toxiques.

1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuvre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astaté	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnérium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Nh Nihonium	114 Fl Flerovium	115 Mc Moscovium	116 Lv Livermorium	117 Ts Tennessé	118 Og Oganesson
Lanthanides		57 La Lanthane	58 Ce Cérium	59 Pr Praséodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutécium	
Actinides		89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Américium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendélévium	102 No Nébulium	103 Lr Lawrencium	

FIGURE 1.4 – Tableau périodique des éléments mettant en évidence les différents atomes générés par le cycle du combustible nucléaire. Les produits d'activation sont issus d'éléments ayant été irradiés et devenus radioactifs à leur tour. Les produits de fission et les actinides mis en évidence correspondent aux produits de l'irradiation du combustible.

La réactivité du combustible diminue lors de sa combustion, du fait de l'appauvrissement en noyaux fissiles et du fait de l'accroissement d'éléments capteurs de neutrons (produits de fission et actinides mineurs). Le cycle réacteur dure ainsi de 3 à 4 ans, jusqu'à ce que la réaction en chaîne ne puisse être maintenue [4].



### 1.2.2.3 L'aval du cycle

Après combustion, seule une faible proportion de l'assemblage combustible est transformée (4-5 % massique). Une grande partie de celui-ci reste donc réutilisable pour l'élaboration de combustible neuf, tandis que la proportion de déchets reste faible. Comme le montre la figure 1.5, pour un combustible type UOX initialement composé de  $^{238}\text{U}$  (96-97 %) et de  $^{235}\text{U}$  (3-4 %), la proportion d'isotopes d'uranium après irradiation varie très peu (95-96 % dont 1 % de  $^{235}\text{U}$ ), tandis que le plutonium généré représente 1 % du bilan massique. L'ensemble des éléments restants sont inhibiteurs de la réaction en chaîne et sont ainsi considérés comme des déchets. Ces déchets sont en grande partie des produits de fission (3-4 % de la masse totale). Les actinides mineurs, représentent seulement 0,1 % de la masse du combustible.

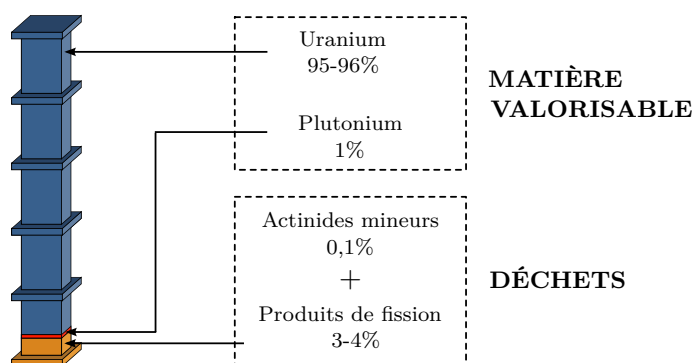


FIGURE 1.5 – Composition typique d'un assemblage de combustible de 500 kg après son utilisation en réacteur à eau [4].

La stratégie de cycle mise en place en aval du réacteur consiste alors à réutiliser la matière valorisable du combustible utilisé. En effet, la réutilisation du plutonium et de l'uranium présente un impact important sur l'extraction d'uranium en amont du cycle ainsi que sur le bilan de déchets générés. L'optimisation du rejet de déchets se porte également sur le traitement des déchets ultimes. Comme le montre la figure 1.6, la séparation des actinides majeurs puis des actinides mineurs des produits de fission permet de réduire considérablement la radiotoxicité des déchets dans le temps. Ce graphique montre notamment que malgré l'extraction du plutonium et de l'uranium du combustible, les actinides mineurs en proportions minimes constituent un polluant important.

La séparation des différents éléments du combustible utilisé permet donc d'en recycler une grande partie et par la même occasion d'optimiser l'entreposage des déchets ultimes par application de traitements spécifiques. À terme, la séparation poussée du combustible devrait permettre d'optimiser la durabilité de la production d'énergie par fission nucléaire.

Comme nous l'avons vu sur la figure 1.3, le combustible utilisé est transporté jusqu'à une usine de retraitement où des procédés chimiques permettent de séparer la matière recyclable des déchets radioactifs. Ce retraitement du combustible permet de réinjecter la matière valorisable en amont du réacteur, tandis que les déchets ultimes sont vitrifiés dans des colis de verre borosilicate puis entreposés dans des sites de stockage ultime.

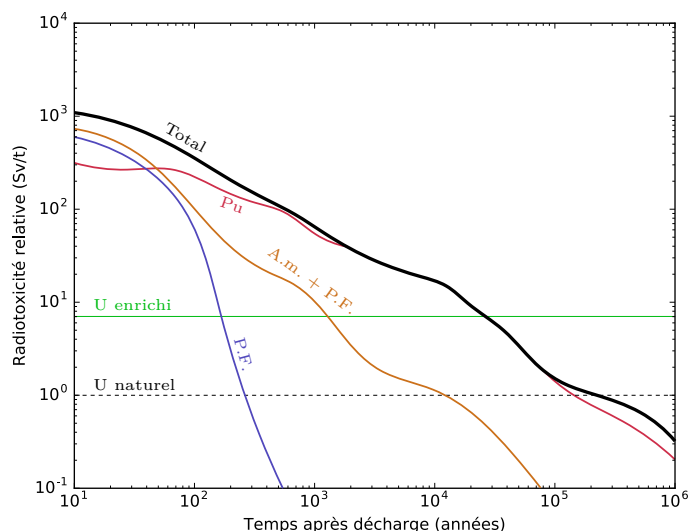


FIGURE 1.6 – Contribution des constituants du combustible UOX utilisé à la radiotoxicité totale et décroissance de la radioactivité dans le temps. La contribution des actinides majeurs (Pu et U), des actinides mineurs (A. m.) et des produits de fission (P.F.) est mise en évidence afin de montrer l'intérêt du retraitement, d'après [5].

### 1.2.3 Retraitement du combustible

Le procédé d'extraction PUREX (de l'anglais Plutonium URanium EXtraction) est un procédé industriel mis en place pour séparer les actinides valorisables (U et Pu) du combustible irradié. Pour cela, des solutions d'acide nitrique fortement concentrées (8 à  $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sont utilisées pour obtenir la dissolution de l'uranium et du plutonium en phase liquide. La séparation des éléments est alors obtenue avec des molécules extractantes par extraction liquide-liquide [6–8].

Une fois la matière valorisable extraite, plusieurs procédés sont actuellement étudiés pour séparer les éléments restants afin d'appliquer un traitement dédié à chacun de ces éléments radiotoxiques et ainsi optimiser la durabilité et le volume du stockage ultime. Les solutions de séparation chimique du combustible représentent donc une importante composante des efforts de recherche concernant l'optimisation du recyclage. À titre d'exemple, le procédé SEPOU (SEparation POUssée) a été mis au point en 2005 pour le traitement avancé du combustible [8]. Comme le montre la figure 1.7, celui-ci est composé d'une combinaison de procédés chimiques en cascade permettant de trier les différents éléments radiotoxiques. Pour cela, le procédé PUREX est utilisé pour l'extraction du neptunium (Np) en parallèle de l'extraction des actinides majeurs du combustible. Le procédé DIAMEX (de l'anglais DIAMede EXtraction) sépare les produits de fission (P.F.) des lanthanides (Ln.) et des actinides mineurs restants dans le combustible, qui sont ensuite séparés par le procédé SANEX (de l'anglais Selective ActNide EXtraction). Enfin, le procédé SESAME permet de séparer les actinides restants (americium (Am) et curium (Cu)).

De plus, la transmutation des produits de fission à moyenne période de vie en éléments radioactifs à durée de vie plus courte est à l'étude dans le cadre du développement d'une nouvelle génération de réacteurs. Cette piste devrait permettre d'accélérer le retour à la stabilité des produits de fission par bombardement neutronique. Dans un ultime effort

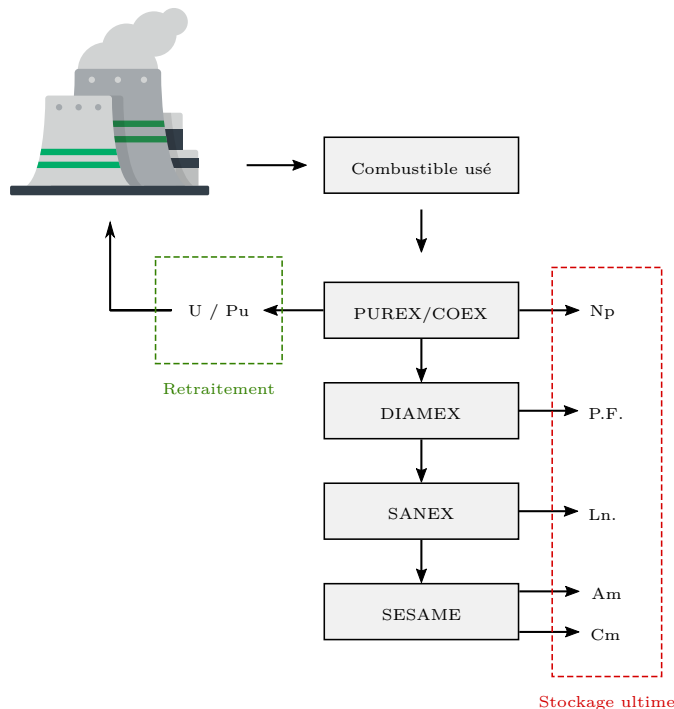


FIGURE 1.7 – Principe du procédé d'extraction SEPOU pour le démantèlement, la réutilisation de la matière valorisable et le stockage ultime sélectif du combustible utilisé : plutonium (Pu), uranium (U), produits de fission (P.F.), lanthanides (Ln.) et actinides mineurs (neptunium (Nd), americium (Am) et curium (Cu)). D'après [9].

visant à rendre l'énergie nucléaire civile plus durable, une nouvelle génération de réacteurs à l'étude vise l'utilisation de la fission du plutonium comme source d'énergie majeure, et donc de l'uranium non-fissile  $^{238}\text{U}$ . Cette technologie devrait permettre de ré-utiliser les stocks abondants de  $^{238}\text{U}$  générés par les réacteurs utilisés jusqu'à ce jour.

La chimie de séparation est donc un axe majeur de la recherche dans le domaine du nucléaire civil. L'innovation chimique doit néanmoins être accompagné du développement de l'analyse. Dans le paragraphe suivant, nous faisons le point sur les besoins analytiques.

#### 1.2.4 Besoins analytiques des procédés de retraitement

Compte tenu de la complexité et de la spécificité des procédés chimiques mis en œuvre pour le retraitement du combustible, une grande diversité de problèmes est posée aux laboratoires d'analyse.

Les actinides mineurs et les produits de fission ne présentent pas encore d'applications industrielles et sont donc considérés comme des déchets et destinés au stockage ultime. L'ensemble des efforts de recherche sont donc dirigés vers l'optimisation de la séparation et/ou de la transmutation des éléments afin d'optimiser la durabilité et le volume de l'inventaire de matière radiotoxique destiné au stockage ultime. De plus, ces éléments interviennent dans la neutronique et la chimie du réacteur ce qui représente un enjeu de développement de l'efficacité des méthodes d'extraction de la matière valorisable.

Les besoins principaux se concentrent donc sur l'analyse de concentration de l'uranium et du plutonium, qui sont les éléments à manier pour le recyclage du combustible.

L'uranium est présent à tous les stades du cycle du combustible : prospection, extraction et traitement des minerais, enrichissement, fabrication des combustibles, irradiation en réacteurs, traitement des combustibles irradiés. Avec le développement du retraitement et de la nouvelle génération de réacteurs, de plus en plus de recherches sont axées sur l'analyse du plutonium [10]. Le plutonium est, de par ses applications, l'élément le plus intéressant formé par irradiation.

Les besoins analytiques du secteur peuvent se regrouper en deux catégories :

- le suivi en ligne : contrôle des procédés de retraitement à l'étude ;
- l'analyse en laboratoire : contrôle de bon fonctionnement, acquisition de données de validation de modèles et recherche.

Le suivi en ligne consiste principalement en des mesures de spectroscopie gamma et des mesures absorptiométriques de suivi des concentration de [Pu] et de [U] dans les infrastructures de retraitement. Ces analyses peuvent nécessiter un délai de réponse court ( $\approx$  heures).

Les activités développées en laboratoire sont naturellement axées sur la recherche, en soutien aux acteurs industriels. Tous types d'analyses y sont ainsi menées, avec des contraintes de sensibilité variables selon l'application. Aujourd'hui, ces activités représentent plus de 70 000 analyses/an effectuées sur 23 000 échantillons de 10 mL prélevés en usine de retraitement. L'utilisation de ces laboratoires d'analyse présente de nombreuses contraintes :

- des contraintes de radioprotection très élevées pour le transport et pour la manipulation des éléments radiotoxiques en laboratoire ;
- un temps de latence des résultats d'analyse dû aux délais de transport des échantillons au laboratoire et à la préparation des échantillons avant l'analyse ;

Au-delà du développement de la chimie des procédés de retraitement, il apparait donc un besoin de développement des méthodes de retraitement et d'analyse. En France, le CEA-Marcoule est chargé d'activités de recherche portant entre autres sur les techniques de retraitement des combustibles. Au sein du CEA-Marcoule, le Service d'Analyse et d'Intégration Industrielle (SA2I) est chargé de cette problématique.

## 1.3 Développement des procédés de traitement du combustible

### 1.3.1 Méthodes actuelles et besoins futurs

Le SA2I regroupe plusieurs postes d'expérimentations chimiques (dissolution, dilution, extraction, évaporation, centrifugation, etc.) utiles aux développement de la chimie séparative. Le laboratoire est également équipé d'instruments d'analyse permettant d'obtenir les informations structurales et les propriétés thermodynamiques des élément étudiés, indispensables au développement de procédés. Parmi ces instruments de détection, on distingue des équipements d'électrochimie, de chromatographie ionique, de calorimétrie, de spectrométrie de masse et de spectrométrie/fluorescence optique et des rayons X.

Étant donnée la nature radioactive des éléments manipulés, l'ensemble des équipements de chimie et d'analyse sont confinés au sein d'enceintes de radioprotection. Comme le montre la figure 1.8, les installations de protection sont conséquentes. Les manipulations

à forte contrainte radiotoxique sont effectuées en chaînes blindées équipées de télémanipulateurs. Il s'agit alors de se prémunir principalement des rayonnements  $\beta$  (électrons) ou  $\gamma$  (photons) et des neutrons émis lors de la désintégration radioactive. Les manipulations à risque d'irradiation contrôlés sont effectuées en boîte-à-gants afin d'obtenir une protection contre les risques de contamination. Les risques de contamination concernent l'exposition interne à l'organisme, principalement au rayonnement  $\alpha$  (noyaux d'hélium).



FIGURE 1.8 – Illustration des équipements de protection du SA2I pour la manipulation et l'analyse des éléments radioactifs : (a) chaîne blindée (protection contre l'irradiation) et (b) boîte-à-gants (protection contre la contamination).

L'environnement confiné dans ces installations est particulièrement hostile en terme de :

- radioactivité de l'atmosphère ;
- manipulation de substances fortement acides.

Dans la suite de ce document, nous ferons référence à l'environnement confiné en chaîne blindée ou en boîte-à-gants comme *zone active*. L'exposition du matériel de traitement et d'analyse à l'environnement radioactif entraîne une réduction de l'espérance de vie des instruments, un besoin de renouvellement fréquent et une contrainte de traitement et d'assainissement du matériel contaminé en fin de vie. Un problème de gestion des déchets s'ajoute ainsi à la contrainte de protection en temps réel.

La réduction de la nocivité des analyses est poursuivie aujourd'hui dans l'objectif d'un développement de la sûreté nucléaire à travers l'allègement des contraintes et des coûts de manipulation dans les laboratoires de recherche. Pour cela, une solution consiste à réduire les volumes d'effluents manipulés.

### 1.3.2 Intérêts et défis de la miniaturisation

La réduction de la dose radioactive des échantillons prélevés dans les usines de retraitement par réduction des volumes manipulés a été mise en avant par G. Janssens-Maenhout et al. [11, 12]. En effet, la réduction des volumes d'échantillons manipulés implique la réduction de la radiotoxicité des activités de laboratoire et donc :

- la réduction des risques liés au personnel et à l'environnement ;
- la réduction des délais d'analyse (réduction du temps de préparation des échantillons) ;
- la réduction du volume de déchets ;

— la réduction des coûts de radioprotection.

À titre d'exemple, une réduction du volume d'un échantillon, actuellement de l'ordre du millilitre, par un facteur 1000 à travers le développement de méthodes *microfluidiques*, permet de transférer la manipulation des effluents de retraitement du combustible usé d'une chaîne blindée vers une boîte-à-gants, sans étape de dissolution préalable. Les avancées envisagées à travers la miniaturisation des procédés de traitement ne sont néanmoins pas sans défi.

En effet, un premier problème de la miniaturisation est lié à la représentativité de l'analyse de laboratoire par rapport au processus chimique industriels de grand volume [4]. À ce jour, le prélèvement et l'analyse d'un échantillon de quelques millilitres dans un des cruchons de 10 mL évoqué au paragraphe 1.2.4, lui-même prélevé en usine de démantèlement est considéré comme homogène, après brassage du cruchon. Cependant, des études métrologiques mettent en avant le manque de connaissances relative à l'homogénéité des fluides et l'échantillonnage probabiliste qui en découle [13]. Le développement de l'analyse sur des volumes plus petits complique cette problématique, en raison des régimes d'écoulement spécifiques à l'échelle microfluidique. Pour palier à cela, plusieurs fonctions microfluidiques ont été proposées dans la littérature [14].

Le défi majeur de la miniaturisation concerne naturellement le développement des procédés chimiques microfluidiques. Cette problématique est traitée au sein du SA2I et de la communauté des chercheurs. Plusieurs procédés de traitement ont ainsi été transférés en procédés microfluidiques, notamment les fonctions d'extraction liquide-liquide, de séparation par chromatographie liquide, de dilution et de mélange représentées sur la figure 1.9 [15–17]. Au-delà du transfert des procédés macroscopiques, le régime d'écoulement non-turbulent à l'échelle microfluidique a permis d'ouvrir la voie au développement de procédés de traitement nouveaux, notamment la mesure d'acidité libre étudiée par J. Neri au SA2I [18].

Cependant, la miniaturisation des procédés d'analyse d'échantillons du combustible présente aussi un défi d'un point de vue de l'instrumentation car les analyses de contrôle des procédés *microfluidiques* sont actuellement effectuées avec des instruments d'analyse *macrofluidiques*. Le développement des procédés de retraitement du combustible entraîne donc un besoin parallèle de développement d'instruments d'analyse microfluidiques. Parmi les méthodes d'analyse adaptées au traitement du combustible citées dans le paragraphe 1.3.1, plusieurs développements relatifs à l'analyse microfluidique sont rapportés dans la littérature [20]. L'analyse électrochimique microfluidique est mise en avant avec des systèmes ampérométriques, conductimétriques et potentiométriques pour des applications dans le domaine de la biochimie [21, 22]. Le développement d'interfaces d'injection microfluidiques pour la détection par spectrométrie de masse est aussi très étudié [23–25] tandis que la démonstration de détection microfluidique par spectrométrie des rayons X a également été rapportée [26]. Enfin, la démonstration de l'analyse microfluidique par voie optique a été abordée [27, 28].

Parmi toutes ces pistes, les opportunités de développement de l'analyse par méthode optique ont donné lieu à une collaboration entre le CEA-Marcoule et l'IMEP-LAHC.

### 1.3.3 Innovation de l'analyse par l'optique

Les méthodes optiques présentent un certain nombre d'avantages pour l'analyse ciblée. Ces méthodes sont non-destructives et présentent des délais d'acquisition courts.

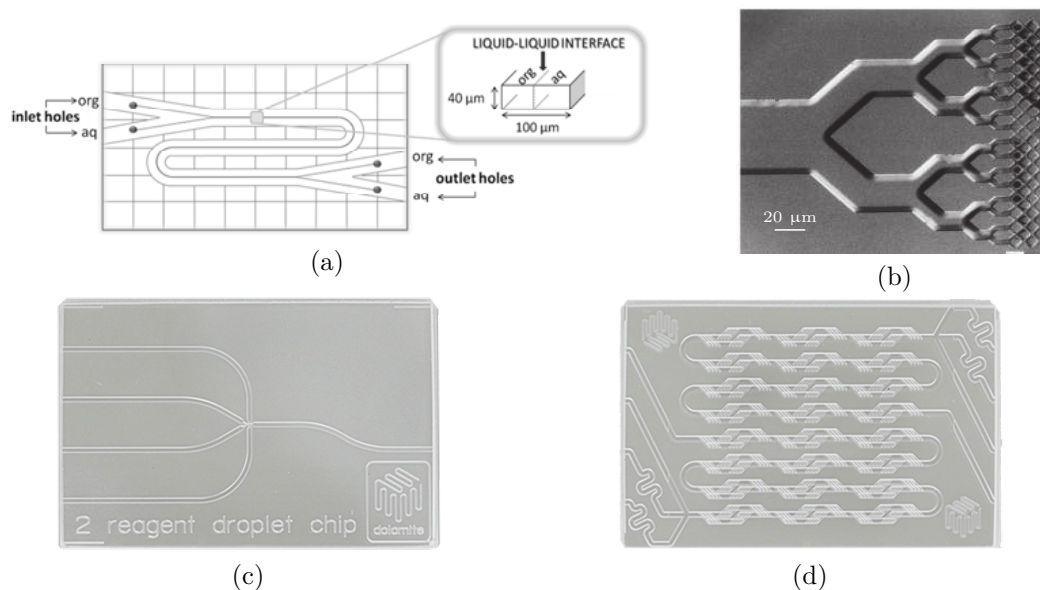


FIGURE 1.9 – Exemples de fonctions microfluidiques utiles pour l'échantillonnage et le traitement du combustible. (a) représentation schématique de fonctions d'extraction liquide-liquide [17], (b) de séparation par chromatographie liquide [15], (c) de dilution et (d) de mélange [19].

Ce sont généralement des méthodes sans traceur chimique, ce qui permet d'optimiser le traitement des échantillons après analyse. Enfin, elles présentent l'avantage important d'une possibilité de déport de la mesure grâce à l'utilisation de fibres optiques. Cette approche permet d'isoler les instruments d'analyse en déportant la cellule de détection en zone active. Cela permet non seulement d'effectuer des analyses à distance, mais aussi de réduire considérablement les coûts de nucléarisation du matériel. Ainsi, la première approche d'analyse des effluants nucléaires à distance par utilisation d'une fibre optique est rapportée par T. Hirschfeld en 1983 [29].

Dans un objectif de développement d'instruments d'analyse microfluidiques, notons que l'intégration de systèmes d'analyse directement sur les systèmes de traitement microfluidiques implique la suppression du transport entre les instruments et constitue ainsi une avancée majeure en terme de réduction des volumes et de contamination de matériel. Afin d'assurer la cohérence dans la gestion des déchets dans le contexte nucléaire, le développement d'outils résistants et ayant une durée d'utilisation élevée est recherché. En résumé, le développement de nouveaux instruments d'analyse doit répondre au cahier des charges suivant :

- co-intégration de fonctions optiques et fluidiques ;
- résistance chimique élevée ;
- cellule de détection déportée et possibilités d'automatisation
- analyse chimique en temps réel

Le développement de systèmes optofluidiques co-intégrés type *laboratoire-sur-puce* est une solution naturelle aux contraintes citées. La figure 1.10 représente l'architecture fonctionnelle d'un micro-système d'analyse optimisé, permettant de préparer, de traiter et d'analyser des échantillons sur une seule même puce avec des volumes fortement réduits.



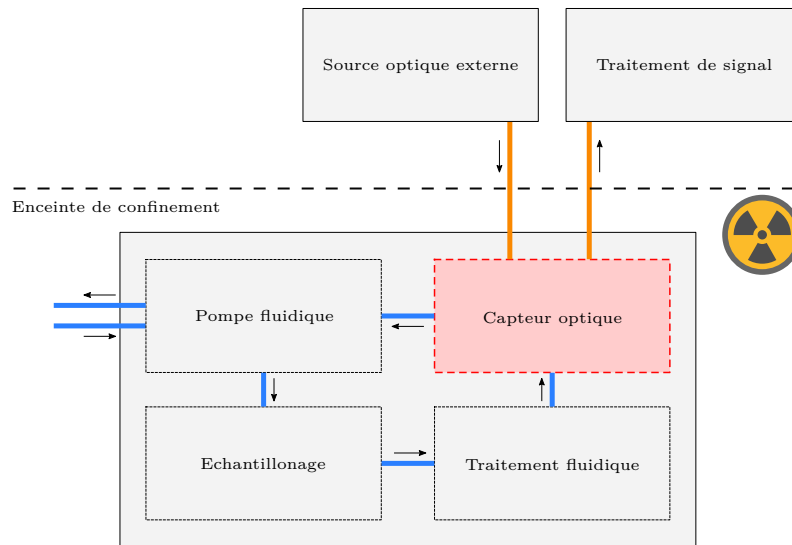


FIGURE 1.10 – Architecture d'un système analytique intégré pour l'analyse du combustible et mise en évidence des besoins de développement de la brique de détection.

Parmi les briques représentées, très peu de solutions existent pour la brique d'analyse intégrée. En effet, la mesure par voie optique d'effluents nucléaires en configuration microfluidique constitue intrinsèquement un travail pluridisciplinaire où se combinent chimie analytique, photonique et microtechnologies. C'est pourquoi, un partenariat entre le CEA-Marcoule et l'IMEP-LAHC a été mis en place en 2009.

## 1.4 État de l'art de la collaboration entre l'IMEP-LAHC et le CEA-Marcoule

La collaboration entre l'IMEP-LAHC et le CEA-Marcoule a permis de mettre en commun les compétences en chimie analytique du CEA-Marcoule et les compétences en optique et en élaboration de microsystème de l'IMEP-LAHC. Ce projet a été principalement mené dans le cadre des travaux de DRT de F. Canto à partir de 2006 [30] ainsi que lors des travaux de doctorat de A. Schimpf [31] et de E. Jardinier [9], présentés en 2011 et en 2014, respectivement. Notons également la participation au projet de F. Geoffroy entre 2015 et 2017.

L'objectif principal de la collaboration est le développement des méthodes d'analyse optiques, dont la mesure repose sur l'interaction d'une onde lumineuse avec le milieu sondé.

### 1.4.1 De la lentille thermique à la micropuce photothermique

#### 1.4.1.1 Spectroscopie par lentille thermique

Il existe une probabilité non-nulle d'absorption d'un photon de fréquence  $\nu$ , lorsque son énergie correspond à la différence d'énergie entre deux états quantiques de la matière  $E_1$  et  $E_2$ , tels que :



$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.1)$$

Réciproquement, l'absorption d'un photon entraîne une désexcitation de la matière par le biais de deux phénomènes qui entrent en compétition : la désexcitation radiative par émission fluorescente et non-radiative par relaxation vibrationnelle et/ou conversion interne, comme le montre la figure 1.11. Dans le cas de la fluorescence, la matière se désexcite rapidement par émission d'un photon. Dans le cas contraire, la molécule transfère l'énergie excessive au solvant par échauffement, provoquant ainsi un effet photothermique.

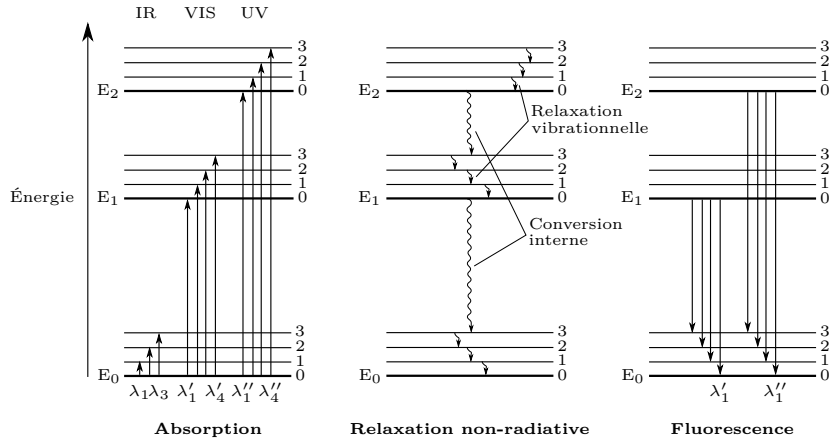


FIGURE 1.11 – Diagramme simplifié des niveaux d'énergie de la matière mettant en évidence les phénomènes d'interaction de la lumière avec la matière.

La spectroscopie par effet de lentille thermique exploite le phénomène de désexcitation thermique d'un élément [32]. Cette désexcitation non-radiative de la matière entraîne un échauffement du milieu excité qui résulte en une variation de l'indice de réfraction  $\Delta n$  par rapport à l'indice de la solution sondée  $n_{\text{sol}}$ . Le changement de l'indice de réfraction local ( $n_{\text{sol}} - \Delta n$ ) est proportionnel au taux d'absorption du milieu. En considérant un milieu chimique uniforme, la géométrie de la lentille créée dépend de la répartition de l'intensité incidente. Comme le montre la figure 1.12, l'utilisation d'une source laser (faisceau gaussien) comme signal d'excitation entraîne une variation quadratique de l'indice de réfraction, résultant en un comportement de lentille divergente. La distance focale de la lentille divergente dépend, entre autre, de la concentration en éléments absorbants.

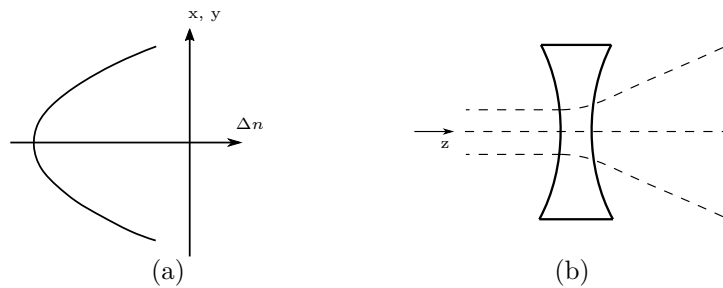


FIGURE 1.12 – Principe de l'effet de lentille thermique : (a) variation quadratique de l'indice de réfraction dans le plan  $(xy)$ , (b) schéma équivalent de la lentille divergente.

En utilisant un montage optique tel que celui présenté sur la figure 1.13, la concentration en éléments absorbants de la solution sondée peut alors être déterminée par mesure de variation d'intensité d'un signal sonde injecté à travers la lentille thermique. Pour cela, le signal pompe émettant à la longueur d'onde d'absorption de l'élément sondé est injecté à travers la cuvette fluïdique tandis que l'évolution du front d'onde du signal sonde est mesuré par un photodétecteur.

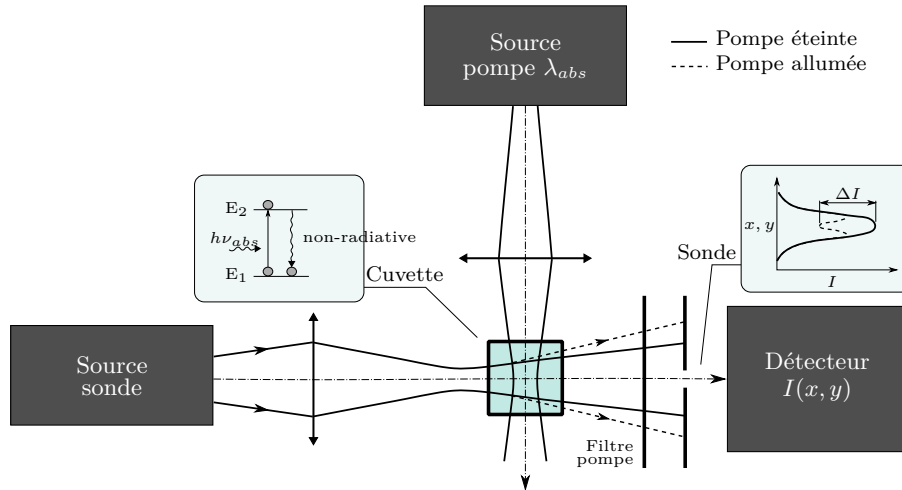


FIGURE 1.13 – Schéma de principe de la mesure de spectrométrie par effet de lentille thermique.

La spectrométrie laser par effet de lentille thermique est utilisée pour la spéciation et la quantification des lanthanides et des actinides avec des limites de détection de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  mol·L<sup>-1</sup> [27, 33–35]. Cette technique d'analyse alternative est intéressante car elle permet de lever la contrainte de limite de détection des méthodes spectroscopique classiques sur la distance d'interaction signal sonde/analyte puisque les volumes sondés sont de la taille du waist du faisceau pompe [27]. Cependant, l'utilisation d'un laser comme faisceau de pompe ne permet l'analyse que d'un seul élément à la fois.

Les performances analytiques de l'analyse par lentille thermique sur des volumes d'échantillons réduits a été étudiée par F. Canto [30]. Pour cela, la variation de la distance focale de la lentille thermique en fonction de la concentration de cobalt(II) dans une solution d'éthanol a été mesurée. L'utilisation de deux cuves absorptiométriques de volumes différents pour l'analyse a mis en évidence une invariance des résultats pour des volumes d'échantillon de 3 et 0,3 mL. Le volume sondé pour la mesure est estimé à quelques picolitres. Les performances rapportées sont équivalentes aux performances des instruments macroscopiques disponibles utilisant des cuves absorptiométriques présentant un volume de 3 mL. Ces travaux démontrent la pertinence du développement des méthodes optiques pour l'analyse du combustible directement sur des systèmes de traitement microfluidiques et ont ouvert la voie à la miniaturisation et à l'intégration de cette mesure.

#### 1.4.1.2 Intégration de la mesure photothermique

A. Schimpf a étudié l'intégration d'un capteur interférométrique photothermique sur verre borosilicate [31] basé sur le principe de détection de la lentille thermique. L'utilisation du verre borosilicate a été choisi puisque sa composition est optimisée par rapport

à sa résistance et son imperméabilité chimique. De plus, d'après SCHOTT, l'utilisation d'oxydes de bore dans le verre agit comme capteur de neutrons [36]. L'utilisation de micro-systèmes en verre borosilicate pour l'analyse intégrée de radioéléments agit donc comme une première protection à l'irradiation.

Comme le montre la figure 1.14, cette solution entraîne une réduction de taille considérable de l'instrument de mesure, par intégration des composants d'optique et de la cuve absorptiométrique sur un dispositif planaire

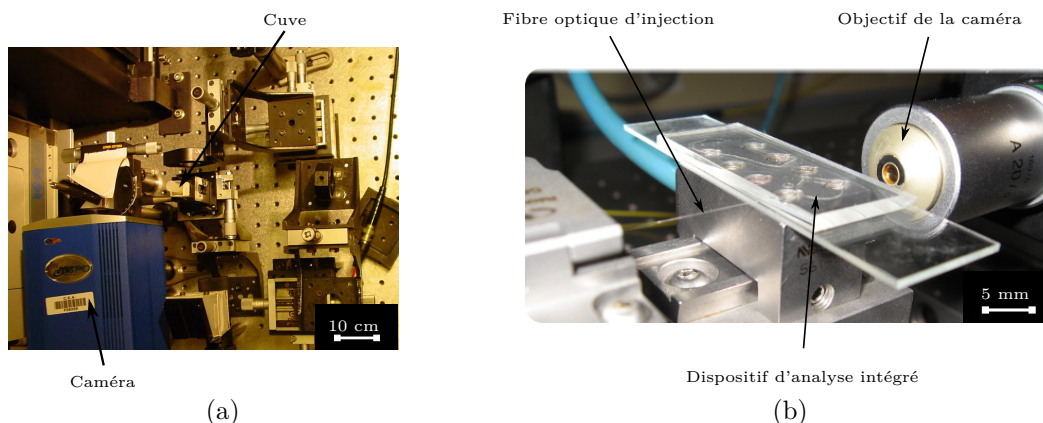


FIGURE 1.14 – Instruments de spectrométrie de lentille thermique : (a) banc de caractérisation volumique [30] et (b) capteur co-intégré pour l'analyse [31].

Comme le montre le schéma du capteur représenté sur la figure 1.15, celui-ci est constitué d'un interféromètre de Young intégré, permettant d'obtenir des mesures de grande précision [37, 38]. Un signal sonde est injecté dans un guide d'onde fabriqué par échange d'ions à l'entrée du dispositif à l'aide d'une fibre optique. Sa puissance optique est partagée entre les deux bras d'une jonction-Y symétrique avant de traverser un canal microfluidique perpendiculaire. Le canal microfluidique est rudimentaire puisqu'il a été réalisé mécaniquement à l'aide d'une scie diamant. Le capot microfluidique est quant à lui obtenu en collant une plaquette de verre sur la puce par adhérence moléculaire. Le volume de fluide situé en vis-à-vis de l'un des bras de la jonction-Y est alors excité par un signal de pompe amené verticalement par une fibre optique et dont la longueur d'onde correspond à la longueur d'onde d'absorption de l'élément à mesurer. Les ondes issues des deux bras de la jonction-Y sont alors recouplées et se superposent dans un guide plan. L'interférogramme obtenu est finalement mesuré en sortie de capteur grâce à une caméra. Le changement d'indice  $\Delta n$  généré par l'absorption de la pompe induit ainsi un déphasage relatif entre les deux ondes issues des deux bras de la jonction-Y et donc un décalage horizontal des franges d'interférences mesurées.

La mesure de ce décalage entre une solution absorbante et une solution de référence permet ainsi de déterminer la concentration de l'élément absorbant en solution. La figure 1.16 montre les résultats de mesure de concentration de cobalt(II) dans une solution d'éthanol.

Ce capteur a permis de démontrer la faisabilité de la co-intégration optofluidique sur substrat de verre pour l'analyse microfluidique avec un canal microfluidique de volume  $V \approx 0,4 \mu\text{L}$ . L'intérêt majeur de la lentille thermique réside dans le très faible volume nécessaire pour la mesure et la grande sensibilité de l'application interférométrique. A.

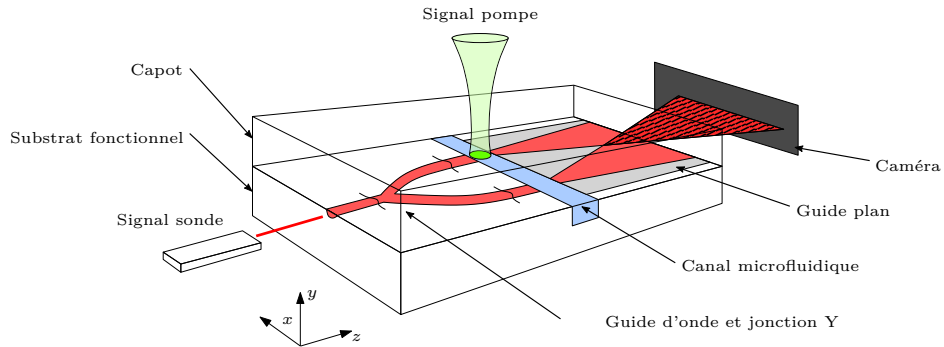


FIGURE 1.15 – Représentation schématique du capteur interférométrique photothermique intégré sur verre [39].

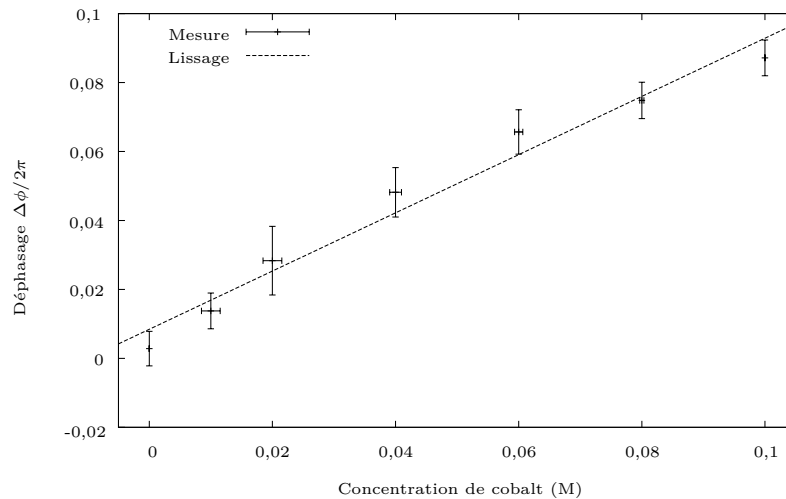


FIGURE 1.16 – Courbe de calibration du capteur photothermique : mesure du déphasage du signal sonde  $\Delta\phi$  en fonction de la concentration de cobalt(II) dans une solution d'éthanol. D'après [39].

Schimpf estime ainsi à 20 pL le volume efficacement sondé au sein du microcanal, pour une limite de détection du cobalt(II) de 12 fmol [40].

Malgré les performances intéressantes rapportées, le dispositif présenté comporte néanmoins quelques inconvénients en vue d'une utilisation en environnement hostile. En terme de conception du capteur, la solution de microstructuration du verre, qui était d'utiliser une scie diamant, ne permet pas d'envisager la réalisation de fonctions microfluidiques complexes, notamment l'optimisation du volume de l'échantillon vis-à-vis du volume sondé. En outre, le collage moléculaire du capot utilisé pour assembler le dispositif présentait un défaut de robustesse et l'absence de solution d'interfaçage optique et fluide du capteur ne permettait pas d'envisager des manipulations déportées en enceinte confinée. De plus, l'utilisation d'une caméra pour mesurer l'interférogramme n'est pas adaptée à un fonctionnement dans un environnement ionisant et fortement corrosif. Finalement, la technique utilisée ne permet pas d'obtenir d'analyses qualitatives qui requièrent l'acquisition d'un spectre.

## 1.4.2 Capteur optofluidique absorptiométrique

### 1.4.2.1 Principe de fonctionnement

La spectrométrie d'absorption exploite le phénomène d'absorption de la matière. Elle consiste ainsi à déterminer la concentration et la structure d'une substance en observant le rayonnement électromagnétique qu'elle absorbe [41]. Comme le montre la figure 1.17, la mesure d'absorbance implique l'illumination de l'échantillon par une source optique large bande et la mesure du spectre transmis par un spectromètre constitué d'un monochromateur ou d'un élément diffractant et d'un détecteur.

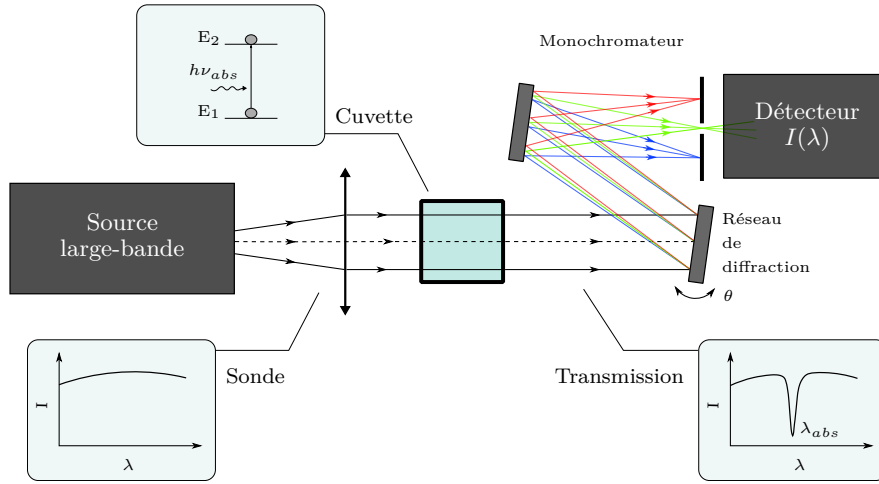


FIGURE 1.17 – Schéma du montage expérimental pour la mesure d'absorbance.

L'absorption se manifeste alors par l'apparition de raies dans le spectre transmis. Ces raies sont caractérisées par leur intensité et la longueur d'onde de la lumière absorbée. La longueur d'onde des raies d'absorption est spécifique à la structure moléculaire, ce qui permet de détecter la matière. Le phénomène d'absorption est modélisé par la loi de Beer-Lambert. En chimie, pour un élément donné et pour une distance d'interaction  $L$ , la loi de Beer-Lambert est définie comme :

$$I_t = I_i e^{-L\sigma\rho} = I_i 10^{-L\varepsilon c} \quad (1.2)$$

avec  $I_t$  l'intensité transmise,  $I_i$  l'intensité incidente,  $\rho$  la densité de population,  $\sigma$  la section efficace,  $\varepsilon$  le coefficient d'atténuation molaire et  $c$  la concentration de l'espèce absorbante. L'absorbance  $A$  d'un rayonnement incident par une espèce à une longueur d'onde d'absorption caractéristique  $\lambda$  s'exprime :

$$A(\lambda) = -\log\left(\frac{I_t(\lambda)}{I_i(\lambda)}\right) = L\varepsilon(\lambda)c \quad (1.3)$$

La mesure de  $A$  permet alors d'obtenir l'expression de la concentration  $c$  :

$$c = \frac{A(\lambda)}{L\varepsilon(\lambda)} \quad (1.4)$$

La loi de Beer-Lambert permet ainsi de déterminer la composition d'un échantillon à partir de la décomposition de son spectre de transmission, en connaissant le  $\varepsilon(\lambda)$  des différents absorbants, pour une longueur d'interaction  $L$  et un élément absorbant donné.

La spectroscopie moléculaire est adaptée à l'analyse des actinides, qui présentent des raies d'absorption dans les domaines visible (VIS) et proche infra-rouge (IR) [10, 42–44]. La précision de la détection varie en fonction des éléments. Elle dépend de l'intensité et de la finesse des pics d'absorption. L'absorptiométrie est particulièrement adaptée à l'analyse du plutonium, du neptunium et de l'americium [10]. La figure 1.18 représente les spectres de coefficient d'atténuation molaire de l'uranium et du plutonium en milieu nitrique.

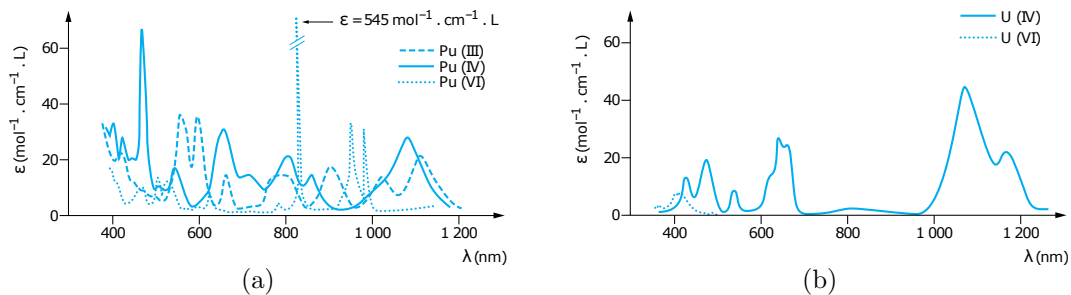


FIGURE 1.18 – Spectres d'absorption (a) du plutonium et (b) de l'uranium dilués dans de l'acide nitrique  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . D'après [10]

Comme le montre la figure 1.18, cette méthode permet de remonter aux états de valence. De plus, c'est une méthode d'analyse à spectre large-bande qui permet d'effectuer des analyses sur des solutions complexes, y compris pour différencier des éléments isotopes.

#### 1.4.2.2 Absorptiométrie optofluidique intégrée

En 2014, les travaux de doctorat de E. Jardinier ont concerné l'élaboration d'un capteur absorptiométrique optofluidique intégré dans le but de développer un instrument de mesure optique large-bande adapté à l'analyse des fluides complexes. Étant donné que le signal d'absorbance d'un système dépend de la distance d'interaction selon la loi de Beer-Lambert décrite dans l'équation (1.4), la réduction de la taille des cuves utilisées pour l'analyse absorptiométrique dégrade intrinsèquement la limite de détection des capteurs. Afin de contourner cette limitation théorique, les travaux présentés proposent de remplacer l'interaction par propagation libre dans un fluide par une détection par interaction guidée, comme le montre la figure 1.19. L'interaction par onde évanescente permet en effet de faire interagir une fraction du champ d'un mode de propagation avec un canal microfluidique sur de longues distances, car l'intensité lumineuse ne diverge pas et reste confinée dans le guide tout en interagissant avec le milieu sondé [45, 46].

La structure du dispositif absorptiométrique étudié est illustrée sur la figure 1.20. Comme le montre la représentation schématique, la structure guidante du dispositif est constituée de l'empilement d'un guide d'onde, d'un canal fluidique de profondeur sub-micronique et d'un guide plan. Cette structure est conçue afin d'optimiser l'interaction du champ d'un guide hybride dans le canal fluidique et de réduire les effets de matrice. Ce dispositif a été réalisé sur substrat de verre et les fonctions optiques ont été obtenues par échange d'ions. Le canal nanofluidique ouvert d'un côté de la puce est obtenu par gravure

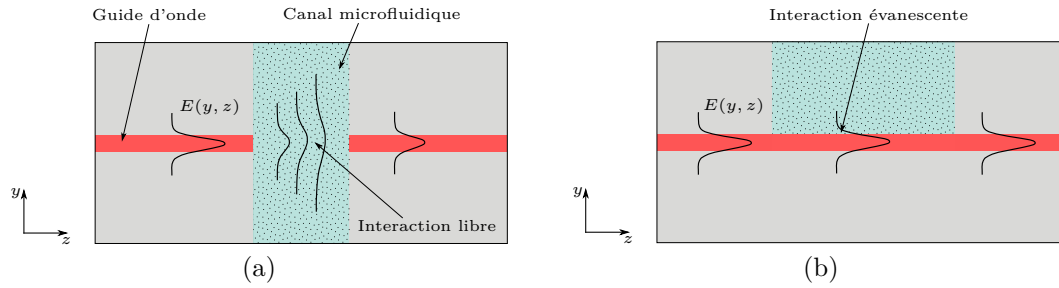


FIGURE 1.19 – Principes d’interaction (a) par propagation libre et (b) par propagation guidée évanescente.

sèche réactive tandis que les canaux d’accès microfluidiques sont gravés mécaniquement avec une scie diamant et percés d’un côté avec une perceuse et un foret diamant. Les deux substrats utilisés pour le dispositif sont assemblés par collage moléculaire.

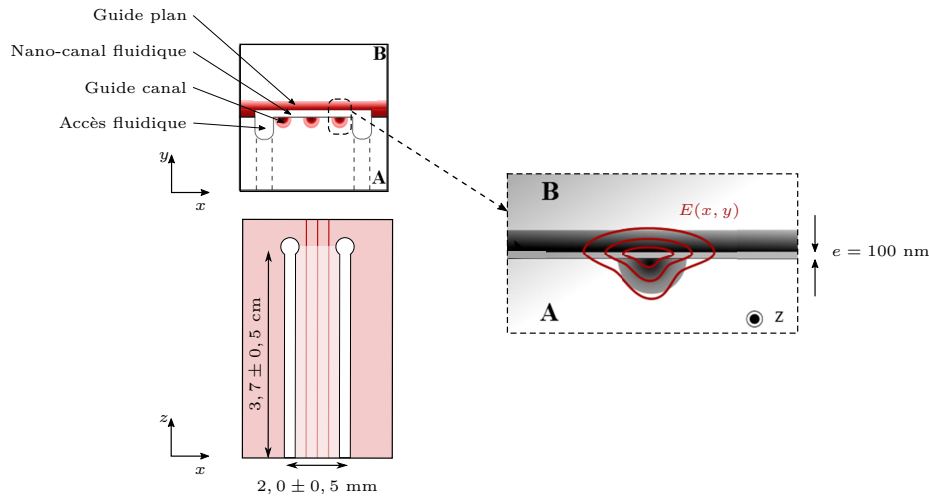


FIGURE 1.20 – Représentation schématique du capteur absorptiométrique avec la structure guidante hybride à nanocanal permettant d’optimiser le taux d’interaction du mode de propagation avec le fluide [9, 47].

Le capteur décrit a permis de réaliser des mesures de spectrométrie d’absorption du néodyme (Nd) en solution d’acide nitrique concentré à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le domaine UV-visible. Le néodyme est un lanthanide stable présent parmi les produits de fission du combustible, qui présente des propriétés d’absorbance proches de celles des actinides. La non-radioactivité du néodyme a donc permis de réaliser des mesures en dehors d’une zone active, à l’IMEP-LAHC. Les résultats illustrés sur la figure 1.21 sont obtenus pour un volume de canal nano-fluïdique de  $V = 7 \text{ nL}$ .

Ce dispositif a ainsi permis d’obtenir des mesures d’absorbance avec un volume de l’ordre de quelques micro-litre (en prenant en compte les canaux d’accès microfluidiques) pour des performances équivalentes à une cuve absorptiométrique théorique de  $L \approx 0,4 \text{ mm}$  de longueur d’interaction. L’ensemble de ces travaux constitue donc une démonstration de l’analyse absorptiométrique intégrée sur substrat de verre et la compatibilité de la plateforme technologique sur verre borosilicate avec la manipulation d’acides forts.

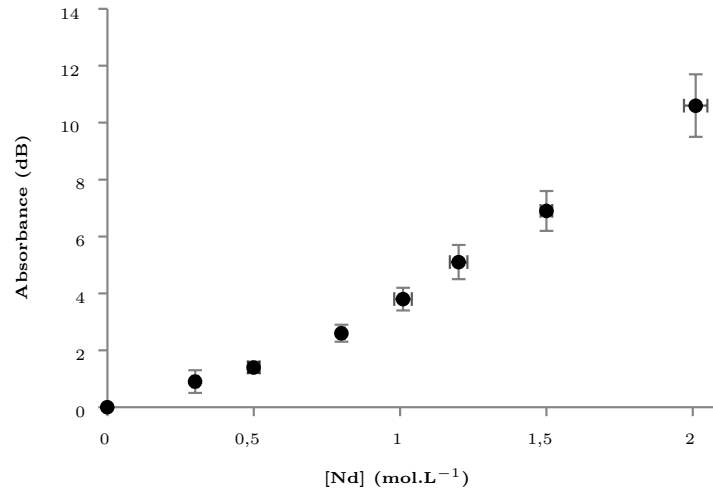


FIGURE 1.21 – Courbe de calibration du capteur absorptiométrique : mesure d'absorbance de la solution d'acide en fonction de la concentration de néodyme. D'après [9, 47].

Cependant, le capteur présenté nécessite plusieurs points d'améliorations, communs à celui développé par A. Schimpf, avant d'être fonctionnel en zone active.

- L'encapsulation par adhérence moléculaire doit être améliorée.
- Le développement d'une technologie de réalisation de motifs microfluidiques complexes doit être réalisé.
- Finalement un interfaçage optique et fluïdique permettant la manipulation en boîte-à-gants doit être implémenté.

Au-delà des points évoqués ci-dessus, les perspectives de ces travaux concernent la conception et la réalisation de structures innovantes afin de rejoindre les performances optiques d'instruments commerciaux avec des volumes minimales.

### 1.4.3 Bilan des études et positionnement international

La collaboration entre l'IMEP-LAHC et le CEA-Marcoule a abouti à la fabrication de deux capteurs aux principes de fonctionnement complémentaires. Les résultats principaux du projet ont montré la pertinence de la voie optique pour la miniaturisation de l'analyse, la faisabilité de la co-intégration de fonctions optiques et fluïdiques sur verre et la compatibilité des composants avec la manipulation de solutions d'acide nitrique sur des périodes de plusieurs mois. Ces preuves de concept ont présenté néanmoins des fonctions microfluidiques rudimentaires et leur robustesse doit être améliorée afin de pouvoir élaborer des instruments fonctionnels pour la mesure déportée en boîte-à-gants. Finalement, le retour d'expérience ne permet pas de démontrer la compatibilité des capteurs en verre pour l'analyse déportée en milieu irradiant.

D'un point de vue international, l'élaboration de micro-systèmes optofluïdiques pour des applications chimiques est amplement rapporté dans la littérature [48–51]. Depuis l'introduction du concept de laboratoire-sur-puce par A. Manz en 1990 [52], le domaine des micro-capteurs a connu un développement important dû aux opportunités d'embarcation,



d'automatisation, et de production en série des systèmes. Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons brièvement les différentes solutions rapportées permettant d'effectuer des analyses microfluidiques pour lesquelles les fonctions optiques sont également intégrées.

Parmi les solutions abordées, un premier ensemble de capteurs est élaboré à base de silice et/ou de silicium pour des applications nécessitant une certaine stabilité thermique, entre autre [46, 51, 53]. Bien que les technologies de microfabrication de ces plateformes soient fortement développées, le domaine de transmission optique du silicium ne permet pas de d'utiliser les techniques de détection optique des actinides dans le domaine visible et proche IR. En effet, le domaine de transmission du silicium démarre dans le proche-infrarouge ( $\lambda > 1,1 \mu\text{m}$ ).

Une très grande majorité des solutions proposées sont fabriquées en polymères [54–56]. Les plateformes polymères présentent des avantages de productions bas coûts par moulage et donc de facilité de prototypage. Les polymères sont fortement transparents dans les domaines du visible/proche IR et très peu fluorescents et ont donc fortement été développés pour un ensemble d'applications optofluidiques dans le domaine de la chimie analytique et de la biochimie [20, 57, 58]. En 2005, l'intégration d'une source laser à colorant, de guides d'ondes, de photodiodes, d'une fonction fluide mélangeur et de cuvettes microfluidiques a notamment permis le développement d'un laboratoire-surpuce absorptiométrique autonome pour des applications pharmaceutiques [57]. Malgré le potentiel de cette technologie, les polymères ne sont pas étanches aux solutions organiques ou au gaz, peu résistants à la chimie agressive et présentent peu de stabilité thermique. Notons qu'en 2007, un capteur absorptiométrique présenté par G. Janssens-Maenhout et al. a permis d'aborder l'analyse du combustible avec un micro-système optofluidique en polymère [59]. Comme le montre la figure 1.22, le système développé a permis d'obtenir des mesures d'absorbance du néodyme dilué en acide nitrique concentré avec un canal de  $62 \mu\text{L}$  de volume. Les solutions d'acide nitrique utilisées présentent une concentration de  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , équivalente à la concentration des effluents du combustible. La résistance de la puce à la manipulation des acides forts a été estimée à 3 mois.

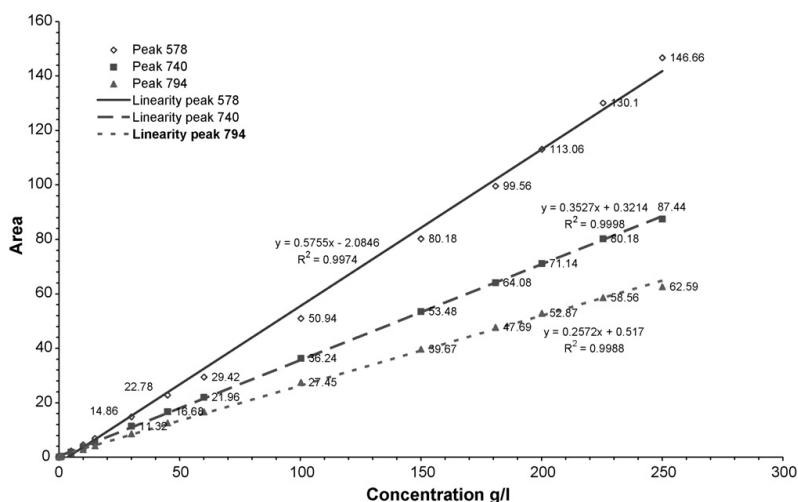


FIGURE 1.22 – Mesure absorptiométrique du néodyme en solution d'acide nitrique concentré avec un système microfluidique en polymère, d'après [59].

De plus, on peut noter que le système présenté comprend une fonctionnalité de contrôle

de l'écoulement dans les canaux par électrophorèse, grâce à la fabrication d'un réseau d'électrodes autour des canaux. Malgré les avantages cités, ces travaux ne présentent pas démonstration d'application de la mesure en environnement irradiant. En dépit de l'utilisation d'un polymère dense optimisé en terme de résistance aux acides, les auteurs estiment une espérance de vie du capteur en zone active inférieure à une journée. L'utilisation de dispositifs en polymère n'est donc pas adaptée au domaine nucléaire.

En résumé, une très vaste littérature sur les micro-systèmes optofluidiques concerne la plateforme d'élaboration de composantes en polymères. Ces avancées ne sont cependant pas compatibles à l'utilisation en milieu hostile. Les résultats obtenus dans le cadre du projet entre l'IMEP-LAHC et le CEA-Marcoule représentaient donc, au début de ces travaux, l'état de l'art du développement de micro-capteurs résistants pour l'analyse des actinides. Cependant, la démonstration de la résistance de ces dispositifs aux milieux irradiants doit être vérifiée afin de valider définitivement cette technologie.

## 1.5 Vers l'analyse micro-système nucléarisée : objectifs de la thèse

Comme nous venons de le voir, les travaux menés avant cette étude ont montré l'intérêt des puces optofluidiques pour l'analyse chimique nucléarisée. Bien que de nombreuses avancées aient déjà été réalisées et que plusieurs dispositifs aient déjà été testés, nous constatons qu'aucun dispositif n'a été utilisé pour réaliser une mesure en zone active.

**L'objectif principal de nos travaux est donc de réaliser une mesure de la concentration d'un élément radioactif dans une solution d'acide nitrique, à l'aide d'une puce optofluidique fonctionnelle que nous aurons conçue et réalisée.**

Pour atteindre cet objectif, nous choisissons la filière verre borosilicate, non-seulement parce que celle-ci est disponible à l'IMEP-LAHC, mais surtout parce que les technologies plus avancées à base de polymère ne sont pas assez robustes pour être utilisées en zone active. Les challenges à relever pour atteindre notre but sont :

- de développer une filière technologique permettant de réaliser des fonctions microfluidiques avancées ;
- de dimensionner et de réaliser des fonctions optiques compatibles avec les fonctions microfluidiques afin de réaliser un capteur absorptiométrique intégré ;
- de collaborer efficacement avec le CEA-Marcoule afin de mettre en place une procédure de nucléarisation de la puce réalisée et de fournir le soutien technologique nécessaire aux caractérisations en zone active.

Étant donné que les travaux précédents ont essentiellement butés sur les aspects technologiques liés à la microfluidique, nous avons décidé de traiter cette problématique de façon prioritaire et donc de relâcher les contraintes sur la complexité des fonctions optiques embarquées. Nous nous contenterons donc du phénomène d'interaction à onde évanescente comme élément de détection.

## 1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le contexte de notre étude. Nous avons d'abord rappelé les enjeux de la filière électrique nucléaire française. Puis, nous avons montré

comment une approche basée sur l'analyse microfluidique permet de réduire les délais, les coûts et les risques liés à la manipulation de solutions fortement acides et radioactives. Ensuite, nous avons dressé un état de l'art des solutions existantes au cours duquel nous avons montré que de nombreux travaux ont permis d'avancer vers la réalisation de mesures microfluidiques en zone active. Nous avons cependant noté que ce but n'avait pour le moment pas encore été atteint. C'est pourquoi, nous avons décidé d'en faire l'objectif principal de cette étude.

## Chapitre 2

# Plateforme micro-fluidique sur verre

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>27</b>
<b>2.2</b>	<b>Problématique de l'étude</b>	<b>28</b>
<b>2.3</b>	<b>Élaboration de canaux microfluidiques</b>	<b>28</b>
2.3.1	Gravure sèche	29
2.3.1.1	Gravure réactive ionique	29
2.3.1.2	RIE à torche plasma	30
2.3.2	Gravure chimique humide	32
<b>2.4</b>	<b>Encapsulation des canaux microfluidiques</b>	<b>36</b>
2.4.1	Modèle du collage moléculaire	36
2.4.2	Mesure de l'énergie d'interface	39
2.4.3	Pistes d'optimisation du collage moléculaire	40
2.4.3.1	Entreposage sous vide	41
2.4.3.2	Activation des surfaces par traitement plasma	41
2.4.4	Optimisation de la procédure d'encapsulation	42
2.4.4.1	Impact des étapes du procédé d'adhérence	42
2.4.4.2	Influence des paramètres du recuit	43
2.4.4.3	Synthèse de l'étude du collage BF33/BF33	45
<b>2.5</b>	<b>Assemblage et caractérisation d'un système microfluidique</b>	<b>46</b>
2.5.1	Conception d'un composant test	46
2.5.2	Élaboration et interfaçage du dispositif	47
2.5.3	Caractérisation hydraulique	49
<b>2.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>52</b>

---

## 2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les technologies mises en œuvre pour réaliser des canaux microfluidiques sur verre et les interfacier avec des capillaires étaient rudimentaires au début de notre étude. C'est pourquoi, le développement d'une plateforme microfluidique sur verre BF33 a été identifiée comme l'un des verrous à lever

pour l'élaboration de composants optofluidiques. Ce chapitre résume les travaux que nous avons menés dans ce but. Tout d'abord, nous présenterons la réalisation de canaux microfluidiques. Ensuite, nous verrons la solution mise en œuvre afin d'obtenir un assemblage résistant et durable des puces microfluidiques. Finalement, la connectique des puces microfluidiques sera abordée à travers l'assemblage et le test d'un prototype microfluidique sur la plateforme du CEA-Marcoule.

## 2.2 Problématique de l'étude

L'élaboration de dispositifs microfluidiques requiert plusieurs étapes de fabrication. Comme le montre la figure 2.1, le développement d'un capteur fonctionnel nécessite tout d'abord la gravure des motifs microfluidiques à la surface d'un substrat. Ainsi, il s'agit non seulement de trouver une technique de gravure compatible avec les dimensions désirées, mais aussi de mettre en place toute la procédure de masquage et de photolithographie compatible avec ce procédé. Ensuite, la mise en place d'un capot étanche est nécessaire afin d'*encapsuler* les fonctions. Le report d'une plaque de verre par adhérence moléculaire, déjà utilisé au laboratoire, sera optimisé afin d'augmenter la fiabilité de cette encapsulation. Finalement, la mise en place d'une interface entre les canaux intégrés et des capillaires externes est requise afin d'obtenir une puce fonctionnelle.

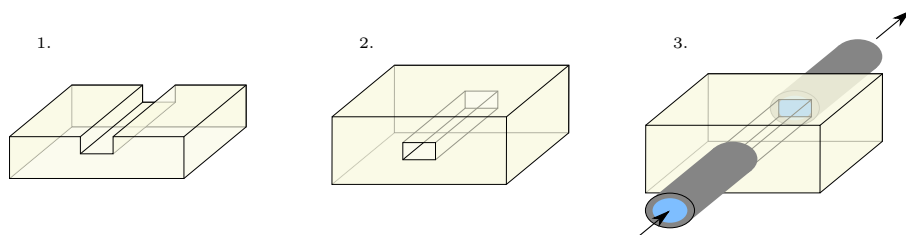


FIGURE 2.1 – Étapes d'élaboration d'un dispositif microfluidique fonctionnel : 1. gravure de la fonction, 2. encapsulation de la fonction et 3. interfaçage.

## 2.3 Élaboration de canaux microfluidiques

Dans cette partie, nous étudions des techniques de microstructuration du verre dans le but de graver des motifs microfluidiques à la surface de substrats borosilicates. Afin de développer des dispositifs microfluidiques compatibles et interfaçables avec des capillaires externes dont les diamètres internes mesurent quelques centaines de micromètres, la gravure de motifs du même ordre de grandeur ( $> 100 \mu\text{m}$ ) est ciblée. Cependant, afin de permettre le développement de fonctions complexes, la mise en place de solutions de gravures plus fines, allant de la dizaine jusqu'à la fraction de micromètres, est également étudiée. Pour cela, les moyens de gravure chimique et physique disponibles au laboratoire ont été utilisés. Ces méthodes sont des méthodes de gravure dites *pleine plaque*, qui requièrent la définition des motifs par photolithographie. Ainsi, au-delà du procédé de gravure lui-même, il est nécessaire de développer un duo couche masquante/procédé de gravure qui permette de remplir nos contraintes dimensionnelles.

### 2.3.1 Gravure sèche

Le terme de gravure sèche fait référence aux méthodes de gravure physique par plasma. Ces méthodes ont été développées en microélectronique pour la gravure de motifs fins [60]. Leur principe est d'attaquer la surface de la matière par un bombardement ionique avec des ions issus d'un plasma. Comme le montre la figure 2.2, le substrat est placé entre deux électrodes dans une chambre à vide. Après avoir réalisé un vide poussé, un gaz est introduit dans la chambre réactive avant d'appliquer des tensions radio-fréquence (RF) élevées à l'électrode inférieure, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz présent et de générer un plasma. Le substrat subit alors un bombardement d'ions qui désagrège progressivement sa surface. Les ions d'attaque suivent naturellement les lignes de champ du champ électrique appliqué, ce qui confère à la gravure un caractère anisotrope et permet de reproduire fidèlement les motifs de la couche masquante.

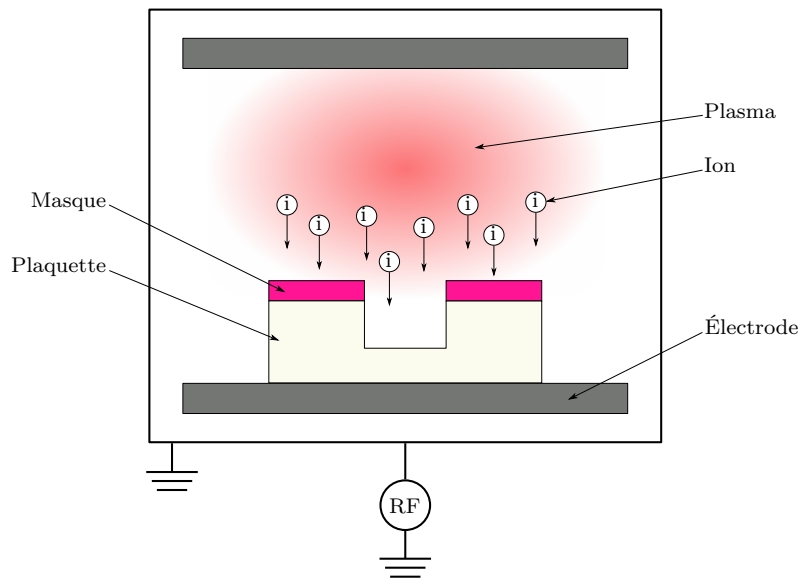


FIGURE 2.2 – Schéma de principe de la gravure sèche par bombardement ionique.

Malgré l'avantage de l'anisotropie de la gravure, les méthodes de gravure sèche présentent certains inconvénients. Tout d'abord, leur mise en œuvre nécessite des équipements complexes dont les coûts sont élevés. De plus, l'efficacité de la gravure est relativement faible, avec des vitesses de gravure  $v \leq 1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Finalement, la gravure physique ne présente aucune sélectivité de réactivité, ce qui rend l'élaboration d'une couche masquante particulièrement problématique.

#### 2.3.1.1 Gravure réactive ionique

La gravure réactive ionique (RIE, de l'anglais Reactive Ion Etching) est une méthode de microfabrication dérivée de la gravure par plasma. Son principe est d'ajouter un phénomène de gravure chimique à la gravure physique afin de combiner les avantages de l'anisotropie et de la sélectivité de la gravure. Sa mise en œuvre consiste à introduire un gaz réactif fluoré (pour la gravure des oxydes) dans l'enceinte sous vide lors de la gravure. La RIE du  $\text{BF}_3$  a été étudiée au laboratoire par E. Jardinier en 2014 [9].

Ces travaux ont permis d’obtenir un procédé standard avec une vitesse de gravure de  $v_{\text{RIE}} = 30 \pm 5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les paramètres du procédé sont résumés dans le tableau 2.1.

Pression (mTorr)	Puissance RF (W)	Température (°C)	Gaz réactif (sccm)
50	70	25	SF <sub>6</sub> (2,5) + CHF <sub>3</sub> (50)

TABLEAU 2.1 – Paramètres du procédé standard de gravure RIE du BF33 utilisé à l’IMEP-LAHC, selon [9].

Les différentes couches masquantes testées pour ce procédé de gravure étaient une résine photosensible Shipley S1805, de l’aluminium (Al) et de l’alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les vitesses de gravure des matériaux utilisés comme couche masquante par le procédé de RIE sont  $v_{\text{RIE,S1805}} \approx 170 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $v_{\text{RIE,Al}} \approx v_{\text{RIE,Al}_2\text{O}_3} \approx 2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les résultats font état d’un canal de  $e = 2,1 \text{ }\mu\text{m}$  de profondeur maximum, gravé avec un masque de 160 nm d’aluminium.

En considérant les limites de résolution de la photolithographie standard à l’IMEP-LAHC et l’élaboration de couches masquantes d’alumine ou d’aluminium de quelques centaines de nanomètres, la RIE permet de graver des canaux anistropes avec des profondeurs atteignant quelques micromètres. Ce procédé est donc utile pour l’élaboration de structures sub-microniques. Bien que ce procédé plasma puisse encore être optimisé en se référant aux résultats de la littérature [61–63], l’ordre de grandeur des vitesses de gravures du BF33 et la sélectivité des couches masquantes utilisées ne sont pas compatibles avec l’élaboration de canaux plus profonds.

### 2.3.1.2 RIE à torche plasma

La RIE plasma à couplage inductif (ICP-RIE, de l’anglais Inductively Coupled Plasma-Reactive Ion Etching) est une méthode dérivée de la gravure RIE. Une source ICP est utilisée pour générer un plasma à haute-densité, grâce au couplage inductif entre une antenne RF et celui-ci. L’antenne crée un champ magnétique RF qui induit un courant alternatif au plasma et énergise les électrons participant à l’ionisation des molécules et des atomes de gaz à basse pression. La densité élevée et l’énergie du plasma conduisent à une réaction plus agressive, avec des vitesses de gravure du verre à l’état de l’art de l’ordre de  $v_{\text{ICP}} \approx 1 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  [64]. La recherche sur l’ICP-RIE est axée sur l’optimisation des facteurs de forme élevés et l’obtention de parois de canaux verticales [65].

Le facteur limitant rencontré pour la mise en place de ces méthodes est l’élaboration de couches masquantes adaptées. Bien que l’utilisation d’ions réactifs engendre une certaine sélectivité de la gravure, celle-ci reste faible. L’utilisation de résines photosensibles polymères est peu adaptée à l’agressivité de la gravure physique comme le confirment les résultats de RIE. Parmi les solutions rapportées dans la littérature, l’utilisation de couches masquantes épaisses en matériaux durs ( $> 1 \text{ }\mu\text{m}$ ) présente les meilleurs résultats [66]. L’élaboration de couches métalliques permet d’obtenir une plus grande sélectivité de gravure et donc des procédés plus longs. Parmi les matériaux utilisés comme couche masquante, le nickel (Ni) et le silicium (Si) présentent des sélectivités de l’ordre de 20/1 pour des procédés de gravure du Pyrex [66]. L’utilisation de gaufres de Si ou de verre comme masques dont les motifs sont gravés de part en part est également rapportée, néanmoins cette technique nécessite une gravure chimique préalable. Plus récemment, l’utilisation de

procédés de gravure optimisés a permis d'obtenir des facteurs de forme de 120/1 et de 160/1 pour la gravure du silicium [67, 68].

Dans le cadre de ce travail, nous étudions la faisabilité de la gravure avec un équipement d'ICP Corial *210L ICP-RIE*. Le tableau 2.2 résume les paramètres du procédé standard de gravure du verre fourni par le fabricant de la machine.

p (mTorr)	$P_{RF}$ (W)	$P_{LF}$ (W)	T (°C)	Gaz réactif (sccm)
4	400	900	25	$\text{CHF}_3$ (30) + $\text{C}_2\text{H}_4$ (3)

TABLEAU 2.2 – Paramètres du procédé standard de gravure ICP-RIE du verre par Corial.

La vitesse de gravure du procédé standard a été étudiée. Pour cela, des motifs ont été définis sur une série de plaquettes avec une résine photosensible épaisse SPR220. Après gravure des substrats durant des temps variables, la profondeur de gravure a été mesurée à l'aide d'un profilomètre (Brücker Dektak XT). L'évolution des profondeurs de gravure en fonction du temps de gravure est récapitulée sur la figure 2.3.

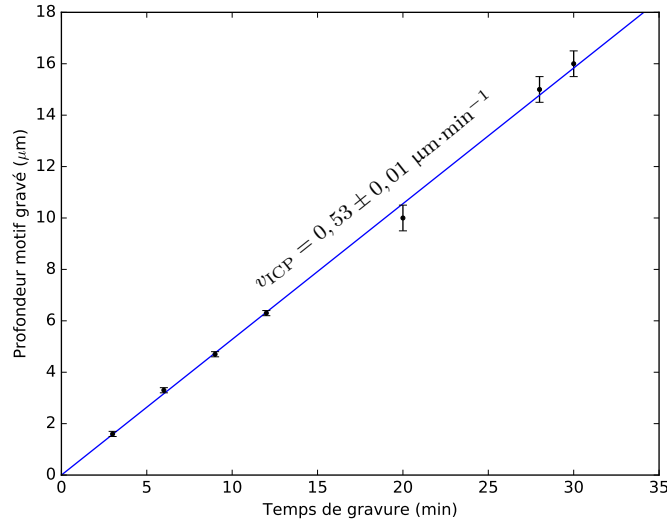


FIGURE 2.3 – Mesure de la vitesse de gravure du BF33 par le procédé ICP-RIE standard Corial : profondeur de gravure en fonction du temps de gravure.

La gravure du BF33 avec le procédé standard permet de graver le verre avec une vitesse de  $v_{ICP} = 0,53 \pm 0,01 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'incertitude mesurée avec le profilomètre est due à la rugosité des surfaces gravées. Comme on peut le voir sur la figure 2.4, la résine est fortement endommagée au-delà de 15 min de gravure. Cette dégradation n'a pas permis de retirer la résine, que cela soit avec une solution d'attaque chimique standard ou avec un plasma d'oxygène. Ce phénomène est pris en compte dans l'expression des incertitudes sur la figure 2.3. La gravure de motifs profonds de plus de 7  $\mu\text{m}$  nécessite donc l'utilisation de couches masquantes plus résistantes.

Afin d'essayer d'atteindre les limites de ce procédé de gravure, l'élaboration de couches masquantes métalliques a été étudiée. Une mesure de la vitesse de gravure d'une couche épaisse de chrome a été mesurée à  $v_{ICP,Cr} = 38 \pm 2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et permis d'estimer la valeur de la sélectivité de la gravure à 14/1, entre le substrat de BF33 et le chrome. Les



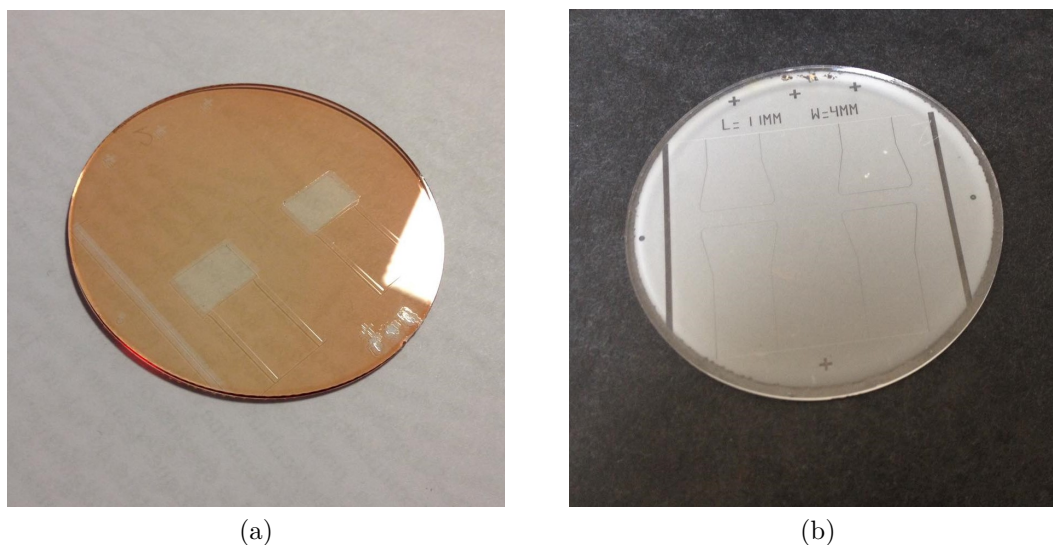


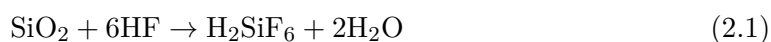
FIGURE 2.4 – Mise en évidence de l’endommagement de la résine photosensible épaisse après 15 min de gravure ICP-RIE : photographies de la résine (a) avant et (b) après gravure sèche.

résultats obtenus vérifient donc la faisabilité de gravures profondes et intermédiaire de motifs fins et anisotrope avec l’équipement de gravure ICP-RIE disponible. Des pistes d’amélioration du procédé standard sont envisageables par optimisation de la chimie des gaz réactifs, de la couche masquante et du cycle de gravure en lui-même [64, 68, 69]. L’implémentation de nouveaux gaz réactifs sur l’équipement de gravure devrait notamment permettre de rejoindre l’état de l’art des vitesses de gravure, de la sélectivité de la gravure et de l’anisotropie.

Dans la mesure où les couches masquantes métalliques considérées (Ni, Cr, Au) représentent des espèces fortement polluantes pour l’enceinte de l’équipement de gravure, le nettoyage régulier du bâti, voir l’utilisation d’un bâti dédié est nécessaire. Cette solution n’étant pas disponible au sein du laboratoire actuellement, nous avons décidé de ne pas poursuivre l’optimisation de ce procédé.

### 2.3.2 Gravure chimique humide

Comme nous l’avons évoqué dans le chapitre 1, le verre est une structure amorphe de complexes d’oxydes. La gravure chimique du verre correspond à la dissolution de ces oxydes. Le réactif d’attaque du verre le plus employé est l’acide fluorhydrique (HF), qui est une solution aqueuse d’hydrogène fluoré. Le HF dissout les oxydes de silicium selon la réaction (2.1).



La gravure chimique humide est donc isotrope. L’acide fluorhydrique présente une réactivité avec les métaux et les polymères très faible par rapport aux oxydes. Cette propriété de sélectivité de la gravure fait du HF un excellent candidat pour la gravure de micro-structures, puisqu’un grand nombre de matériaux micro-structurables peuvent être utilisés comme couche masquante. La vitesse de gravure de la réaction dépend de

la teneur en acide, de la température de la solution utilisée ainsi que de la composition du verre gravé. La gravure humide du verre est typiquement réalisée dans des solutions concentrées de HF à 49%. Selon le verre, des vitesses de gravure de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  sont alors observées [70]. L'utilisation de solutions diluées permet de réduire la vitesse de gravure à environ 1  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les travaux dans ce domaine concernent principalement l'optimisation de la rugosité de la surface gravée car la réaction des oxydes du verre comme les oxydes de calcium (CaO), de magnésium (MgO) ou d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) avec le HF peut donner des produits insolubles suffisamment stables pour ne pas interagir avec l'acide. Ces produits insolubles créent un effet de micro-masquage qui crée des défauts de gravure et impacte la rugosité de la surface gravée [71]. L'addition d'acide chlorhydrique (HCl) à la solution de gravure a été proposée pour résoudre ce problème. L'idée générale est de transformer les produits insolubles  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{AlF}_3$  dérivés d'une réaction avec le HF, en produits solubles  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{AlCl}_3$  par réaction avec le HCl. Un ratio optimum de solution réactive (HF/HCl, 10/1) pour la gravure de verre Pyrex (Corning 7740) a par exemple été mis en avant afin de maintenir la rugosité de surface à 6 nm plutôt que 18 nm dans le cas de gravure d'une solution de HF (49%) [71]. L'objectif de notre étude étant tout d'abord d'élaborer des canaux de motifs complexes de plusieurs centaines de microns afin d'assurer l'interfaçage des dispositifs microfluidiques élaborés, l'étude de l'impact de la chimie sur la rugosité de la surface gravée n'a pas été jugée prioritaire. Nous ne l'avons donc pas abordée.

Dans la suite de ce travail, nous utiliserons donc un procédé standard de gravure du verre par une solution de HF concentrée à 49%. Afin de graver des motifs, nous cherchons à élaborer une couche masquante adaptée à la gravure humide sur substrat borosilicate. Les couches masquantes généralement utilisées pour la gravure humide sont [70] :

- les résines épaisses ;
- le silicium polycristallin ;
- les couches métalliques.

Il a été mis en évidence que certaines résines photosensibles sont inertes au HF. Néanmoins, leur faible adhérence au verre résulte en un décollement rapide de celles-ci en solution HF [72] et ne permet pas de transférer des motifs avec précision. Les couches minces de silicium et de métaux présentent des caractéristiques variables en termes de résistance à la gravure et de taux d'adhérence aux différents substrats. De plus, l'apparition de défauts lors du dépôt et de la mise en forme des différentes couches masquantes entraîne le transfert de ceux-ci lors de la gravure. Un compromis est donc nécessaire entre la sélectivité de la couche masquante, son adhérence au substrat considéré et le transfert de défauts. Pour cela, nous avons abordé l'élaboration de masques multi-couches [70–73].

Différents dépôts de couches minces disponibles au laboratoire ont été testés comme couche d'adhérence à la résine épaisse SPR220. La recette de dépôt de SPR220 a été optimisée selon les données constructeurs pour que celle-ci ait une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$ . Des dépôts standards d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ (40 nm)), de silicium (Si(120 nm)) et des bi-couches chrome/or (Cr(40 nm)/Au(80 nm)) ont été utilisés. La couche mince d'alumine a été testée bien que ce soit un oxyde car elle est déjà utilisée comme masque pour la technologie d'échange d'ions. Le dépôt métallique est un dépôt standard utilisé à l'IMEP-LAHC, où la couche de chrome agit comme couche d'adhérence à la couche d'or.

Suite au différents dépôts, les motifs à graver sont photolithographiés sur la résine

épaisse, puis transmis aux couches d'adhérence par des solutions chimiques réactives dédiées à la gravure des différentes couches minces. Les différents échantillons sont ensuite plongés dans la solution de HF standard. Plusieurs critères sont alors étudiés après la gravure. Tout d'abord, la tenue de la résine SPR220 a été observée. Le profil des canaux obtenus a ensuite été mesuré à l'aide d'un profilomètre Brücker *Dektak XT*. La sur-gravure du motif par rapport au motif lithographié est ainsi mesurée et un facteur de forme normalisé  $F$  des canaux est calculé, selon l'équation :

$$F = \frac{e}{l' - l} \quad (2.2)$$

avec  $e$  la profondeur du motif gravé,  $l$  la largeur du motif lithographié et  $l'$  la largeur du motif gravé, selon la figure 2.5. Comme le montre cette figure, le calcul du facteur de forme  $F$  permet d'évaluer la résistance au décollement de la résine. Pour une couche masquante résistante,  $F$  tend vers 1.

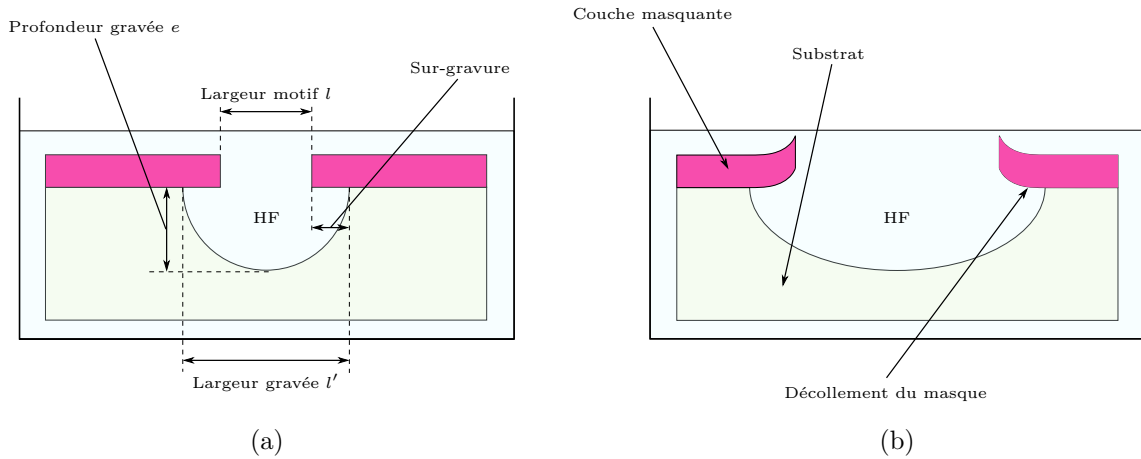


FIGURE 2.5 – Représentation des profils de canaux gravés avec (a) une bonne adhérence de la couche masquante ( $F \rightarrow 1$ ) et (b) un décollement de la couche masquante ( $F \ll 1$ ).

La figure 2.6 montre des photographies des différents masques multi-couches utilisés après passage dans le HF. Les résultats de mesure sont reportés dans le tableau 2.3.

Masque	Tenue	Sur-gravure	$F$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SPR220}$	< 7 min	$43 \pm 2 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	0,15
Si/SPR220	< 9 min	$25 \pm 1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	0,24
Cr/Au/SPR220	> 30 min	$6 \pm 1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	1,0

TABLEAU 2.3 – Couches masquantes testées pour la gravure du BF33 dans le HF (49% vol).

Sur les photographies de la figure 2.6, on peut observer le décollement de la résine des couches de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de Si et l'adhérence de celle-ci à la couche mince d'or. Lors des différentes gravures, la résine décollée ne s'est pas dissoute dans le HF après plus d'une heure de manipulation, ce qui permet de vérifier que la SPR220 est inerte par rapport au HF. Les contraintes de manipulation du HF ne permettent pas de photographier ce

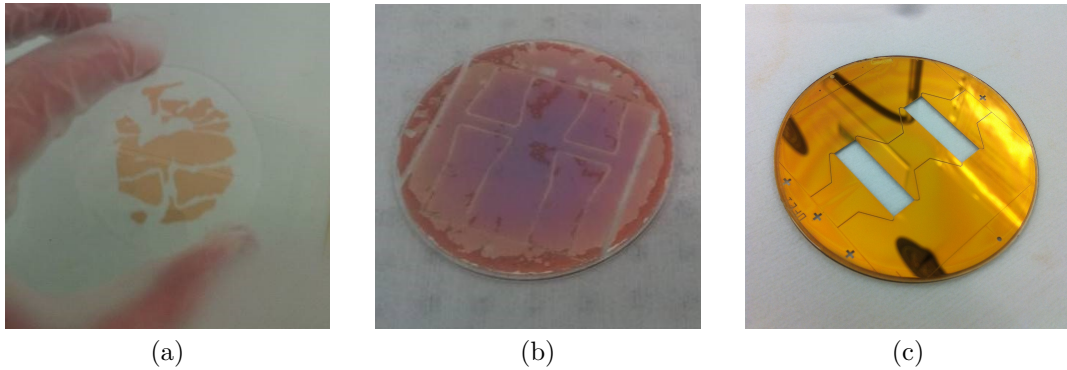


FIGURE 2.6 – Photographies des différentes couches masquantes utilisées après gravure dans le HF : (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SPR220}$ , (b)  $\text{Si}/\text{SPR220}$  et (c)  $\text{Cr}/\text{Au}/\text{SPR220}$ .

phénomène. Les résultats du tableau montrent la faible résistance des couches minces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de Si pour des durée de gravure faibles, tandis que le masque  $\text{Cr}/\text{Au}/\text{SPR220}$  est intact après gravure. L'utilisation du masque métallique et polymère tri-couches permet donc de réaliser des gravures profondes sans détérioration des motifs.

L'ensemble des résultats de gravure a été utilisé pour déterminer la vitesse de gravure du BF33 par le HF concentré à 49% vol. Une régression linéaire sur les profondeurs mesurées, présentée sur la figure 2.7, a permis d'estimer la vitesse de gravure  $v_{\text{HF}} = 6,1 \pm 0,1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

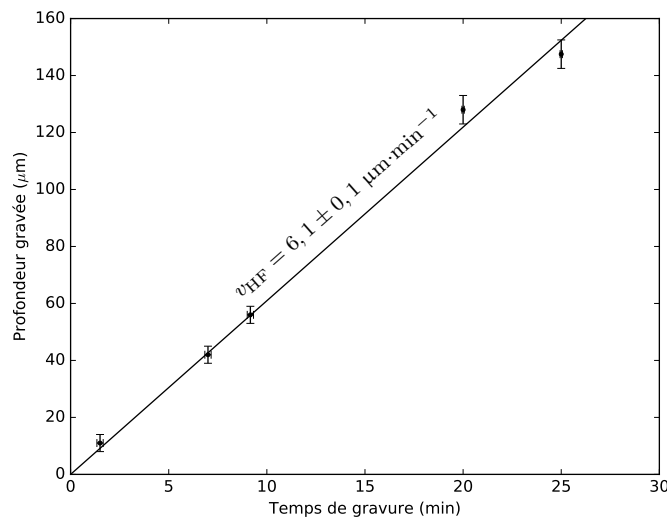


FIGURE 2.7 – Mesure de la vitesse de gravure du BF33 par le HF (49%) : profondeur de gravure en fonction du temps de gravure.

Nous avons donc mis au point un procédé de gravure de motifs profonds ( $> 100 \mu\text{m}$ ) définis par photolithographie grâce à l'utilisation d'un masque tri-couches  $\text{Cr}/\text{Au}/\text{SPR220}$ . La figure 2.8 montre des exemples de motifs microfluidiques gravés sur une plaquette de verre BF33.

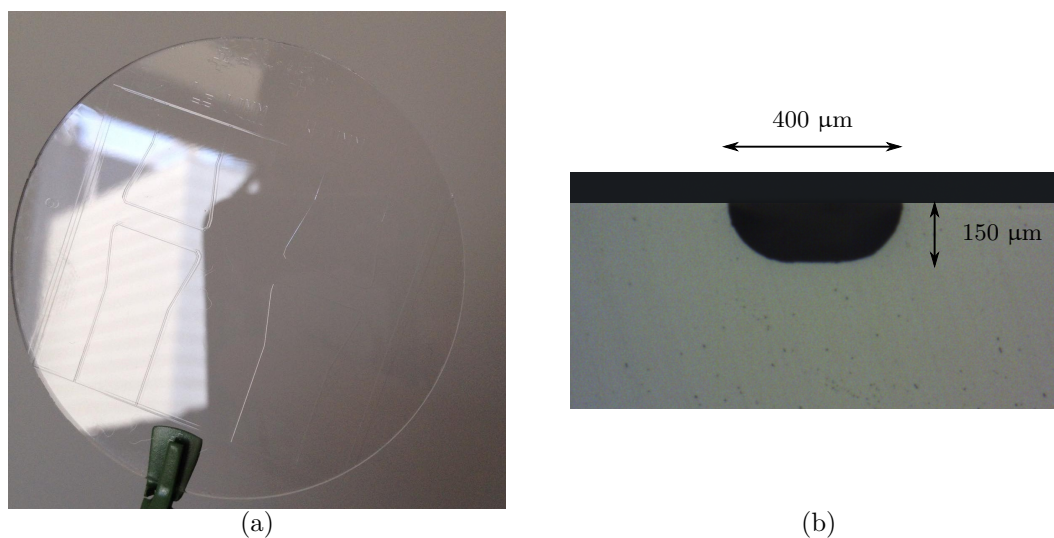


FIGURE 2.8 – Motifs de microcanaux gravés sur une plaquette de verre BF33 avec (a) la vue des motifs et (b) la vue en coupe d’un des canaux.

## 2.4 Encapsulation des canaux microfluidiques

Dans cette partie nous étudions l’optimisation d’un procédé de collage de substrats BF33 pour l’encapsulation des fonctions microfluidiques par adhérence moléculaire à basse température. Nous abordons tout d’abord le principe du collage moléculaire. Ensuite nous présentons une étude sur la force de collage afin de mettre en place un procédé de report de plaques de BF33 optimisé.

### 2.4.1 Modèle du collage moléculaire

Le collage moléculaire repose sur l’attraction de deux surfaces hydrophiles très peu rugueuses ( $< 10$  nm) chargées en terminaisons hydroxyles (-OH). Il est essentiellement basé sur quatre mécanismes moléculaires successifs, que nous avons illustrés sur la figure 2.9 : l’adhérence spontanée par pont de molécules d’eau (attraction de Van der Waals), la création de liaisons hydrogène entre les groupes Si-OH, la transformation des liaisons hydrogène Si-OH-HO-Si en liaisons covalentes Si-O-Si et leur consolidation par recuit thermique [74].

#### (a) Adhérence par pont de molécules d’eau :

Deux substrats préalablement nettoyés présentant une faible rugosité et des terminaisons de groupes hydroxyles (-OH) sont mis en contact par pression mécanique dans un environnement propre, à température ambiante. Les terminaisons -OH étant polaires, les deux substrats adhèrent l’un à l’autre du fait de l’interaction attractive (liaison hydrogène de Van-der-Waals) entre les groupes -OH et les molécules d’eau ( $H_2O$ ) présentes à la surface des deux substrats. Une onde de contact se répand ainsi entre les deux surfaces en quelques secondes, comme on peut le voir sur la figure 2.10.

#### (b) Création des liaisons hydrogène :

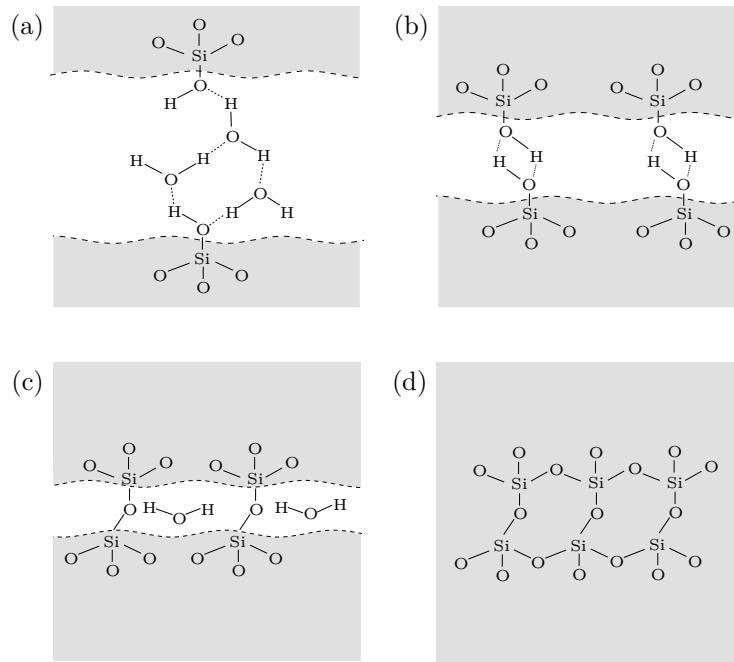


FIGURE 2.9 – Représentation schématique des étapes de transition moléculaire à la surface de deux substrats silicates hydrophiles lors du collage directe par adhérence moléculaire : (a) adhérence spontanée par pont de molécule d'eau, (b) création de liaisons hydrogène entre groupes Si-OH surfaciques, (c) transformation en liaisons covalente -Si-O-Si-, (d) consolidation et polymérisation de nouveaux groupes -Si-O-Si-.

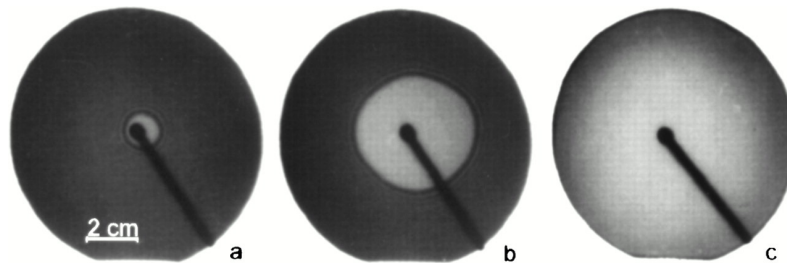
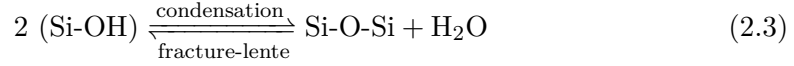


FIGURE 2.10 – Adhérence spontanée de deux substrats d'oxyde de silicium de 4 pouces. Photographies infrarouges selon [75]. (a) Création d'une onde de contact par application d'une pression mécanique, (b) propagation de l'onde de contact après 2 s, (c) après 5 s.

Suite à l'onde de contact des substrats, les groupes hydroxyles polaires exercent une force attractive entre les deux surfaces. Les quelques couches moléculaires d'eau diffusent entre les surfaces où elles sont éventuellement absorbées par les sites subsurfaciques des substrats. Le retrait de l'eau à l'interface a pour effet de rapprocher les groupes -OH, jusqu'à ce qu'il forment des liaisons hydrogènes en cas de proximité directe.

(c) Transformation des liaison hydrogène en liaison covalentes :

Les groupes hydroxyles liés par des liaisons hydrogènes se stabilisent ensuite en formant des liaisons covalentes et en relâchant une molécule d'eau, selon la réaction de condensation de la réaction (2.3).



Les liaisons covalentes étant plus stables que les liaisons hydrogène, la condensation a pour effet d'abaisser l'énergie libre surfacique des substrats. Comme le montre la réaction (2.3), un équilibre thermo-dynamique est obtenu. Cet équilibre est atteint après de nombreuses heures et correspond à une saturation de l'énergie d'adhérence des substrats à température ambiante.

(d) Consolidation par recuit thermique :

Le mécanisme de création de groupes siloxanes étant réversibles, selon le phénomène de fracture lente de la réaction (2.3), un recuit thermique est requis afin d'augmenter la force de collage et rendre celui-ci définitif. Comme le montre la figure 2.11 qui représente l'évolution de la force de collage de deux plaquettes de silice en fonction de la température, l'augmentation de la température jusqu'à une centaine de degrés permet d'augmenter légèrement la force de collage entre les substrats. L'apport d'énergie thermique entraîne en effet une augmentation des réactions de fracture lente et de groupes hydroxyles à la surface des substrats. De 110 à 200°C, la réaction de condensation des groupes hydroxyles en groupes siloxane devient prépondérante. On parle alors de *polymérisation* de groupes silanols. Étant donné que les liaisons Si-O dans un groupe siloxane sont de type covalentes, l'énergie de collage est grandement augmentée. Au-delà de 200°C, l'énergie de liaison des substrats est limitée par leur surface de contact. La figure 2.11 permet également d'observer le phénomène de collage par fusion pour des températures au delà de la transition vitreuse de la silice, pour  $T > 800^\circ\text{C}$ .

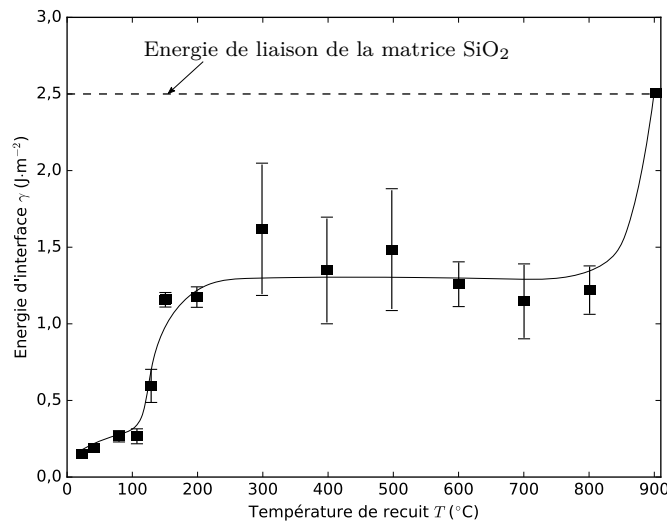


FIGURE 2.11 – Énergie d'interface de substrats de silicium oxydés collés en fonction de la température de recuit thermique. D'après [75].



Le collage moléculaire implique donc des températures de recuit entre 100 et 200°C pour obtenir un compromis entre la force de collage de deux gaufres et l'impact d'un recuit thermique sur des procédés contraints par leur budget thermique.

### 2.4.2 Mesure de l'énergie d'interface

Parmi les méthodes de caractérisation des collages moléculaires, de nombreuses études utilisent la mesure de l'angle de contact de gouttes d'eau. Cette mesure est un indicateur fiable de la réactivité des surfaces. Elle est utile lors de l'étude systématique de la chimie des surfaces à différentes étapes d'un protocole. Cependant, l'influence de la réactivité de la surface sur le collage moléculaire fait débat dans la littérature [76]. Dans le cas de notre étude, nous avons opté pour une méthode de mesure directe de la force de collage entre deux substrats collés : la méthode de double éprouvette en porte-à-faux, permettant de mesurer l'énergie d'interface  $\gamma$  de substrats collés. La littérature met en avant un seuil de résistance du collage de substrats de silice à des contraintes mécaniques de fabrication de systèmes microélectroniques pour  $\gamma > 1,0 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  [77]. Un second seuil  $\gamma = 2,5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  est décrit comme équivalent à la l'énergie d'adhérence de la matrice de silice [78]. Afin de développer des systèmes résistants aux fortes pressions internes d'écoulement microfluidique, le seuil de  $2,5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  est donc souhaité pour le collage des substrats de BF33.

La méthode de double-épreuve en porte à faux (DCB, de l'anglais Double Cantilever Beam) est dérivée de l'étude de l'énergie de liaison de couches de cristaux monolithiques. Le principe de la mesure, illustré sur la figure 2.12, consiste à insérer une lame fine entre les deux plaquettes collées et à mesurer la longueur de la fracture du collage générée.

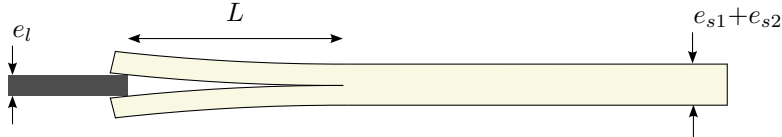


FIGURE 2.12 – Représentation schématique de la mesure de l'énergie surfacique de deux substrats par la méthode de double éprouvette en porte-à-faux : mesure de la fracture de collage ( $L$ ) suite à l'insertion d'une lame d'épaisseur  $e_l$  entre deux substrats collés d'épaisseurs  $e_{s1}$  et  $e_{s2}$ .

La longueur de fracture mesurée est liée à la valeur d'énergie d'interface des substrats par la relation 2.4 [77] :

$$\gamma = \frac{3e_l^2 E_1 e_{s_1}^3 E_2 e_{s_2}^3}{16L^4 (E_1 e_{s_1}^3 + E_2 e_{s_2}^3)} \quad (2.4)$$

avec  $\gamma$  (exprimé en  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $E_i$  le module de Young de chaque substrat,  $e_l$  l'épaisseur de la lame insérée et  $e_{s_i}$  les épaisseurs des substrats. La figure 2.13 présente l'expérience mise en place pour effectuer la mesure d'ouverture de fracture. Ce banc de mesure permet de caler les échantillons collés et d'insérer une lame grâce à une vis micrométrique. Une caméra montée au-dessus du support de l'échantillon testé permet d'enregistrer l'ouverture de fracture des substrats collés. La figure 2.14 illustre un exemple de mesure, où la distance de décollage  $L$  est mesurée à l'aide d'un réglelet fixé sur le support de la lame.



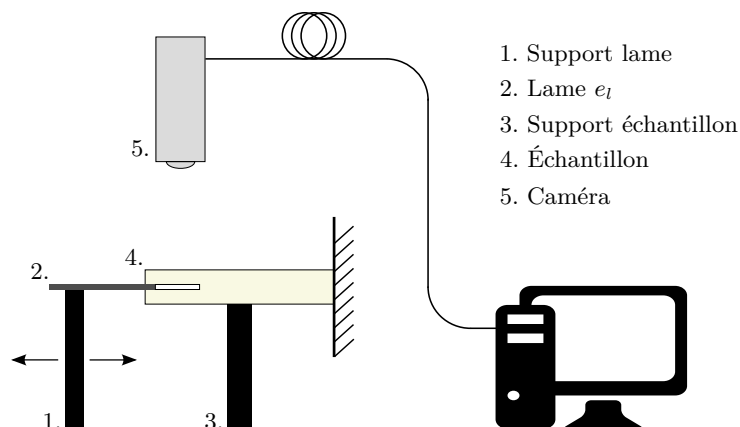


FIGURE 2.13 – Banc de mesure de la distance de décollage  $L$  entre deux gaufres collées.

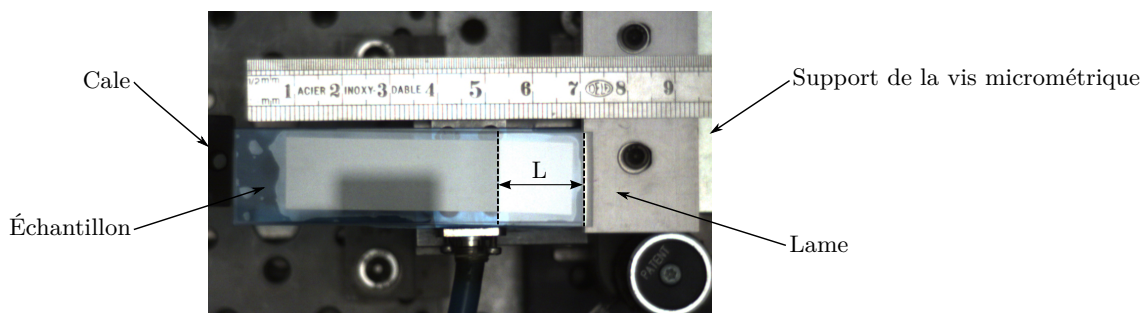


FIGURE 2.14 – Exemple de mesure de la distance de décollage  $L$  d'un échantillon collé (une feuille de papier est placée sous l'échantillon pour observer la fracture).

La mesure de la fracture de collage n'est pas standardisée puisque la géométrie des échantillons peut varier d'une étude à l'autre. Dans notre cas, afin d'obtenir des résultats cohérents entre eux, les collages de l'étude ont systématiquement été effectués sur des lamelles de verre de  $62 \times 20 \text{ mm}^2$ .

### 2.4.3 Pistes d'optimisation du collage moléculaire

Nous avons présenté le mécanisme moléculaire responsable de la réorganisation surfacique et du collage des plaquettes de silice pure. Ce modèle s'applique à l'adhérence des verres silicates, bien que le comportement microscopique du verre varie légèrement en raison de la présence d'éléments autres que le silicium et l'oxygène dans sa composition. D'après la littérature, pour une rugosité et une propreté de surface compatible à l'adhérence moléculaire, les paramètres qui influent sur le collage sont le nombre de liaisons covalentes créées et les paramètres du recuit thermique [79]. L'augmentation de la réactivité des surfaces et l'efficacité de diffusion des molécules d'eau en dehors de l'interface de collage sont recherchées afin d'optimiser le taux de condensation de la réaction (2.3). Deux pistes d'optimisation du collage relatives au traitement des surfaces sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

### 2.4.3.1 Entreposage sous vide

L'entreposage sous vide de l'assemblage réalisé après la mise en contact des deux verres a été rapportée dans la littérature, où une forte augmentation de la force de collage a été mise en évidence [78]. L'application du vide est mise en avant comme un procédé de séchage de l'interface permettant d'évacuer les particules lourdes polluantes de l'air et de rapprocher les surfaces des substrats ce qui a pour effet de faire interagir à des énergies moindres. En particulier, l'application du vide permet de limiter l'apparition de bulles d'eau piégées à l'interface de collage lors du recuit et ainsi de diminuer l'apparition de défauts. Un second mécanisme engendré par l'application du vide permet d'optimiser l'adhérence des plaquettes grâce à l'augmentation des réactions de condensation des groupes siloxane avec les molécules d'eau dont la diffusion à l'interface est augmentée. Ce mécanisme a pour effet de déplacer l'équilibre thermodynamique de l'interface en obtenant plus de liaisons covalentes.

### 2.4.3.2 Activation des surfaces par traitement plasma

Plusieurs études mettent en avant une augmentation de la réactivité des surfaces et donc de la force de collage suite à un traitement des plaquettes avant collage par un plasma d'oxygène [76, 80–84]. Tous les effets chimiques du plasma ne sont pas clairement expliqués en raison de procédés expérimentaux différents présentés selon les études aboutissant à des résultats contradictoires. Il est cependant communément admis que le traitement par plasma nettoie la surface des hydrocarbures et des particules salissantes d'une part et que la densité de sites hydroxyles est augmentée suite au traitement d'une autre part. De plus, les surfaces sont fortement chargées après le traitement, ce qui pourrait expliquer une augmentation de la mobilité des espèces réactives et donc de la diffusion des molécules d'eau. Finalement, l'énergie surfacique élevée après traitement pourrait expliquer une réactivité plus marquée entre les surfaces aussi bien qu'une polymérisation de groupes silanol à température ambiante.

Alam *et al.* ont rapporté que la réactivité de surface du verre borosilicate Pyrex activé par plasma  $O_2$  atteint des valeurs supérieures à celles de la silice [84]. Lors de ces travaux, la mesure de réactivité est effectuée par mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau, qui est inversement proportionnel à la réactivité. L'étude montre que l'angle de contact atteint un minimum inférieur à la limite de détection après 60 s de traitement plasma. D'autre part, cette étude se penche sur l'évolution de la rugosité en fonction du temps de traitement. Les résultats témoignent d'une légère détérioration de la surface avec le traitement plasma. Après 60 s de traitement, la rugosité atteint un seuil d'environ 5 nm, qui se maintient jusqu'à 600 s. Cependant, la mesure de la rugosité après 1 200 s montre une forte détérioration de la surface avec une rugosité supérieure à 60 nm, ce qui n'est plus compatible à l'adhérence moléculaire. Cette étude émet également l'hypothèse que le traitement par plasma oxygène entraîne l'absorption de particules d' $O_2$  par les surfaces, ce qui provoque un léger gonflement. Bien que ce point nécessite une étude plus poussée, il est avéré que l'adhérence de deux surfaces considérées comme légèrement poreuses est améliorée.

L'ensemble de ces résultats suggèrent donc la mise en place d'un traitement plasma  $O_2$  basse pression d'une durée de 60 s à 600 s permettant d'optimiser la force d'adhérence

lors du collage moléculaire. En outre, Xu et al. suggèrent l'utilisation d'un plasma oxygène comportant un réactif fluoré afin d'améliorer l'encapsulation [81, 82].

## 2.4.4 Optimisation de la procédure d'encapsulation

### 2.4.4.1 Impact des étapes du procédé d'adhérence

Dans le but d'optimiser le collage par adhérence moléculaire entre des plaquettes de BF33, une première campagne de mesure a consisté à déterminer l'influence des différentes étapes de procédé de collage. Pour cela, différents collages ont été effectués à partir du protocole de référence suivant :

- nettoyage des substrats au détergent TFD4 ;
- traitement au plasma O<sub>2</sub> (paramètres reportés sur le tableau 2.4) ;
- traitement à l'eau désionisée (EDI) ( $t = 1$  min) ;
- séchage à l'azote ;
- mise en contact des plaquettes et adhérence ;
- recuit sous vide ( $T = 150^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 72$  h).

Ce protocole de référence a été répété pour 5 collages, afin d'estimer l'incertitude de répétabilité/reproductibilité du banc de mesure. Une force de collage moyenne de  $\gamma = 1,33 \pm 0,13 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  a ainsi été mesurée pour l'ensemble de ces échantillons.

Différents protocoles de collage ont ensuite été utilisés dans le but d'observer la contribution des différentes étapes, comme le montre les protocoles de collage des échantillons I à IV sur du tableau 2.5. De plus, l'influence des étapes d'optimisation du collage ont été étudiés. L'échantillon V permet ainsi d'étudier l'influence d'une étape d'entreposage sous vide ( $T=25^{\circ}\text{C}$  ;  $t=96$  h) avant recuit et l'échantillon VI permet d'étudier l'influence de l'activation par plasma fluoré, dont les paramètres sont reportés dans le tableau 2.4. Chacun des procédés décrits comprend des étapes systématiques de nettoyage préalable à l'activation des surfaces et de séchage à l'azote avant mise en contact des plaquettes.

Activation plasma	
Gaz (sccm)	O <sub>2</sub> (200) (+ CHF <sub>3</sub> (0,2))
T (°C)	25
Pression (mTorr)	190
Puissance (W)	200
Temps (min)	2

TABLEAU 2.4 – Paramètres des traitements plasma O<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>+CHF<sub>3</sub>.

Les détails des étapes utilisées pour les différents procédés de collage et les résultats des mesures d'énergie d'interface sont regroupés dans le tableau 2.5.

Nous considérons donc un protocole de référence dont l'énergie d'interface est mesurée à  $\gamma = 1,33 \pm 0,13 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Ce protocole comprend des traitements de surfaces au plasma oxygène puis à l'EDI, et il entraîne une adhérence spontanée des substrats lors de leur mise en contact. Après la mise en contact et l'adhérence des plaquettes, l'assemblage a immédiatement été recuit 72 h à 150°C sous-vide. Le résultat final présente quelques défauts d'adhérence et de bulles d'airs piégées lors de la propagation de l'onde de contact.

Les échantillons I et II n'ont pas subi de traitement EDI et n'ont pas adhéré lors de la mise en contact des surfaces. Cela montre que le traitement à l'eau désionisée est crucial pour l'adhérence à travers l'obtention d'un pont de molécules de H<sub>2</sub>O entre les

Collage	Protocole expérimental				$\gamma$ (J·m <sup>-2</sup> )	Remarques
	Traitement plasma	Traitement EDI	Stockage sous vide	Recuit 150°C		
Réf	O <sub>2</sub>	X	-	X	1,33±0,13	Défauts collage
I	O <sub>2</sub>	-	-	X	-	Non-adhérence
II	O <sub>2</sub>	-	-	X	0,16±0,04	Très faible adhérence
III	-	X	-	X	0,79±0,05	Faible adhérence
IV	O <sub>2</sub>	X	-	-	-	Décollage DCB
V	O <sub>2</sub>	X	X	X	1,56±0,12	Absence de défauts
VI	O <sub>2</sub> +CHF <sub>3</sub>	X	-	X	2,72±0,15	Adhés. spontanée

TABLEAU 2.5 – Mise en évidence de la contribution des étapes du procédé d’adhérence moléculaire : mesure de l’énergie d’interface en fonction des étapes de procédé utilisées.

plaquettes. Le collage III dont les substrats n’ont pas été traités au plasma présente une adhérence faible avec une onde de contact qu’il a fallu forcer par pression mécanique sur le collage et une faible surface de contact finale. Cet échantillon montre que le traitement plasma améliore fortement la réactivité des surfaces et l’adhérence. Le collage IV non-recuit s’est décollé lors du test DCB, ce qui montre la réversibilité de l’adhérence sans recuit thermique et confirme la nécessité du recuit thermique pour la consolidation de l’adhérence. Le collage V a été entreposé sous vide avant recuit. Il ne présente pas de défauts apparents et montre donc l’intérêt du stockage sous vide pour éliminer les défauts d’adhérence sous forme de bulles d’air. L’augmentation de l’énergie d’interface par rapport à la mesure de référence montre que l’entreposage à température ambiante avant recuit permet de générer plus de liaisons entre les surfaces. L’ensemble des résultats présentés sont conformes aux attentes théoriques.

En outre, le collage VI dont le traitement des surfaces est optimisé par utilisation d’un plasma oxygène fluoré (O<sub>2</sub>+CHF<sub>3</sub>) montre une amélioration significative de l’énergie d’interface. L’onde de contact lors de l’adhérence se propage très rapidement jusqu’aux bords, ce qui confirme l’augmentation de la réactivité des surfaces.

Cette première campagne de mesures a permis de vérifier les mécanismes moléculaires en jeu et de vérifier la pertinence des étapes technologiques pour l’élaboration d’un protocole de collage optimisé. Il apparait en particulier que le traitement des surfaces au plasma fluoré et l’entreposage sous vide avant recuit permettent d’obtenir une optimisation significative du collage, une adhérence spontanée sans défaut et des valeurs de  $\gamma$  fortement élevées.

Cependant, l’élaboration de composants optofluidiques requiert la compatibilité des techniques de report de plaque et d’échange d’ions. Puisque la contrainte principale de l’échange d’ions par rapport au collage moléculaire est l’augmentation de la température, nous focalisons notre étude sur les paramètres de recuit thermique dans le paragraphe suivant.

#### 2.4.4.2 Influence des paramètres du recuit

Pour étudier l’influence des paramètres de température et de durée du recuit sur le collage, nous considérons un procédé de collage comprenant les étapes suivantes :

- nettoyage des substrats au détergent TFD4 ;

- traitement au plasma  $O_2+CHF_3$  (voir tableau 2.4) ;
- traitement EDI ( $t = 1$  min) ;
- séchage à l'azote ;
- mise en contact des plaquettes ;
- recuit sous vide ( $T = 150^\circ C$  et  $t = 72$  h).

Ce protocole présente une énergie de surface moyenne  $\gamma = 0,34 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  mesuré sur un ensemble de trois collages. À partir de ce procédé, une première campagne de mesure a été effectuée sur une série d'échantillons recuits à des températures variables durant 72 h. L'évolution de l'énergie d'interface de ces échantillons avec la température de recuit est présentée sur la figure 2.15.

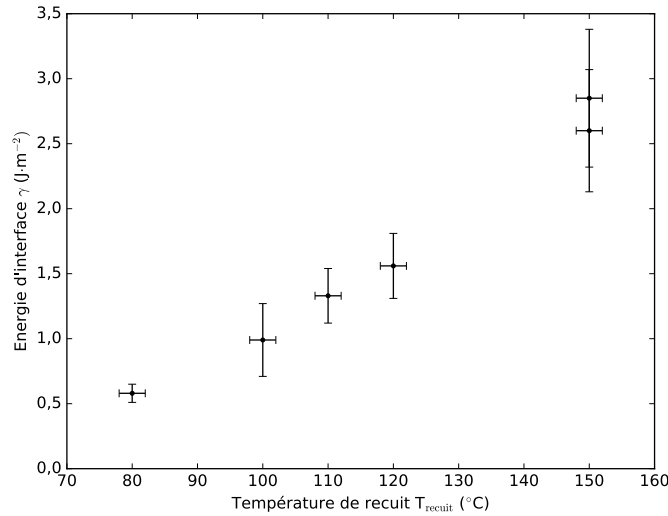


FIGURE 2.15 – Énergie d'interface de substrats de BF33 collés avec recuit thermique durant 72 h en fonction de la température de recuit.

Nous remarquons une augmentation quasi-linéaire de l'énergie d'interface avec la température de recuit de 80 à 150°C. Les énergies d'interface des substrats de BF33 collés mesurées ici sont nettement plus élevées que les résultats théoriques du collage de gaufres de silice que nous avons présentés sur la figure 2.11. D'après les résultats du paragraphe précédent, cette augmentation est attribuée au traitement plasma. Un point de mesure à 200°C n'est pas représenté ici suite au bris de l'échantillon lors de l'insertion de la lame pour la mesure par méthode DCB. En dehors de l'éventualité d'une erreur de manipulation, ce point suggère l'atteinte des limites de la méthode DCB, adaptée aux collages faibles.

L'influence du temps de recuit a ensuite été étudiée lors d'une seconde série d'échantillons recuits à 150°C pour des durées variables. Comme le montre la figure 2.16, l'énergie d'interface du collage augmente jusqu'à atteindre un palier entre 60 et 96 h de recuit. Ces résultats montrent que, pour une température donnée, la durée de recuit doit être optimisée afin d'atteindre la valeur de saturation de l'énergie d'interface.

En résumé, les résultats décrits permettent d'obtenir des collages de qualité supérieure au critère  $\gamma > 2,5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  permettant de réaliser des fonctions microfluidiques fiables. Nous avons donc sélectionné un recuit de 72 h à 150°C et vérifié son impact sur le comportement de guides d'ondes réalisés par échange d'ions.

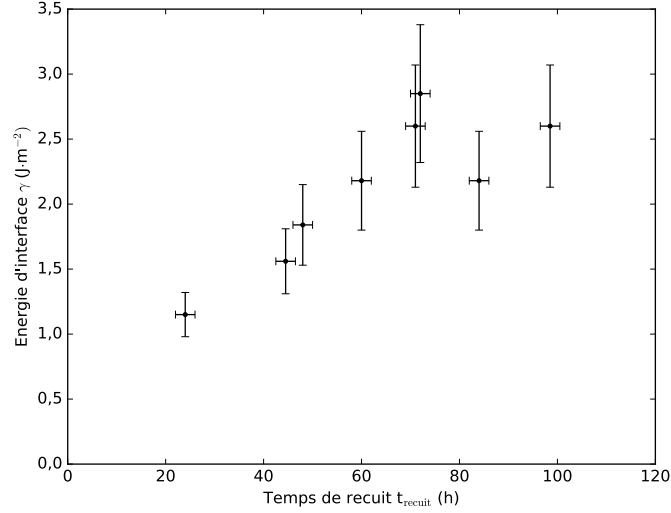


FIGURE 2.16 – Énergie d'interface de substrats de BF33 collés avec recuit thermique à 150°C en fonction du temps de recuit.

Pour cela, le comportement optique d'un guide d'onde plan élaboré par échange d'ions à la surface d'un substrat de BF33 est considéré. Un procédé standard permettant d'obtenir un gradient d'indice  $\Delta n = 0,018$  a été utilisé [9, 31]. Grâce à la méthode des *m-lines* [85], les indices effectifs  $n_{\text{eff},m}$  des modes du guide plan ont été mesurés à  $\lambda = 635$  nm avant et après recuit thermique du substrat.

	Avant recuit	Après recuit	$\Delta n_{\text{eff},m}$
$n_{\text{eff},0}$	$1,4837 \pm 0,0002$	$1,4824 \pm 0,0001$	$0,0013 \pm 0,0003$
$n_{\text{eff},1}$	$1,4771 \pm 0,0002$	$1,4762 \pm 0,0003$	$0,0009 \pm 0,0004$

TABLEAU 2.6 – Évolution des indices effectifs  $n_{\text{eff},m}$  des modes de propagation d'un guide plan bi-mode à  $\lambda = 635$  nm avant et après recuit thermique de 72 h à 150°C.

Nous mesurons une variation très faible des indices effectifs des modes avec le recuit thermique ( $\Delta n_{\text{eff},m} \approx 10^{-3}$ ). Ces résultats montrent le très faible impact du recuit thermique sur les guides d'ondes réalisés par échange d'ions, ce qui valide le procédé de report de plaque que nous avons mis au point.

#### 2.4.4.3 Synthèse de l'étude du collage BF33/BF33

Nous avons étudié un procédé de collage compatible avec l'élaboration de composants optofluidiques. L'optimisation du procédé avec un entreposage sous vide et un traitement au plasma fluoré a permis de mettre en place un procédé de collage optimisé avec une énergie d'interface supérieure au seuil établi de  $\gamma > 2,5$   $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ . L'étude de l'influence des paramètres du recuit thermique et de l'impact du recuit sur les fonctions optiques réalisées par échange d'ions nous ont permis de retenir des paramètres de recuit de 150°C pendant 72 h. Dans la suite de ce travail, le report de plaque sera alors effectué suivant le protocole décrit ci dessous.

— Nettoyage des substrats au détergent TFD4.

- Traitement au plasma  $O_2+CHF_3$  (cf. tableau 2.4).
- Traitement EDI ( $t = 1$  min).
- Séchage à l'azote.
- Mise en contact des plaquettes et adhérence.
- Entreposage sous vide ( $T = 25^\circ C$ ;  $t = 96$  h)
- Recuit sous vide ( $T = 150^\circ C$ ;  $t = 72$  h).

La figure 2.17 illustre la vue en coupe d'un canal microfluidique encapsulé. Cette image montre l'excellente qualité de l'interface du collage obtenu par adhérence moléculaire. Celle-ci est en effet à peine discernable malgré le polissage de l'arrêt.

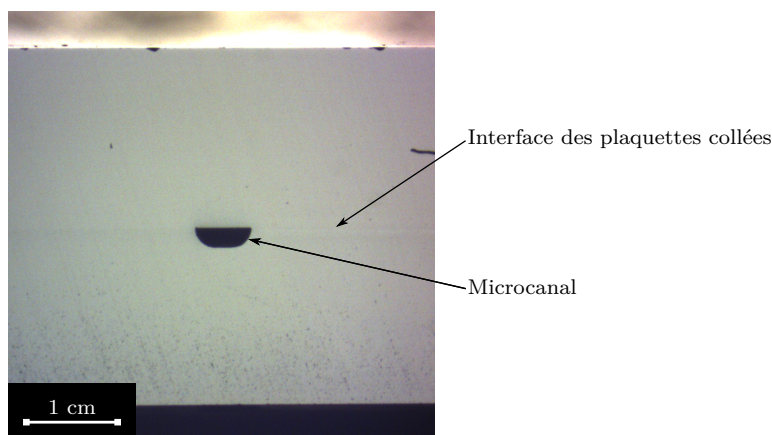


FIGURE 2.17 – Vue en coupe d'une plaquette comportant un canal microfluidique encapsulé par une plaquette collée par adhérence moléculaire. L'arrêt est poli pour atteindre une rugosité de  $0,5 \mu m$ .

## 2.5 Assemblage et caractérisation d'un système microfluidique

### 2.5.1 Conception d'un composant test

Dans cette partie, nous cherchons à évaluer les performances des technologies mises en place à travers la réalisation d'un dispositif test regroupant l'ensemble d'entre elles. Nous avons donc décidé de fabriquer un dispositif combinant des canaux sub-microniques et des accès microfluidiques interfaçables. Ceci nous permettra donc de valider :

- les méthodes RIE comme techniques de gravures de motifs à l'échelle micronique et sub-micronique ;
- la gravure humide comme méthode d'élaboration de motifs profonds ( $> 100 \mu m$ ) ;
- la résistance du capot réalisé par report de plaque aux hautes pressions des canaux microfluidiques pour la réalisation de composants fonctionnels fiables ;
- la possibilité d'élaboration de fonctions complexes tri-dimensionnelles à l'échelle micro- et nano-métrique ;
- la fiabilité de la solution d'interfaçage de composants utilisée.

La conception d'une puce contenant une fonction tridimensionnelle à nanocanal a donc été entreprise sur la base des travaux de thèse de E. Jardinier [9]. Comme le montre la figure 2.18, le composant est constitué d'un canal central sub-micronique *nanofluidique* de

120 nm de profondeur et de  $11 \times 4 \text{ mm}^2$  de surface. Des accès microfluidiques chevauchent le nanocanal de part et d'autre et permettent son remplissage. Une largeur de  $400 \text{ }\mu\text{m}$  pour les accès microfluidiques a été choisie afin de garantir de faibles pertes de charge lors de leur interfaçage avec des capillaires externes de  $500 \text{ }\mu\text{m}$  de diamètre interne. Les canaux microfluidiques sont positionnés afin d'aligner les accès microfluidiques de la puce avec ceux d'un support microfluidique Dolomite *Chip interface H*. Comme le montre la figure 2.19, le support microfluidique est constitué d'une interface dans laquelle le composant est placé et de connecteurs équipés de joints et de capillaires microfluidiques.

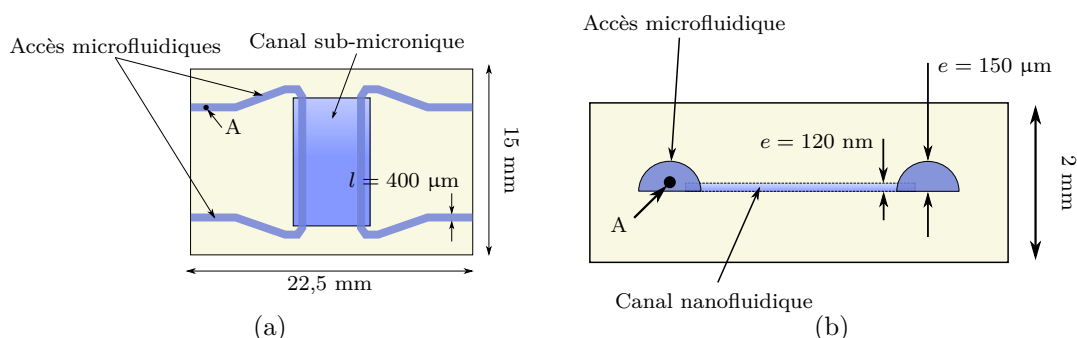


FIGURE 2.18 – Représentation schématique du composant de test vu (a) du dessus et (b) en coupe transversale.

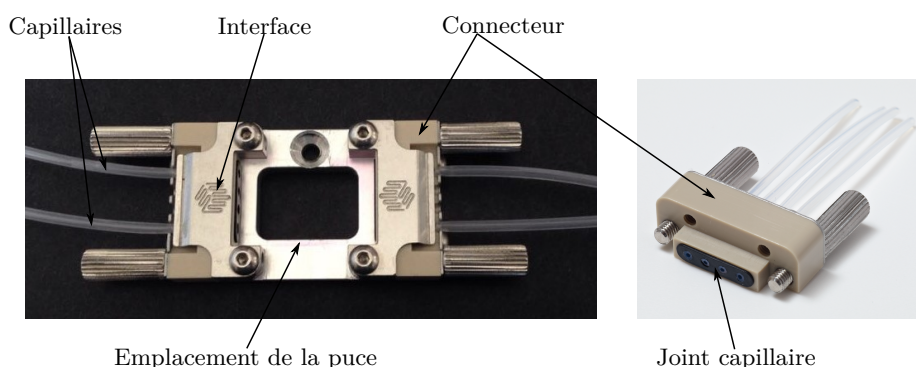


FIGURE 2.19 – Support microfluidique Dolomite (*Chip interface H*) équipé de connecteurs microfluidiques.

## 2.5.2 Élaboration et interfaçage du dispositif

Le composant décrit a été élaboré par assemblage d'une première gaufre comportant le nanocanal avec une seconde comportant les accès microfluidiques. Les étapes de fabrication du composant sont illustrées sur la figure 2.20.

Le motif du nanocanal a été défini à la surface du premier substrat par photolithographie d'une résine photosensible de  $10 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur (SPR220). La résine photolithographiée a été utilisée comme couche masquante pour une gravure RIE. Le canal a alors été gravé durant 4 min, aboutissant à une gravure de  $e = 121 \pm 4 \text{ nm}$  de profondeur, mesurée à l'aide d'un profilomètre. Afin de graver les accès microfluidiques sur le second substrat, un masque tri-couche chrome/or/SPR220 a été utilisé. Le motif des canaux a



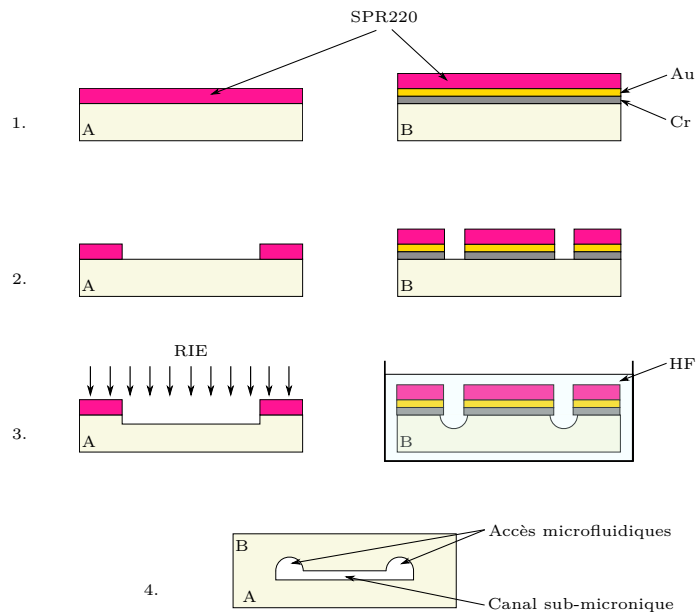


FIGURE 2.20 – Procédé d’élaboration du dispositif microfluidique : 1. déposition de couches masquantes, 2. définition des motifs par photolithographie et gravure chimique des couches métalliques, 3. gravure et 4. Alignement et assemblage par collage moléculaire.

été défini grâce à une étape de photolithographie de la résine et transféré sur les couches métalliques grâce à des solutions chimiques réactives dédiées. Les canaux ont alors été gravés pendant 25 min dans une solution de HF concentré à 49% aboutissant à des canaux de  $l = 400 \pm 5 \mu\text{m}$  de largeur à la surface et de  $e = 150 \pm 5 \mu\text{m}$  de profondeur. Les deux gaufres comportant les motifs gravés ont alors été alignées et assemblées par collage moléculaire. Une fois le collage terminé, l’assemblage des plaquettes a été découpé sous forme de puce (cf. figure 2.21) afin d’être inséré dans le support microfluidique.

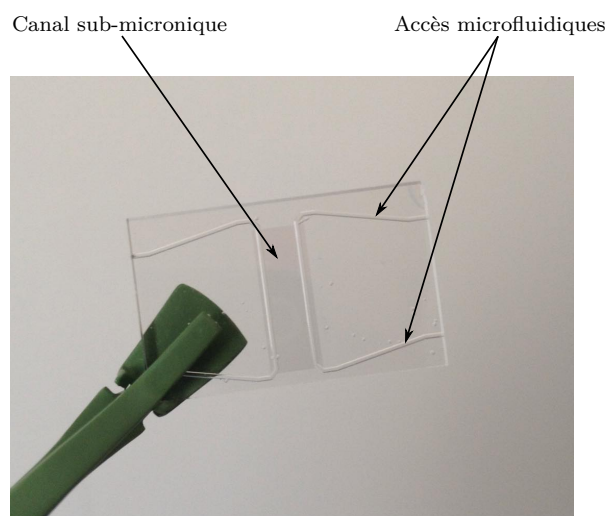


FIGURE 2.21 – Prototype de puce micro/nano-fluidique.

### 2.5.3 Caractérisation hydraulique

Le comportement hydraulique de la puce a été mesuré afin de mettre en évidence sa fiabilité. L'ensemble des travaux présentés dans ce paragraphe ont été menés au CEA-Marcoule en collaboration directe avec F. Geoffroy.

L'écoulement au sein de la puce et du nanocanal a été étudié grâce à l'injection d'une solution tampon basique chargée en fluorescéine ( $\text{pH} = 10$ ,  $c = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) permettant l'observation de l'écoulement par mesure de l'intensité de fluorescence après excitation avec un laser argon émettant à  $\lambda = 488 \text{ nm}$ . Pour cela, le banc de caractérisation fluidique illustré sur la figure 2.22 a été utilisé. La puce et son support ont été placés sous un microscope confocal (Zeiss Axio Z1 équipé d'un module laser LSM 510) pour que le signal de fluorescence puisse être mesuré. La puce à nanocanal a été interfacée avec des capillaires PTFE de 0,5 mm de diamètre interne, connectés à un multiplexeur fluidique équipé d'électro-vannes (Elveflow MUX) afin d'automatiser l'injection séquentielle de différents fluides dans la puce. Les injections de fluides ont été régulées en pression entre 0 et 2 bars grâce au raccord du MUX avec un compresseur d'air couplé avec un régulateur de pression (Elveflow OB1). Entre chaque mesure, la puce microfluidique a été rincée avec de l'eau désionisée. Tous les fluides injectés ont préalablement été filtrés afin d'éviter d'obstruer les capillaires et la puce.

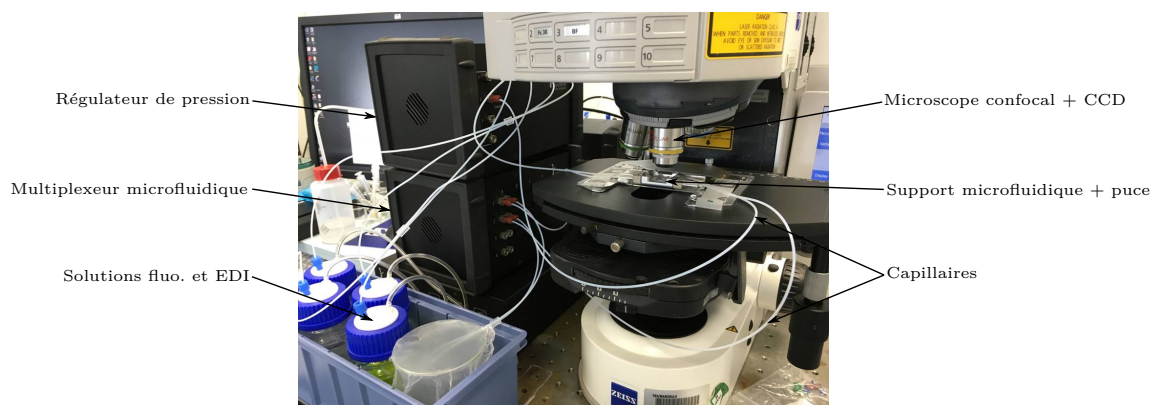


FIGURE 2.22 – Banc de caractérisation hydraulique par mesure de fluorescence. Les injections de fluides dans la puce interfacée sont contrôlées par un multiplexeur fluidique régulé en pression.

Comme le montre la figure 2.23, la solution de fluorescéine a tout d'abord été injectée pour détecter l'apparition de fuites et pour observer l'écoulement dans le nanocanal. L'image (a) montre le rinçage d'un des accès microfluidiques rempli de fluorescéine par de l'eau désionisée, sans fuites aux bords du canal. On observe un ménisque très prononcé, caractéristique de l'écoulement microfluidique. L'image (b) montre l'interface entre un canal microfluidique et l'intérieur du canal nanofluidique. La présence de marqueurs fluorescents à l'intérieur du nanocanal montre l'écoulement de la solution dans le nanocanal entre les deux accès fluidiques. Le remplissage et le rinçage successif de la puce sans l'apparition de fuite malgré l'application de pressions allant jusqu'à 2 bars a permis de vérifier la fiabilité des techniques d'élaboration de composants microfluidiques ainsi que la solution d'interfaçage de la puce.

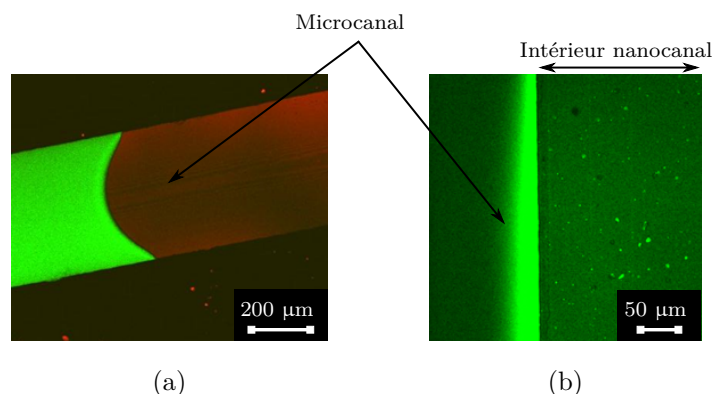


FIGURE 2.23 – Photographies de solution de fluoresceine injectée dans les fonctions microfluidiques : (a) rinçage d’un canal microfluidique par de l’eau déionisée et (b) écoulement à l’interface nanocanal/microcanal.

Face à ce constat, la répétabilité et la reproductibilité du remplissage de la puce ont alors été étudiés. Pour cela, des cycles de remplissage/rinçage successifs ont été effectués grâce au système d’asservissement fluide automatisé tout en mesurant l’intensité de fluorescence en un point M fixe de nanocanal, selon la figure 2.24. Les injections de fluorescéine et d’eau dés-ionisée ont été effectués de chaque côté de la puce, de sorte que chacun des deux canaux d’accès microfluidiques de la puce agisse alternativement comme canal d’injection puis de sortie du fluide. Le microcanal de sortie du fluide de chaque séquence a été gardé à pression atmosphérique. Lors de l’injection, une des deux branches du microcanal d’injection a été bloquée de telle sorte que la pression dans le nanocanal corresponde à la pression délivrée par le régulateur de pression. Le nanocanal a systématiquement été rincé durant 45 s en appliquant une pression d’injection de 1 bar au microcanal d’EDI.

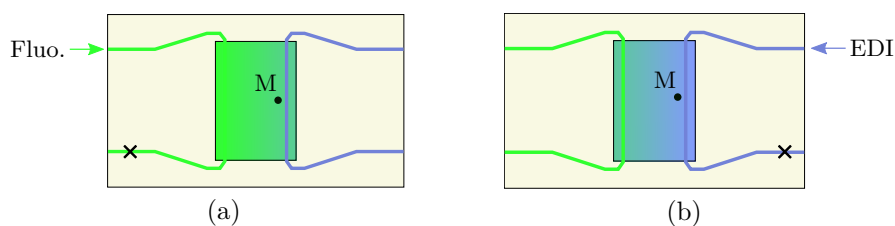


FIGURE 2.24 – Séquences de remplissage (a) et de rinçage (b) du canal central nanofluidique avec une solution chargée en fluorescéine et de l’EDI, avec M le point de mesure de l’intensité de fluorescence.

Le cycle de remplissage/rinçage a été répété 10 fois afin d’étudier le temps de remplissage du nanocanal. Afin de caractériser le temps de remplissage, nous avons défini un temps caractéristique  $\tau$  correspondant au temps nécessaire pour atteindre 95 % de l’intensité de fluorescence maximale mesurée. L’évolution temporelle du signal d’intensité lors de 10 cycles d’injection est représentée sur la figure 2.25. Les résultats montrent la rapidité des phases de remplissage et de rinçage du nanocanal ainsi que l’excellente répétabilité de l’écoulement. À titre d’exemple, le temps de remplissage caractéristique est mesuré à  $\tau = 20 \pm 2$  s pour une pression appliquée de 1,5 bar.

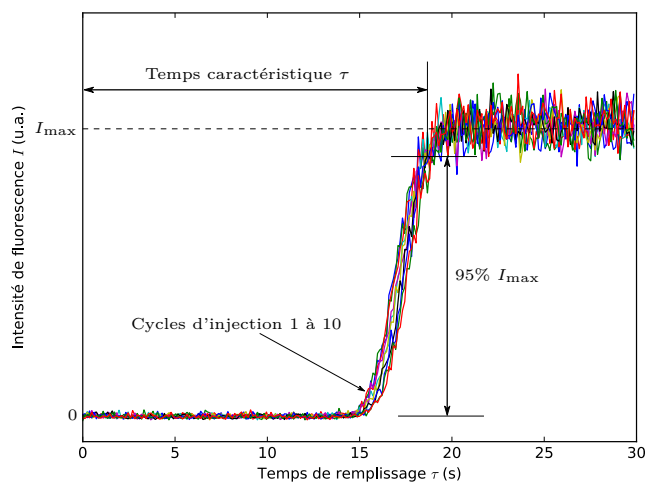


FIGURE 2.25 – Évolution temporelle de l'intensité de fluorescence mesurée dans le nanocanal pendant 10 cycles de rinçage/remplissage consécutifs, pour une pression de remplissage appliquée de 1,5 bar.

À partir de l'expérience décrite, le temps de remplissage caractéristique du nanocanal a été mesuré en fonction de la pression d'injection, pour des pressions d'injection appliquées allant de 750 à 1500 mbar, par pas de 250 mbar. Les résultats présentés sont des moyennes obtenues sur 10 cycles d'acquisition. La reproductibilité de la mesure dans le temps a été étudiée par reproduction de l'expérience à deux mois d'intervalle et la reproductibilité de la technologie a également été étudiée en reproduisant la mesure sur une seconde puce identique. L'ensemble de ces résultats sont représentés sur la figure 2.26.

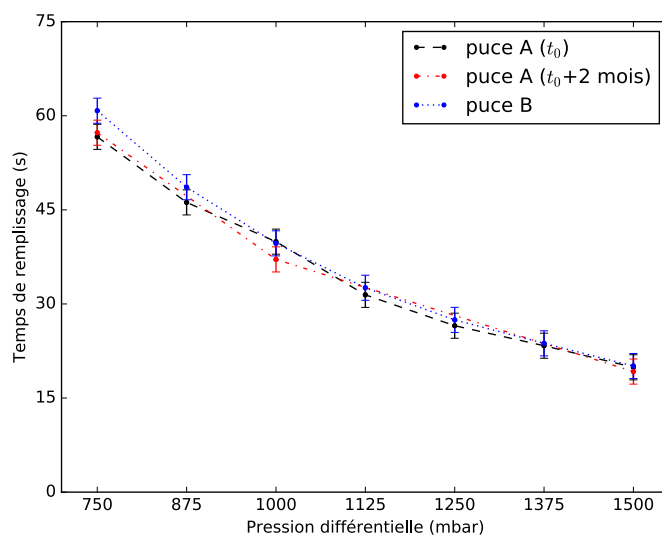


FIGURE 2.26 – Mesure des temps caractéristiques de remplissage de la puce nanofluidique en fonction de la pression d'injection de la solution de fluorescéine appliquée. La reproductibilité de la mesure a été étudiée en reproduisant l'expérience à deux mois d'intervalle ainsi que sur deux dispositifs différents.

Tout d'abord, nous observons une diminution du temps de remplissage de 60 s à 20 s lorsque la pression appliquée passe de 750 mbar à 1500 mbar. Malgré des pressions d'injection relativement faibles, les délais de remplissage restent donc relativement courts. De plus, les mesures de reproductibilité dans le temps et d'un composant à un autre montrent la fiabilité des mesures, dans l'intervalle des incertitudes, malgré le montage et démontage des puces. Ces résultats valident l'approche microfluidique développée.

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les travaux que nous avons menés afin de développer une filière technologique permettant de réaliser des dispositifs microfluidiques dans des plaquettes de verre borosilicate BF33. Tout d'abord, nous avons mis au point des techniques de masquage et de gravure permettant d'une part de réaliser des motifs microniques voir sub-microniques. D'autre part, nous avons mis en place un protocole permettant d'atteindre des dimensions de gravures sub-millimétriques nécessaires pour l'interfaçage de composants avec des capillaires microfluidiques standards. Ce large éventail de dimensions a été rendu possible par la mise au point de trois procédés distincts basés sur la gravure ionique réactive pour les faibles dimensions et sur une gravure humide avec masquage tri-couche pour des canaux plus gros. Grâce à un banc de caractérisation de l'adhérence de deux plaquettes, nous avons mis en place un procédé de collage optimisé fiable. Finalement, nous avons conçu, réalisé puis caractérisé des prototypes microfluidiques de test qui ont permis de valider l'ensemble de l'approche suivie et des procédés mis au point.

# Chapitre 3

## Plateforme technologique d'optique intégrée sur verre

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>53</b>
<b>3.2</b>	<b>Échange d'ions</b>	<b>54</b>
3.2.1	Composition du verre	54
3.2.2	Principe de l'échange d'ions	55
3.2.3	Filière technologique	56
3.2.3.1	Fabrication d'un guide d'onde	56
3.2.3.2	Interfaçage d'un dispositif optique intégré	57
3.2.4	Échanges d'ions disponibles	58
3.2.5	Cas du verre BF33	58
<b>3.3</b>	<b>Modélisation de l'échange d'ions</b>	<b>59</b>
3.3.1	Théorie de l'échange d'ions	59
3.3.1.1	Équilibre à la surface du verre	60
3.3.1.2	Inter-diffusion ionique en volume	61
3.3.2	Résolution de l'équation de diffusion	64
3.3.3	Outils de modélisation de l'échange d'ions	65
3.3.3.1	Paramètres de l'échange d'ions sur verre BF33 standard	65
3.3.3.2	Détermination de la dépendance des coefficients de diffusion à la température	66
<b>3.4</b>	<b>Propagation dans un guide d'onde</b>	<b>68</b>
3.4.1	Équations de Maxwell	68
3.4.2	Guide plan à saut d'indice	69
3.4.3	Guide canal	72
3.4.4	Interaction évanescente d'un mode guidé avec un milieu absorbant	73
3.4.5	Outils de simulation utilisés	76
<b>3.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>78</b>

---

### 3.1 Introduction

Ce chapitre présente la technologie de l'échange d'ions sur verre et les outils de conception qui y sont associés. Dans un premier temps, nous présenterons la technique de

l'échange d'ions puis nous expliciterons ses fondements théoriques et montrerons comment un profil d'indice peut être calculé. Nous effectuerons ensuite un bref rappel de théorie électromagnétique appliquée à l'optique guidée. Après avoir introduit la notion de mode guidé, nous décrirons l'interaction de celui-ci avec un fluide absorbant. Finalement, nous présenterons les outils numériques que nous avons utilisés pour calculer les amplitudes et les constantes de propagation des modes guidés.

## 3.2 Échange d'ions

L'échange d'ions est une technique employée pour modifier la composition chimique du verre dans le but d'en modifier les propriétés physico-chimiques. En optique guidée, cette technologie est utilisée pour générer des gradients d'indice de réfraction dans le verre, par la substitution de certains des ions de la matrice vitreuse par des ions *dopants*. À partir de la description de la composition du verre, nous présentons les mécanismes d'échange d'ions, les technologies disponibles et un modèle théorique de ce processus dans les paragraphes suivants.

### 3.2.1 Composition du verre

Les verres d'oxydes utilisés en optique guidée sont très majoritairement des solides amorphes constitués en grande partie de silice. La composition chimique du verre détermine ses propriétés physico-chimiques. Les différents composants chimiques des verres d'oxydes sont de nature cationique et sont plus ou moins fortement liés à l'anion oxygène ( $O^{2-}$ ). Les oxydes composants un verre peuvent être classés en trois catégories selon leur énergie de liaison avec l'oxygène [86–88].

- **Les formateurs de réseau** ont l'énergie de liaison la plus élevée ( $E > 300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et forment la structure du verre. Ils peuvent constituer une matrice vitreuse à eux seuls et donnent donc leur nom au verre. On distingue par exemple les verres silicates ( $\text{SiO}_2$ ), les verres borosilicates ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) et les verres phosphates ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) utilisés en optique intégrée.
- **Les oxydes intermédiaires** présentent une énergie de liaison intermédiaire qui leur permet difficilement de former un verre d'oxydes à eux seuls ( $200 < E < 300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Ils sont utilisés pour modifier les caractéristiques optiques et chimiques de la matrice vitreuse. Les principaux oxydes intermédiaires sont l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{PbO}$ , le  $\text{ZnO}$  et le  $\text{CdO}$ .
- **Les modificateurs de réseau** ont une énergie de liaison faible ( $E < 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Ils forment des liaisons ioniques avec l'oxygène en brisant partiellement des liaisons de formateurs de réseau. Ils peuvent très difficilement former un verre à eux seuls mais ont une forte influence sur le comportement physique et chimique du verre qui les contient. Ce sont essentiellement des oxydes d'éléments alcalins ( $\text{A}_2\text{O}$  avec  $\text{A}=\text{Na}, \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) ou alcalino-terreux ( $\text{AO}$  avec  $\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ). Du fait de leur faible énergie de liaison, les cations qui forment les modificateurs de réseau sont relativement mobiles dans la matrice du verre. En effet, des températures de l'ordre de  $200^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$  suffisent à briser ces liaisons ioniques et permettre aux cations de se déplacer au sein de la matrice vitreuse et d'être éventuellement remplacés par d'autres ions modificateurs.

### 3.2.2 Principe de l'échange d'ions

Afin de réaliser des guides d'ondes, la substitution des ions modificateurs de réseau par les ions dopants lors de l'échange d'ions doit introduire une augmentation d'indice de réfraction. L'étude du comportement optique des verres d'oxydes en fonction de leur composition est rapporté dans la littérature [86]. Une relation empirique lie  $n$ , l'indice de réfraction du verre, à sa composition ionique :

$$n = 1 + \frac{R_0}{V_0} \quad (3.1)$$

$R_0$  et  $V_0$  représentent respectivement la réfractivité du verre et son volume par mole d'oxygène. Ces variables sont dépendantes de la composition ionique de la matrice vitreuse à travers les relations suivantes :

$$R_0 = r_f N_f + \sum_m r_m N_m \quad (3.2)$$

$$V_0 = a_f + v_f N_f + \sum_m v_m N_m \quad (3.3)$$

où  $r$  et  $v$  sont respectivement les constantes de réfractivité et de volume ionique des différents éléments du verre,  $N$  le nombre de moles de chaque espèce par mole d'oxygène,  $a_f$  une constante volumique qui dépend de  $N_f$ . Les indices  $f$  et  $m$  renvoient respectivement aux oxydes formateurs et modificateurs de réseau.

L'échange d'ions est basé sur le remplacement des ions modificateurs de réseau  $A^+$  de la matrice vitreuse par des ions dopants  $B^+$  d'une source externe. Pour cela, le substrat est plongé dans un bain de sels de nitrates fondus contenant des ions dopants. Les températures mises en jeu doivent toutefois rester inférieures à la température de transition vitreuse du verre. Les procédés sont effectués entre 200 et 500°C. Comme le montre la figure 3.1, un phénomène d'échange des ions du bain de sels fondus à la surface du verre permet ensuite d'obtenir la diffusion des ions dopants dans la matrice du verre. Les ions diffusent donc à la surface et dans le volume du verre par substitution dans les sites ioniques du verre.

L'échange des ions du substrat par des ions dopants de volumes et de réfractivités différents modifie l'indice de réfraction de la matrice vitreuse, selon l'équation (3.1). Puisque le verre reste globalement électriquement neutre, on obtient une variation de concentration  $\Delta C_A$  des ions  $A^+$  compensée par la variation  $\Delta C_B$  des ions  $B^+$ , et donc  $\Delta C_A = \Delta C_B = \Delta C$ . À partir de l'équation (3.2), la variation de l'indice de réfraction du verre  $\Delta n$  suite à la substitution d'ions  $A^+$  par des ions  $B^+$  s'écrit :

$$\Delta n = \frac{\Delta C}{V_0} \left( \Delta R - \frac{R_0 \Delta V}{V_0} \right) \quad (3.4)$$

avec  $\Delta R$  et  $\Delta V$  respectivement les différences de réfractivité et de volume par mole d'oxygène entre les ions hôtes  $A^+$  et les ions dopants  $B^+$ . La substitution intégrale des ions hôtes par les ions dopants conduit à une variation d'indice maximale  $\Delta n_{\max}$ .

La mise en place d'un échange approprié d'ions du verre par une source externe permet donc d'augmenter l'indice de réfraction du verre. Néanmoins, l'élaboration de fonctions optiques requiert la création de guides d'ondes de dimensions finies. Pour cela, il faut aboutir à une variation localisée de l'indice de réfraction.



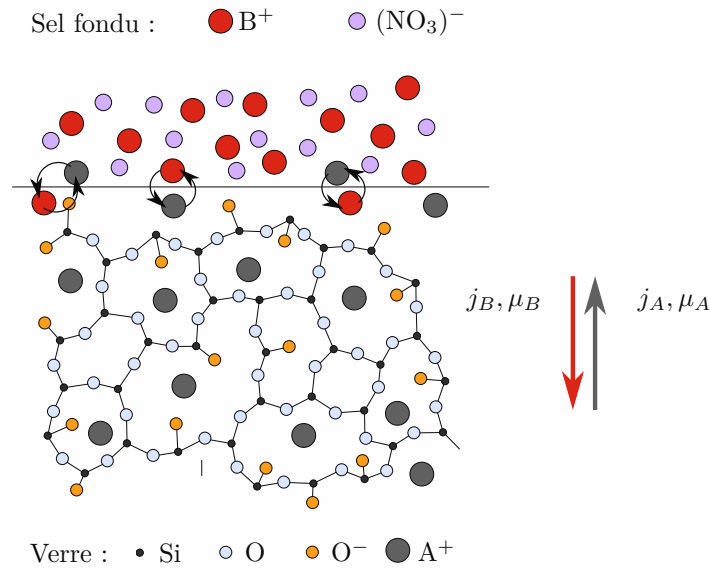


FIGURE 3.1 – Représentation schématique dans un plan 2D de la structure des verres d'oxydes silicates et du phénomène d'échange d'ions entre les ions B<sup>+</sup> d'un bain de sels nitrates fondu et les ions A<sup>+</sup> modificateurs de réseau du verre par substitution à la surface et par diffusion dans le volume.

### 3.2.3 Filière technologique

#### 3.2.3.1 Fabrication d'un guide d'onde

La création d'un guide d'onde de section transverse finie est requise afin d'obtenir le confinement de la lumière. L'utilisation de technologies de dépôt et de structuration de masques imperméables à l'échange d'ions est donc nécessaire. Pour cela, les technologies de dépôt de couches minces et de micro-structuration par photolithographie utilisées en microélectronique ont été appliquées à l'optique intégrée [89]. La figure 3.2 présente les étapes de fabrication d'un guide d'onde par échange d'ions sur verre.

L'élaboration de fonctions intégrées reproductibles nécessite de travailler sur des surfaces propres. Pour cela, la définition des motifs de l'échange est effectuée sous environnement contrôlé en salle blanche et les plaquettes sont préalablement nettoyées afin d'éliminer les contaminants de leur surface. Le dépôt d'une couche masquante est réalisé à froid par pulvérisation cathodique ou par évaporation (1). Les matériaux utilisés sont des diélectriques (alumine ou nitrure de silicium) ou des métaux (aluminium ou titane). Une étape de photolithographie permet de définir les motifs des fonctions optiques souhaitées : une résine photosensible est déposée par centrifugation sur la couche mince masquante, sur laquelle les motifs souhaités sont transférés par insolation UV à travers un masque optique et développée dans une solution à base de soude. La gravure humide de la couche masquante non-protégée par la photorésine permet ensuite le transfert des motifs (3). La résine photosensible est ensuite retirée avant que l'échantillon soit plongé dans un bain

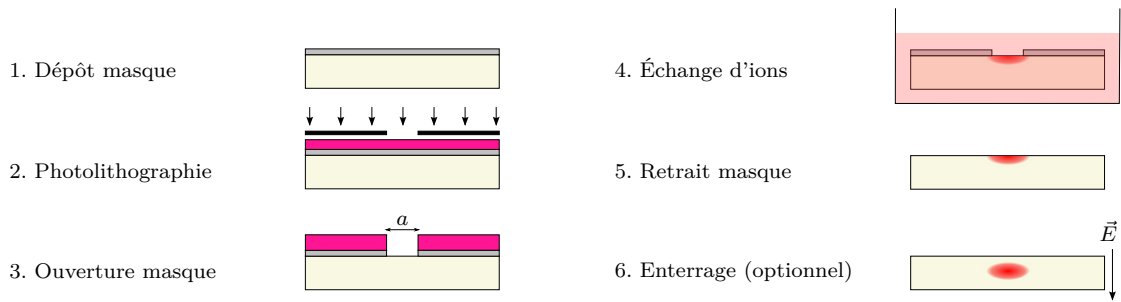


FIGURE 3.2 – Procédé de fabrication d'un guide d'onde de fenêtre de diffusion  $a$  par échange d'ions sur substrat de verre.

de sels pour l'échange d'ions (4). La fonction optique est finalement obtenue après retrait de la couche masquante (5). Cette fonction peut éventuellement être enterrée par application d'un champ électrique à la plaquette, entre autre (10). Cette technique, bien qu'elle entraîne une légère perte de variation d'indice du fait de la diffusion du cœur du guide d'onde, reste très intéressante du point de vue des pertes optiques : le processus d'enterrage a pour effet de symétriser le cœur du guide d'onde et de le déplacer loin de la surface où défauts de rugosité et poussières sont sources de pertes optiques.

### 3.2.3.2 Interfaçage d'un dispositif optique intégré

Suite à la réalisation de plusieurs circuits intégrés sur une plaquette, celles-ci sont détaillées sous forme de puces. Leurs arêtes d'injection optique sont alors polies afin d'atteindre une qualité optique, c'est-à-dire une rugosité de surface dont la taille des défauts résiduels est inférieure à la longueur d'onde de travail. Ce procédé vise à réduire la diffusion de la lumière lors de l'injection des guides d'onde. Le procédé standard de polissage par disque diamant utilisé à l'IMEP-LAHC permet d'obtenir une qualité de surface présentant des défauts résiduels de  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ . Une fois l'étape du polissage terminée, les puces optiques peuvent être utilisées en laboratoire.

L'interfaçage des dispositifs avec des fibres optiques est cependant requis pour l'utilisation des puces en dehors du laboratoire. Pour cela, des fibres optiques peuvent être raccordées aux guides d'ondes d'entrée et de sortie grâce à l'utilisation de *férules* optiques. Les férules utilisées dans le cadre de notre étude sont des cylindres de verre borosilicate réalisés sur mesure. Elles présentent un diamètre externe de 1,8 mm, un diamètre interne de  $127 \mu\text{m}$  et mesurent 6 mm de long. Pour raccorder les fonctions intégrées, la fibre optique est tout d'abord dénudée de sa gaine de protection et insérée dans la férule. Un point de colle est appliqué une première fois afin de figer la fibre au sein de la férule. L'arête de la férule est alors polie de la même façon que les arêtes de la puce optique, selon la figure 3.3 (a). La fibre optique est raccordée au guide d'onde après alignement, par application de colle entre la fibre et l'arête de la puce, ce qui résulte en un dispositif interfacé, comme le montre l'image (b). L'utilisation d'une colle UV permet d'optimiser l'alignement avant la polymérisation de celle-ci par insolation.

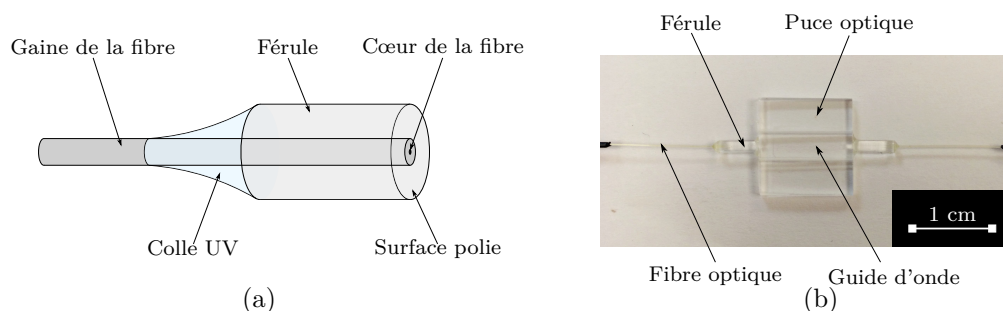


FIGURE 3.3 – Interfaçage de guide d'ondes de composants optiques avec des fibres optiques : (a) schéma du montage d'une fibre optique dans une fêrulle utilisée pour le raccord et (b) illustration d'un composant interfacé.

### 3.2.4 Échanges d'ions disponibles

Les premiers guides sur verre ont été réalisés en 1972 par échange des ions sodium ( $\text{Na}^+$ ) et potassium ( $\text{K}^+$ ) d'un verre silicate par des ions thallium ( $\text{Tl}^+$ ) provenant d'un bain de sels fondus [90]. Depuis cette première démonstration, plusieurs couples d'ions hôte/dopant ( $\text{A}^+/\text{B}^+$ ) ont été utilisés pour l'élaboration de fonctions optiques. Le volume et la réfractivité d'un ion dépendent respectivement de son rayon ionique et de sa polarisabilité. Les échanges couramment utilisés sont décrits ci-dessous. Les propriétés des ions utilisés sont reportées dans le tableau 3.1 [91].

- L'échange potassium/sodium ( $\text{K}^+/\text{Na}^+$ ) permet la réalisation de guides d'ondes à faible variation d'indice. Celle-ci est causée principalement par la différence de volume entre les deux ions. La faible variation d'indice pose des limites à l'intégration de fonctions sur un substrat. La grande différence de rayon ionique entraîne des contraintes mécaniques qui donnent au guide un caractère biréfringent.
- L'échange thallium/sodium ( $\text{Tl}^+/\text{Na}^+$ ) permet d'obtenir des guides à forte variation d'indice présentant de faibles pertes optiques. Le thallium présente cependant des contraintes de manipulation élevées en raison de sa toxicité.
- L'échange argent/sodium ( $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$ ) est le plus répandu pour la fabrication de dispositifs optiques intégrés sur verre. La forte différence de polarisabilité des ions combinée à un faible écart de volume permet d'obtenir des guides d'onde à forte variation d'indice faiblement biréfringents. Le principal problème de l'utilisation d'ions  $\text{Ag}^+$  réside dans l'apparition possible de pertes optiques dues à la réduction de ceux-ci en argent métallique. Ce phénomène intervient suite à une interaction des ions  $\text{Ag}^+$  avec des particules d'oxygène ou avec des impuretés ioniques du verre telles que le fer, l'arsénique ou l'antimoine. À l'état de l'art, le développement de verres optiques dédiés permet d'obtenir des guides d'ondes avec des pertes par propagation inférieures à  $0,1 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  [92].

### 3.2.5 Cas du verre BF33

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le verre borosilicate BF33 dans lequel l'échange d'ions  $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$  a été implémenté durant les travaux de thèse de A. Schimpf et E. Jardinier [9, 31]. En proportion massique, ce verre est composé de silice ( $\text{SiO}_2$  (81%)),

Ion dopant	Polarisabilité ( $\text{\AA}^3$ )	Rayon ionique ( $\text{\AA}$ )	Ion hôte $A^+$	$\Delta n_{max}$
$B^+$			$A^+$	
$K^+$	1,33	1,33	$Na^+$	0,009
$Tl^+$	5,2	1,49	$Na^+/K^+$	$<0,1$
$Ag^+$	2,4	1,26	$Na^+/K^+$	0,1
$Na^+$	0,43	0,95	-	-

TABLEAU 3.1 – Couples d'ions hôte/dopant ( $A^+/B^+$ ) utilisés pour la technologie d'optique intégrée sur verre et leur propriétés [91].

de trioxyde de bore ( $B_2O_3$  (13%)), d'alumine ( $Al_2O_3$  (2%)) et d'oxydes de sodium et de potassium ( $Na_2O/K_2O$  (4%)). Il est produit par flottage, une technique où des plaques de verres laminées sont graduellement refroidies en *flottant* à la surface d'un métal fondu. Ce procédé permet d'obtenir une rugosité de surface très faible ( $\ll 10$  nm) [36].

L'élaboration de fonctions optiques sur substrat de BF33 est recherchée afin de mettre en place des composants optofluidiques car le verre borosilicate présente d'excellentes propriétés de résistance chimique. Dans la suite de ces travaux, nous considérerons l'échange d'ions  $Ag^+/Na^+$  sur substrat de BF33 caractérisé par A. Schimpf [31] comme notre procédé standard.

Afin de délimiter les zones d'échange d'ions sur le substrat, une couche masquante de 40 nm d'alumine ( $Al_2O_3$ ), imperméable aux ions, est déposée sur le substrat par pulvérisation cathodique. Un procédé de photolithographie permet de définir les motifs de guides d'ondes avec une résine photosensible (Shipley S1805). Les motifs des guides d'ondes sont ouverts dans la couche d'alumine par gravure humide de celle-ci dans une solution acide, principalement composée d'acide nitrique ( $HNO_3$ ) et d'acide orthophosphorique ( $H_2PO_4$ ). Pour effectuer l'échange d'ions, un bain de sels fondus  $Ag(NO_3)/Na(NO_3)$  présentant une fraction molaire  $x_{Ag} = 0,8$  d'ions dopants est utilisé. La température du bain est contrôlée grâce à un thermocouple et est régulée en continu à  $T = 353 \pm 1^\circ C$ . L'ensemble de ces paramètres d'échange permettent d'obtenir une variation d'indice de réfraction maximale  $\Delta n_{max} = 0,018$  dans le verre BF33.

À partir de l'indice maximal fixé par les paramètres d'échanges décrits, le comportement optique d'un guide d'onde donné est défini par son profil d'indice. Les deux paramètres technologiques qui fixent le profil d'indice sont la largeur de la fenêtre de diffusion  $a$  et le temps d'échange  $t$  de l'échange d'ions.

### 3.3 Modélisation de l'échange d'ions

#### 3.3.1 Théorie de l'échange d'ions

Nous considérons l'échange d'ions hôtes  $A^+$  par des ions dopants  $B^+$  en négligeant les variations d'indice introduites par d'éventuelles contraintes mécaniques. L'augmentation locale de l'indice de réfraction responsable du confinement de la lumière est alors uniquement dépendante des différences de polarisabilité et de volume entre les ions dopants qui ont diffusé dans le verre et ceux qu'ils remplacent. Une relation linéaire lie le profil de variation d'indice de réfraction à la concentration normalisée des ions dopants, définie comme la fraction d'ions échangés, tel que :

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

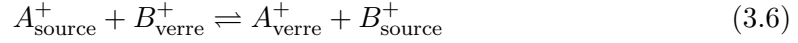
où  $n(x, y, z)$  est le profil de l'indice de réfraction,  $n_{\text{sub}}$  l'indice de réfraction du verre,  $c(x, y, z)$  la concentration normalisée des ions dopants  $B^+$  dans le verre et  $\Delta n_{\text{max}}$  la variation d'indice maximale atteignable, obtenue lorsque  $c = 1$ . Afin de déterminer la distribution du guide à gradient d'indice, il faut donc au préalable déterminer la distribution d'ions dopants dans la matrice du verre suite à l'échange. Nous cherchons plus spécifiquement à déterminer l'évolution des concentrations des ions respectifs  $C_A(r, t)$  et  $C_B(r, t)$  dans le verre.

Comme nous l'avons vu sur la figure 3.1, le processus se décompose en deux étapes qui sont :

- l'échange des ions à la surface du verre ;
- la migration des ions présents à la surface dans le volume du verre par diffusion ou conduction.

### 3.3.1.1 Équilibre à la surface du verre

La mise en contact du substrat de verre et de la source d'ions dopants entraîne une réaction d'échange à la surface. Ici nous considérons une source d'ions qui contient à la fois des d'ions  $A^+$  et  $B^+$ . L'échange à la surface du verre intervient donc selon la réaction :



Cette réaction atteint alors un équilibre thermodynamique entre les concentrations  $C_i^{\text{source}}$  des ions dans la source et  $C_i^{\text{verre}}$  des ions à la surface du verre, caractérisé par la constante  $K$  :

$$K = \frac{C_A^{\text{source}} C_B^{\text{verre}}}{C_A^{\text{verre}} C_B^{\text{source}}} \quad (3.7)$$

La cinétique de la réaction dépend de la mobilité des ions échangés, de la quantité d'ions fournis par la source et de la réaction chimique d'échange à l'interface.

Nous formulons l'hypothèse que la cinétique d'échange à la surface est rapide par rapport aux phénomènes de diffusion dans la matrice du verre. De plus, nous supposons que les sites ioniques sont systématiquement et immédiatement remplacés, afin de conserver la neutralité électrique du verre. Nous supposons également que le bain utilisé pour l'échange d'ions représente une source d'ions infinie et que le verre ne contient pas d'ions  $B^+$ . Dans ce cas, à la surface du verre, nous pouvons écrire :

$$C_B^{\text{verre}}(t) + C_A^{\text{verre}}(t) = C_A^{\text{verre}}(t=0) = c_0 \quad (3.8)$$

où  $c_0$  est une constante qui représente la concentration de sites ioniques à la surface du verre. Nous introduisons  $x_B$  la fraction molaire en ions  $B^+$  de la source externe et  $c_{\text{surf}}$  la concentration normalisée en ions dopants entrant à la surface du substrat tels que :

$$x_B = \frac{C_B^{\text{source}}}{C_B^{\text{source}} + C_A^{\text{source}}} \quad (3.9)$$

$$c_{\text{surf}} = \frac{C_B^{\text{verre}}}{c_0} \quad (3.10)$$

En utilisant ces définitions dans l'expression de la constante d'équilibre (3.7), nous pouvons développer la concentration normalisée à la surface tel que :

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

La valeur de  $c_{\text{surf}}$  est alors reliée aux paramètres expérimentaux de l'échange étant donné que l'enthalpie libre de la réaction chimique lie  $K$  à la température  $T$  selon l'équation :

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3.12)$$

Pour un couple d'ions donné, comme le montre la figure 3.4, la concentration en ions dopants à la surface sature d'autant plus vite que  $K$  est élevé.

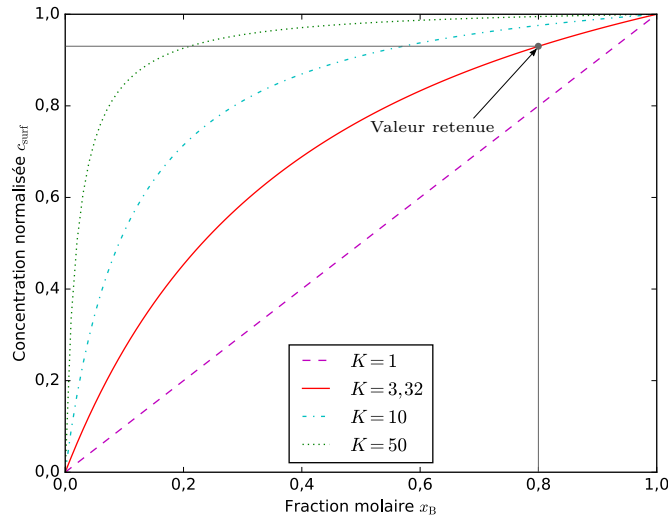


FIGURE 3.4 – Évolution de la concentration surfacique  $c_{\text{surf}}$  en fonction de la fraction molaire  $x_B$  en ions dopants dans la source d'ions dilués pour différentes valeurs de  $K$ .

L'échange d'ions sur borosilicate présente une constante d'équilibre  $K = 3,32$  relativement faible correspondant à une fraction molaire importante  $x_B = 0,8$  a été retenue par A. Schimpf, pour obtenir une concentration surfacique élevée et donc une variation d'indice importante.

### 3.3.1.2 Inter-diffusion ionique en volume

L'échange d'ions à la surface du verre entraîne un gradient de concentration  $\nabla C_i$  des espèces  $A^+$  et  $B^+$ . Ce gradient a pour effet de faire diffuser les ions  $A^+$  du verre vers la

surface et de faire migrer les ions dopants B<sup>+</sup> vers l'intérieur du verre. Les flux ioniques de diffusion  $J_i^{\text{diff}}$  associés sont donnés par la première loi de Fick :

$$\vec{J}_i^{\text{diff}} = -D_i \vec{\nabla} C_i \quad (3.13)$$

où  $D_i$  est le coefficient de diffusion des ions  $i$  dans le verre. La diffusion des deux espèces ioniques ne s'effectue pas forcément à la même vitesse, ce qui a pour effet de générer une zone de charge d'espace dans le verre et donc un champ électrique interne induit  $\vec{E}_{\text{int}}$ . Dans certains procédés, un champ externe  $\vec{E}_{\text{ext}}$  est aussi appliqué afin d'ajouter un phénomène de conduction à celui de diffusion. Ces deux champs électriques donnent lieu à des flux ioniques de conduction :

$$\vec{J}_i^{\text{trans}} = \mu_i C_i (\vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_{\text{int}}) \quad (3.14)$$

où  $\mu_i$  est la mobilité des ions  $i$ . L'équation de Nernst-Einstein relie la diffusivité ionique  $D_i$  à la mobilité ionique  $\mu_i$  de la façon suivante :

$$D_i = H \frac{k_B T}{q} \mu_i \quad (3.15)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $q$  la charge de l'ion  $i$  et  $H$  le coefficient de Haven<sup>1</sup> qui dépend de la nature du verre [93]. Globalement, le flux d'ions de chacune des espèces est :

$$\vec{J}_i = \vec{J}_i^{\text{diff}} + \vec{J}_i^{\text{trans}} \quad (3.16)$$

Nous faisons l'hypothèse que tous les sites libérés par les ions A<sup>+</sup> sont remplis par les ions B<sup>+</sup>, ce qui nous donne :

$$C_A(r, t) + C_B(r, t) = c_0 \quad (3.17)$$

En outre, nous écrivons l'équation de conservation des ions :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i = -\frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (3.18)$$

ce qui nous donne :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_A + \vec{J}_B) = -\frac{\partial (C_B + C_A)}{\partial t} = 0 \quad (3.19)$$

En introduisant la concentration normalisée  $c = C_B/c_0$  et en combinant les équations (3.16) et (3.19), nous obtenons une expression de la variation en concentration lors de l'échange :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_B \vec{\nabla} \cdot \left[ \vec{\nabla} c - \frac{q}{H k_B T} c (\vec{E}_{\text{int}} + \vec{E}_{\text{ext}}) \right] \quad (3.20)$$

---

1.  $H$  est une constante caractéristique du verre, sans dimension, qui est fonction de la prédominance des mécanismes interstitiels ou lacunaires au sein de la matrice du verre. Sa valeur est fortement liée à la teneur en alcalin du verre considéré.

Le champ interne  $\vec{E}_{\text{int}}$  peut alors être déterminé en considérant le champ électrique externe  $\vec{E}_{\text{ext}}$  comme nul et donc le flux d'ions total également nul. En introduisant le coefficient de Stewart  $\alpha = 1 - D_B/D_A$ , nous obtenons :

$$\vec{E}_{\text{int}} = -H \frac{k_B T}{q} \frac{\alpha \vec{\nabla} c}{1 - \alpha c} \quad (3.21)$$

À partir de l'expression de  $E_{\text{int}}$ , nous pouvons également déduire :

$$\vec{E}_{\text{ext}} = H \frac{k_B T}{q} \frac{\vec{J}}{c_0 D_A (1 - \alpha c)} \quad (3.22)$$

En injectant la valeur de  $\vec{E}_{\text{int}}$  dans l'équation (3.20), nous obtenons l'équation non-linéaire de l'évolution de la concentration normalisée en ions dopants  $B^+$  dans le verre, appelée *équation de diffusion*, qui contient un terme de diffusion et un terme de conduction :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_B \vec{\nabla} \cdot \left[ \frac{\vec{\nabla} c}{1 - \alpha c} - \frac{q}{H k_B T} c \vec{E}_{\text{ext}} \right] \quad (3.23)$$

À ce stade, les coefficients de diffusions  $D_A$  et  $D_B$  ont été considérés constants bien qu'ils varient avec la température. De plus, les déplacements des ions les uns par rapport aux autres sont corrélés. Ce dernier phénomène est appelé effet d'*alcalin mixte*. L'évolution des coefficients de diffusion des ions avec la température est décrite par la loi d'Arrhénius [94], telle que :

$$D_{i,j} = D_i \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.24)$$

avec  $i, j = \{(A, 1), (B, 0)\}$ ,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits et  $E_a$  l'énergie molaire d'activation de la matrice.

De plus, l'influence de l'effet d'alcalin mixte sur la diffusion des espèces ioniques à une température donnée est décrite par les relation [94] :

$$D_A(c, T) = D_{A,1}(T) e^{A(1-c^2)} \quad (3.25a)$$

$$D_B(c, T) = D_{B,0}(T) e^{Bc^2} \quad (3.25b)$$

où  $A$  et  $B$  sont les coefficients d'alcalin mixte, qui sont des constantes sans dimension. Afin de simplifier le modèle, nous formulons l'hypothèse que les paramètres  $A$  et  $B$  sont indépendants de la température. Les termes  $D_{A,1}(T)$  et  $D_{B,0}(T)$  représentent les coefficients de diffusivité des ions  $A^+$  et  $B^+$  à une température donnée en l'absence d'effets d'alcalin mixte c'est-à-dire pour des concentrations normalisées  $c = 1$  pour  $A^+$  et  $c = 0$  pour  $B^+$ .



### 3.3.2 Résolution de l'équation de diffusion

Une vaste littérature traitant de la résolution d'équations non-linéaires et donc du phénomène de diffusion existe [95]. Le cas simplifié de résolution de la diffusion d'un guide d'onde plan unidimensionnel permet de mettre en évidence l'influence des paramètres d'échange d'ions et la forme du profil de diffusion des ions dopants de façon analytique [96]. L'échange d'ions considéré dans ce cas est un échange par diffusion. En l'absence de champ externe, en négligeant l'effet d'alcalin mixte et en considérant  $D_A = D_B = D$ , la résolution de l'équation (3.23) donne [97] :

$$c(y) = c_{\text{surf}} \operatorname{erfc} \left( \frac{y}{2\sqrt{D_B t}} \right) \quad (3.26)$$

où  $L_{\text{eff}} = 2\sqrt{Dt}$  représente la longueur effective de diffusion des ions dans le verre. On remarque que le profil de diffusion est proportionnel au taux de substitution surfacique  $c_{\text{surf}}$ . Il est également dépendant du produit du coefficient de diffusion des ions  $D_B$  par le temps d'échange  $t$ . La figure 3.5 représente un exemple de distribution des ions dopants dans le substrat en fonction du temps d'échange, pour  $D = 0,25 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ , correspondant au coefficient de diffusion des ions argent dans le BF33. Cette figure met en évidence l'évolution de la longueur effective de diffusion en fonction du temps d'échange.

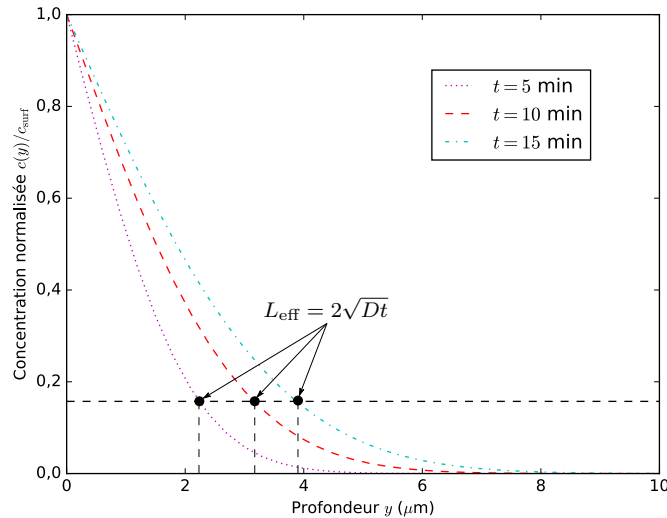


FIGURE 3.5 – Distribution de la concentration  $c$  de l'échange considéré dans un plan 1D en fonction de la profondeur de diffusion et du temps d'échange. Le coefficient de diffusion considéré est  $D = 0,25 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

En considérant les mêmes hypothèses pour la fabrication d'un guide bi-dimensionnel, le profil de concentration des ions peut être estimé grossièrement grâce à la longueur de diffusion effective. Comme le montre la figure 3.6, la diffusion d'un guide à travers une fenêtre de diffusion de largeur  $a$  aboutit à un profil de profondeur effective de diffusion  $p_{\text{eff}} = L_{\text{eff}}$  et de largeur effective  $l_{\text{eff}} = a + L_{\text{eff}}$ .

Dans les cas généraux plus complexes, notamment lorsque  $D_A \neq D_B$ , la distribution de dopants par les contributions de la diffusion et de la conduction nécessite l'utilisation d'outils numériques.

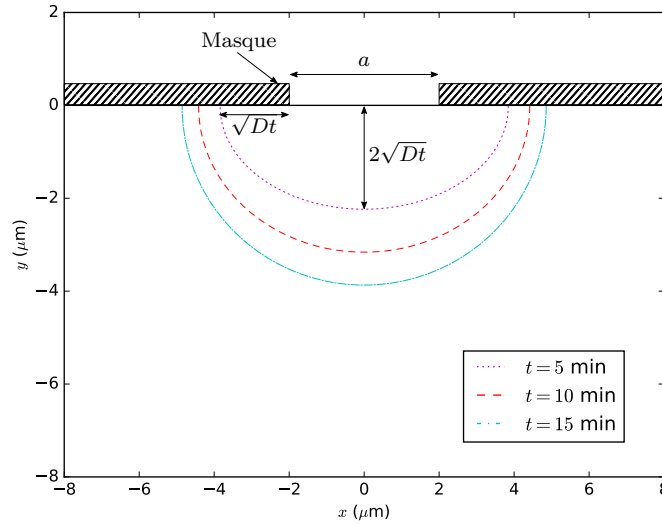


FIGURE 3.6 – Distribution du profil d'indice d'un guide d'onde bi-dimensionnel en fonction du temps d'échange, pour un coefficient de diffusion considéré est  $D = 0,25 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 3.3.3 Outils de modélisation de l'échange d'ions

#### 3.3.3.1 Paramètres de l'échange d'ions sur verre BF33 standard

Les paramètres de l'échange d'ions standard considéré dans cette thèse ont été déterminés par A. Schimpf [31]. En se basant sur un échange d'ions  $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$  sur substrat BF33 à  $353^\circ\text{C}$  avec un bain  $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$  de fraction molaire d'argent  $x_{\text{Ag}} = 0,8$  l'ensemble de ces paramètres est résumé dans le tableau 3.2.

$T(^{\circ}\text{C})$	$x_{\text{Ag}}$	$K$	$\Delta n_{\text{max}}$	$D_{\text{Na}}(\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	$D_{\text{Ag}}(\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	$A$	$B$
353	0,8	$3,32\pm 0,58$	$0,018\pm 0,001$	$0,24\pm 0,02$	$0,25\pm 0,02$	0,006	0,09

TABLEAU 3.2 – Paramètres expérimentaux de l'échange  $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$  dans le BF33 considéré dans cette étude D'après [31].

L'indice de réfraction maximal présenté est relativement faible en comparaison avec ceux obtenus dans des verres optimisés pour l'échange d'ions. Ceci est dû principalement à la faible teneur en sodium du BF33. Nous remarquons que les coefficients de diffusion des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Na}^+$  à  $T = 353^\circ\text{C}$  sont proches. Les valeurs de  $A$  et  $B$  sont relativement faibles, ce qui suggère un faible effet d'alcalin mixte dans le BF33, conformément à l'observation du fait que les ions  $\text{Na}^+$  soient relativement dilués dans la matrice du verre. L'indice de réfraction du substrat de BF33 est estimé en fonction de la longueur d'onde grâce à une loi de Sellmeier ajustée à partir des données du fabricant [36].

L'ensemble des paramètres présentés permet donc de modéliser l'échange d'ions standard considéré. Néanmoins, ces paramètres sont strictement limités aux conditions expérimentales décrites. Afin d'améliorer la fiabilité des simulations, la prise en compte de la diffusion du cœur du guide d'onde lors du recuit utilisé pour le report de plaque est requise.

### 3.3.3.2 Détermination de la dépendance des coefficients de diffusion à la température

Pour pouvoir simuler l'impact d'un recuit thermique sur les fonctions optiques réalisées, il est nécessaire de connaître les coefficients de diffusion des ions à la température de celui-ci. Pour cela, E. Jordan a proposé de mesurer la variation de la mobilité des ions avec la température [98]. En effet, nous avons vu à travers l'équation de Nernst-Einstein (3.15) que le coefficient de diffusion d'une espèce et la mobilité des porteurs  $\mu$  sont proportionnels, ce qui fait que la mobilité des porteurs dépend également de la température, selon une loi d'Arrhénius :

$$D(T) \propto \mu(T) = \mu_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.27)$$

avec  $E_a$  l'énergie molaire d'activation du matériau et  $R$  la constante universelle des gaz parfaits. À partir d'une valeur donnée de  $D(T_1)$  ou  $\mu(T_1)$ , la connaissance de  $E_a$  permet donc de définir l'évolution de la mobilité des porteurs avec la température. La mobilité des porteurs est elle-même reliée à la résistivité  $\rho$  d'un matériau, par la relation :

$$\rho = \frac{1}{nq\mu} \quad (3.28)$$

avec  $n$  le nombre de porteurs et  $q$  leur charge. La méthode mise en œuvre propose ainsi d'extraire l'énergie d'activation  $E_a$  par analogie électrique entre un système d'échange d'ions mis sous tension et un circuit RC, selon la figure 3.7.

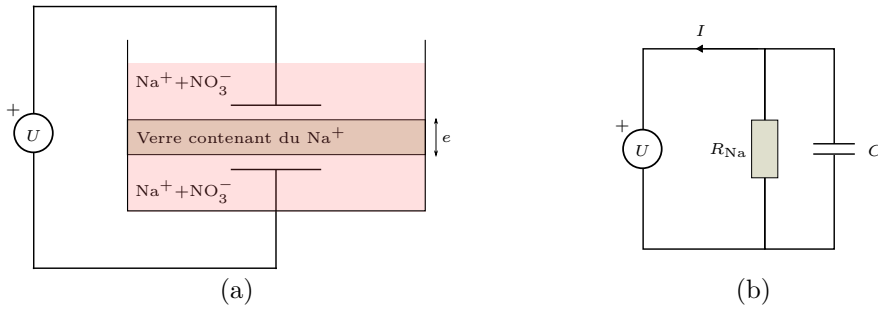


FIGURE 3.7 – (a) Montage expérimental pour la mesure de l'énergie d'activation des ions dans le verre et (b) schéma équivalent électrique considéré.

Le montage illustré sur la figure 3.7 consiste à placer un substrat vierge de verre BF33 d'épaisseur  $e$  et de surface  $S$  entre deux bains de sels de nitrate de sodium régulés en température  $T$ , d'y imposer une tension constante  $U$ , et de mesurer le courant  $I$ . Le substrat joue à la fois un rôle résistif, puisque les espèces ioniques sont freinées dans le verre et capacitif, du fait des propriétés diélectriques du verre et du régime transitoire d'instauration du courant, menant à l'analogie au circuit RC. La dissipation de puissance électrique entraîne un phénomène d'échauffement parasite du substrat. Afin de limiter ce phénomène, la mesure est effectuée dans un régime de faible dissipation thermique, avec une tension appliquée de 100 V pour des valeurs d'intensités maximales de l'ordre

de quelques milliampères ( $P_{\text{joule}} < 0,1 \text{ W}$ ). D'après la loi d'Ohm, une fois le régime permanent atteint :

$$\frac{I(T)}{U} = \frac{1}{R_{\text{Na}}} = \frac{S}{\rho(T)e} = nq\mu(T)\frac{S}{e} \quad (3.29)$$

En utilisant l'expression (3.27) dans l'expression de la loi d'Ohm (3.29) et en développant l'expression obtenue sous forme logarithmique, nous obtenons :

$$\log_{10} \left( \frac{I}{U} \right) \propto -\frac{E_a}{RT} \quad (3.30)$$

L'évolution de l'intensité aux bornes du verre pour une tension fixe appliquée a donc été mesurée pour des températures appliquées variant de 200 à 340°C par pallier de 20°C. Les résultats de la mesure sont représentés sur la figure 3.8.

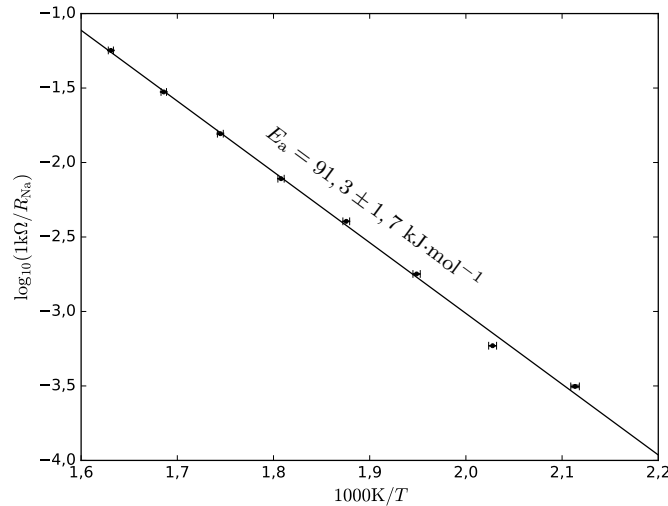


FIGURE 3.8 – Évolution de la mobilité des ions  $\text{Na}^+$  dans le verre BF33 en fonction de la température.

Nous observons une évolution linéaire conformément aux attentes théoriques. Le lissage numérique des résultats permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation molaire  $E_a = 91,3 \pm 1,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En utilisant la loi d'Arrhénius décrite dans l'équation (3.30) et les paramètres d'échange d'ions standard reportés dans le tableau 3.2, les coefficients de diffusion des ions sodium  $D_{\text{Na}}(150^\circ\text{C}) = 53 \pm 9 \text{ nm}^2\cdot\text{min}^{-1}$  et des ions argent  $D_{\text{Ag}}(150^\circ\text{C}) = 55 \pm 4 \text{ nm}^2\cdot\text{min}^{-1}$  seront considérés pour modéliser l'influence du recuit thermique du procédé de collage moléculaire sur les fonctions optiques dans la suite de notre étude. L'ensemble du modèle et des paramètres décrits permet donc de calculer le profil d'indice d'un guide d'onde réalisé par le procédé d'échange d'ions standard considéré.

### 3.4 Propagation dans un guide d'onde

Afin de décrire le guidage de la lumière, brique fondamentale de l'optique intégrée, nous présentons ici la description électromagnétique de la lumière. La propagation d'une onde lumineuse est alors régie par une équation d'onde, dérivée du système d'équations présentées par J. C. Maxwell.

#### 3.4.1 Équations de Maxwell

La lumière est un phénomène ondulatoire décrit par les principes théoriques qui gouvernent toute forme de radiation électromagnétique. La propagation d'un champ électromagnétique est représentée par des champs vectoriels électrique  $\vec{E}(r, t)$  et magnétique  $\vec{H}(r, t)$ , mutuellement couplés. L'interaction du champ électromagnétique avec la matière induit des champs d'induction électrique  $\vec{D}(r, t)$  et magnétique  $\vec{B}(r, t)$ . La relation entre l'induction électrique  $\vec{D}$  et le champ électrique  $\vec{E}$  dépend des propriétés électriques du milieu de propagation. De même, la relation entre l'induction magnétique  $\vec{B}$  et le champ magnétique  $\vec{H}$  dépend des propriétés magnétiques du milieu. Ces champs induits sont définis par les relations :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.31a)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.31b)$$

où  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  représentent respectivement la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du vide, telles que la vitesse de la lumière dans le vide est définie comme  $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ . Les vecteurs polarisation  $\vec{P}$  et aimantation  $\vec{M}$  représentent donc respectivement la réponse électrique et magnétique induite par le champ électromagnétique et sont équivalents à la somme macroscopique des moments dipolaires électriques et magnétiques induits. Dans notre cas, nous considérons le verre en tant que matériau diélectrique, non-magnétique, caractérisé par l'absence de charges libres et de courants électriques. De plus, nous considérons un milieu linéaire et faiblement dispersif. Dans ce cas, les vecteurs polarisation et aimantation sont définis comme :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (3.32a)$$

$$\vec{M} = 0 \quad (3.32b)$$

où  $\chi$  est le tenseur de susceptibilité électrique. Les équations (3.31a) et (3.31b) deviennent alors :

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 n^2 \vec{E} \quad (3.33a)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (3.33b)$$

avec  $\epsilon_r$  la permittivité diélectrique relative et  $n = \sqrt{\epsilon_r}$  l'indice de réfraction du milieu. Notons que la réponse du matériau à un champ électrique est donc caractérisée par son indice de réfraction  $n$ .

Le comportement dynamique du champ électromagnétique et les champs induits dans un matériau décrits par les équations de Maxwell sont alors reliés par un ensemble d'équations différentielles partielles couplées sous la forme suivante :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (3.34a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \epsilon_0 n^2 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.34b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (3.34c)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.34d)$$

Les composantes du champ  $\vec{E}$ ,  $\vec{H}$ ,  $\vec{D}$  et  $\vec{B}$  sont des fonctions de position continues. Les équations de Maxwell imposent une condition de continuité à l'interface entre deux milieux, en l'absence de charges électriques libres ou de courants. Aux interfaces, les composantes tangentielles du champ électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  et les composantes normales de l'induction électrique  $\vec{D}$  et magnétique  $\vec{B}$  sont continues.

Nous appliquons le principe de superposition aux équations de propagation, qui entraîne que la somme de deux ondes solutions d'une équation en soit aussi une solution. N'importe quelle onde électromagnétique est ainsi décomposable en une somme d'ondes monochromatiques, également solutions de l'équation d'onde. Toutes les composantes du champ peuvent alors être décrites comme des fonctions harmoniques du temps, de même fréquence  $\nu$ . Ces composantes sont exprimées en fonction de leur amplitude complexe, telles que :

$$A(r, t) = \Re\{A(r) \exp(j\omega t)\} \quad (3.35)$$

avec  $A(r)$  l'amplitude complexe d'une composante du champ et  $\omega = 2\pi\nu$  sa pulsation.

En appliquant l'opérateur rotationnel aux équations (3.34a) et (3.34b) et en utilisant la relation  $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \vec{\nabla}^2 \vec{A}$ , nous obtenons :

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} + n^2(r)k_0^2 \vec{E} = -\vec{\nabla} \left( \vec{E} \frac{\vec{\nabla} n^2}{n^2} \right) \quad (3.36a)$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H} - n^2(r)k_0^2 \vec{H} = (\vec{\nabla} \times \vec{H}) \times \left( \frac{\vec{\nabla} n^2}{n^2} \right) \quad (3.36b)$$

où  $k_0 = \omega\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ . La propagation dans un milieu est donc régie par l'indice de réfraction du milieu ainsi qu'un terme de gradient d'indice  $\vec{\nabla} n^2$ .

Le système d'équations de Maxwell est ainsi réduit à un système d'équations d'onde permettant la résolution indépendante des champs électriques et magnétiques, qui restent toutefois corrélés. La résolution des équations de Maxwell revient alors à chercher les solutions d'amplitudes  $\vec{E}(r)$ ,  $\vec{H}(r)$ , des équations (3.36a) et (3.36b).

### 3.4.2 Guide plan à saut d'indice

Une manière d'obtenir un confinement du champ électromagnétique est d'introduire une discontinuité d'indice dans le milieu. Ce phénomène est exploité dans les structures dites à *saut d'indice*, utilisées en optique intégrée dans le cadre de technologies à base de dépôts et de gravure de couches minces.

Pour introduire le principe du confinement optique intégré, nous abordons dans un premier temps le guidage selon une seule dimension de l'espace. Pour cela, nous considérons une onde se propageant dans l'espace selon l'axe  $z$  au sein d'un milieu qui présente une discontinuité d'indice de réfraction selon l'axe  $y$ . Cette structure caractéristique est appelée *guide plan*. Le guide plan asymétrique, représenté sur la figure 3.9, est obtenu par empilement de trois matériaux homogènes d'indices différents : le cœur du guide d'épaisseur  $e$  et d'indice  $n_1$ , le substrat d'indice  $n_2$  et le superstrat d'indice  $n_3$ .

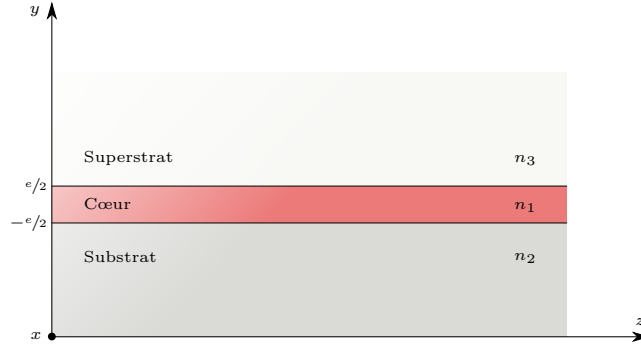


FIGURE 3.9 – Structure d'un guide plan asymétrique à saut d'indice avec  $n_1 > n_2 > n_3$ .

Le guide plan est invariant selon  $x$ , ce qui nous permet de considérer  $\partial/\partial x = 0$ . Deux groupes indépendants de solutions des équations d'onde existent alors : les modes de polarisation transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM) constitués respectivement des composantes  $(E_x, H_y, H_z)$  et  $(H_x, E_y, E_z)$  du champ électromagnétique. Pour la suite de la démonstration, sans perdre en généralité, nous ne considérerons que les modes TE et plus particulièrement la composante  $E_x(y, z)$  qui les définit entièrement et que nous noterons  $E(y, z)$ . La résolution des solutions de propagation dans le guide plan asymétrique se réduit alors à l'étude des solutions de l'équation scalaire de Helmholtz dans chaque partie du guide d'indice  $n_i$  et à l'utilisation des conditions de continuité du champ pour établir une solution globale. Nous considérons donc l'équation (3.36a) dans les parties homogènes du guide d'onde :

$$\nabla^2 E + n_i^2 k_0^2 E = 0 \quad (3.37)$$

Les solutions de l'équation (3.37) sont appelées *modes propres* et forment une base de décomposition de la distribution spatiale du champ  $E(r)$ . Les modes peuvent s'écrire sous la forme :

$$E(y, z) = E(y) \exp(-j\beta z) \quad (3.38)$$

où chaque mode de propagation est caractérisé par une constante de propagation  $\beta$ , associée à un indice effectif du mode  $n_{\text{eff}}$  tel que  $\beta = k_0 n_{\text{eff}}$ . En injectant l'équation (3.38) dans l'équation (3.37), l'équation de Helmholtz dans le cas d'une couche homogène devient :

$$\frac{\partial^2 E_i(y)}{\partial y^2} + k_0^2(n_i^2 - n_{\text{eff}}^2)E(y) = 0 \quad (3.39)$$

Cette équation doit être vérifiée simultanément dans les trois milieux d'indice  $n_i$ . Pour chaque couche de matériau considérée, les solutions de l'équation (3.39) sont donc de la forme :

$$E_i(y) = E_0 [A_i e^{\gamma_i y} + B_i e^{-\gamma_i y}] \quad (3.40)$$

avec  $\gamma_i^2 = k_0^2(n_i^2 - n_{\text{eff}}^2)$  les solutions réelles ou imaginaires de l'équation caractéristique associée, impliquant respectivement une dépendance exponentielle ou sinusoïdale selon l'axe  $y$  dans le milieu  $i$  considéré. La nature des solutions dépend donc de la valeur de la constante de propagation et plus spécifiquement du signe de la différence ( $n_i^2 - n_{\text{eff}}^2$ ). La résolution de ces équations est possible de manière analytique. En définissant les matériaux tels que  $n_1 > n_2 > n_3$ , les modes de propagation possibles sont représentés sur la figure 3.10 en fonction de leur indice effectif  $n_{\text{eff}}$ .

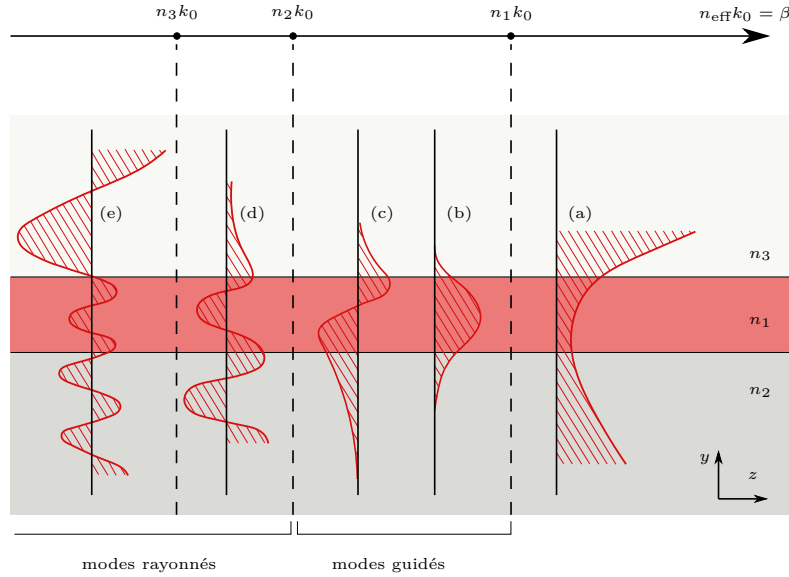


FIGURE 3.10 – Exemples de profils de modes solutions de l'équation d'onde dans un guide plan asymétrique. D'après [99].

Trois configurations différentes sont donc possibles, en fonction de la valeur de  $n_{\text{eff}}$  dans le guide plan asymétrique.

- $n_{\text{eff}} > n_1$  : la continuité du champ  $E(y)$  et sa dérivée implique la croissance du champ dans le substrat et dans le superstrat (a). Cette solution n'est pas physiquement viable car elle implique que la puissance du mode soit infinie.
- $n_1 > n_{\text{eff}} > n_2$  : les solutions sont sinusoïdales au sein du cœur et exponentiellement décroissantes en dehors du cœur (b-c). Le champ est confiné et on parle de *modes guidés*.
- $n_{\text{eff}} < n_2$  : les solutions sont sinusoïdales en dehors du cœur dans le substrat (d), et dans le superstrat également si  $n_{\text{eff}} < n_3$  (e). Le champ n'est pas confiné au sein



du cœur et fuit dans le substrat et/ou le superstrat. On parle dans ce cas de *modes rayonnés*.

En considérant un guide plan asymétrique défini tel que  $n_1 > n_2 > n_3$ , la condition de guidage d'un mode d'indice effectif  $n_{\text{eff}} = \beta/k_0$  est donc :

$$n_2 < n_{\text{eff}} < n_1 \quad (3.41)$$

L'équation de Helmholtz est vérifiée pour un nombre fini  $M$  de valeurs discrètes de l'indice effectif, notées  $n_{\text{eff},m}$  ( $m \leq M$ ), définies par la relation de dispersion résultant des conditions de continuité du champs aux interfaces  $y = \pm e/2$

$$m\pi = k_0 e \sqrt{n_1^2 - n_{\text{eff},m}^2} - \arctan \left( \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^\eta \frac{\sqrt{n_{\text{eff},m}^2 - n_2^2}}{\sqrt{n_1^2 - n_{\text{eff},m}^2}} \right) - \arctan \left( \left( \frac{n_1}{n_3} \right)^\eta \frac{\sqrt{n_{\text{eff},m}^2 - n_3^2}}{\sqrt{n_1^2 - n_{\text{eff},m}^2}} \right) \quad (3.42)$$

où  $m$  est un entier,  $k_0 = 2\pi/\lambda$  et  $\eta$  est égal à 0 pour les modes TE et à 2 pour les modes TM. La distribution du champ TE des modes guidés d'indice  $n_{\text{eff},m}$  est :

$$E_m(y) = E_0 \begin{cases} \cos \left( \frac{k_m e}{2} + \Psi_m \right) e^{-\alpha_3 (y - \frac{e}{2})} & x > e/2 \\ \cos(k_m y + \Psi_m) & |x| < e/2 \\ \cos \left( \frac{k_m e}{2} - \Psi_m \right) e^{\alpha_2 (y + \frac{e}{2})} & x < -e/2 \end{cases} \quad (3.43)$$

avec

$$k_m = k_0 \sqrt{n_1^2 - n_{\text{eff},m}^2} \quad (3.44)$$

$$\alpha_i = k_0 \sqrt{n_{\text{eff},m}^2 - n_i^2} \quad (3.45)$$

$$\Psi_m = \arctan \left( \frac{\alpha_3}{k_m} \right) + m\pi - \frac{k_m e}{2} \quad (3.46)$$

Le confinement et la propagation d'une onde dans un guide plan asymétrique sont donc décrits par un ensemble fini de solutions physiques discrètes de modes guidés, caractérisées par leur distribution de champ  $E_m(y)$  ainsi que par leur indice effectif  $n_{\text{eff},m}$  et un nombre infini de modes rayonnés. L'équation (3.42) montre que la condition d'excitation d'un mode à une longueur d'onde donnée dépend de la largeur et de l'indice du cœur du guide asymétrique, entre autres.

Si une seule des solutions de la relation de dispersion vérifie la condition de guidage, le guide est dit *monomode* et le mode associé d'indice  $m = 0$  est appelé *mode fondamentale*. Un guide *multimode* supporte plusieurs modes guidés.

### 3.4.3 Guide canal

Bien que le guide plan soit un outil théorique utile à la compréhension du phénomène de guidage, il est rarement utilisé en pratique car la lumière n'y est confinée que selon une seule dimension. C'est pourquoi la brique élémentaire de l'optique intégrée est le guide canal. Comme le montre la figure 3.11, le guide canal est une structure diélectrique à saut

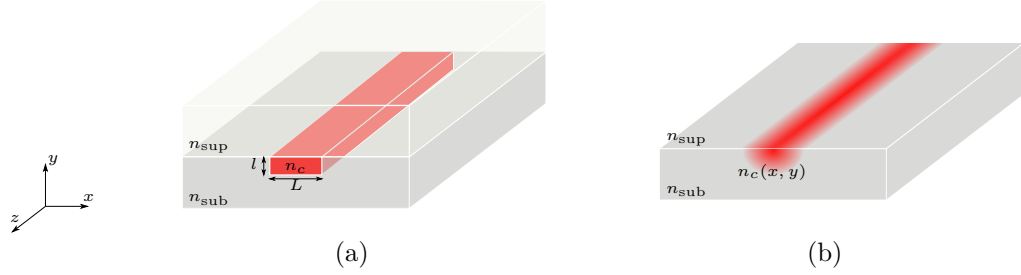


FIGURE 3.11 – Représentation d'un guide canal (a) à saut d'indice et (b) à gradient d'indice avec un confinement optique dans les axes  $x$  et  $y$ , où  $n_c(x, y) > (n_{\text{sub}}, n_{\text{sup}})$ .

ou à gradient d'indice où le cœur du guide est de dimension finie dans le plan transverse à l'axe de propagation de l'onde  $z$ .

Dans le cas général, il n'existe pas de solution analytique aux équations de Maxwell pour une telle structure. La résolution du problème se simplifie cependant en considérant des contrastes d'indices faibles entre les différentes parties du guide. Dans ce cas, l'hypothèse de *faible guidage* implique que :

$$\begin{cases} \frac{1}{n^2} \frac{\partial n^2}{\partial x} \ll \beta \\ \frac{1}{n^2} \frac{\partial n^2}{\partial y} \ll \beta \end{cases} \quad (3.47)$$

L'équation d'onde des modes guidés du système s'écrit alors sous sa forme scalaire :

$$\nabla^2 E(x, y) + k_0(n^2(x, y) - n_{\text{eff},m}^2)E(x, y) = 0 \quad (3.48)$$

Certaines méthodes analytiques permettent alors de simplifier la résolution des équations de propagation pour une structure bi-dimensionnelle [100], toutefois la détermination rigoureuse des modes de propagation requiert l'utilisation d'outils numériques [101–103].

Une structure guidante donnée est caractérisée par un nombre fini de modes guidés  $E_m(x, y)$  d'indice effectif  $n_{\text{eff},m}$  et une infinité de modes rayonnés. Par analogie avec le guide plan, les modes guidés par la structure sont appelés quasi-TE ou quasi-TM en fonction de la polarisation de la composante principale du champ électrique selon  $x$  ou  $y$ .

### 3.4.4 Interaction évanescente d'un mode guidé avec un milieu absorbant

La conception d'un capteur optique consiste entre autres à faire interagir une lumière sonde avec un échantillon fluide sur une puce intégrée. Pour cela, nous avons choisi une interaction par propagation guidée dont le principe est rappelé sur la figure 3.12. Nous venons de voir qu'un mode guidé n'est pas entièrement confiné dans le cœur du guide d'onde et qu'une onde évanescente se propage dans le superstrat. Si celui-ci est un fluide dont les propriétés optiques varient, elle impacteront la propagation du mode. L'utilisation d'une interaction guidée implique d'adapter la loi de Beer-Lambert classique étant donné que seule une fraction du champ guidé interagit avec le fluide. L'expression de la loi de Beer-Lambert pour l'optique guidée peut être déterminée par la méthode des perturbations.

Soit un guide à faible écart d'indice, invariant selon l'axe de propagation  $z$ , qui supporte un mode de propagation interagissant avec un milieu absorbant  $\Sigma$  d'indice  $n_{\text{flu}}$ ,

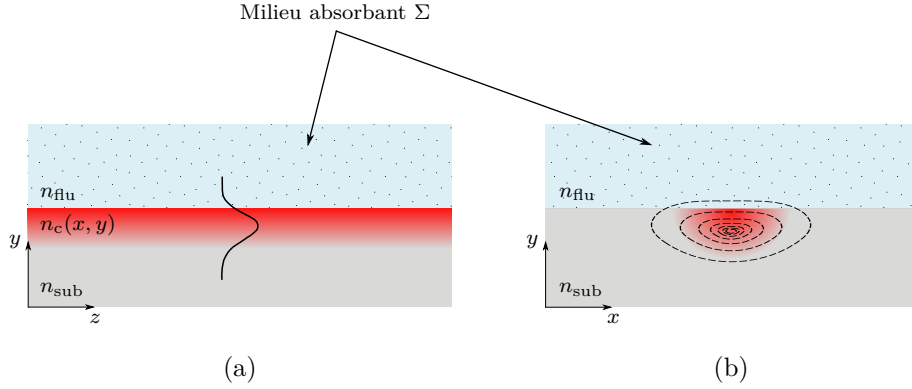


FIGURE 3.12 – Propagation guidée et interaction fluide-lumière évanescente d'un mode confiné selon l'axe  $z$  avec un milieu faiblement absorbant  $\Sigma$ , schématisé en coupe longitudinale (a) et transverse (b) à l'axe de propagation.

comme le montre la figure 3.12. Nous considérons le milieu  $\Sigma$  comme une perturbation d'une structure non-perturbée dont on connaît les modes de propagation  $\Psi_i$ , associés aux constantes de propagation  $\beta_i$ . On appelle  $\phi$  le champ se propageant dans la structure perturbée selon l'axe  $z$ . En tenant compte de l'hypothèse de faible guidage, on peut écrire :

$$\nabla_t^2 \phi + k_0^2 n_t^2 \phi = -\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \quad (3.49)$$

avec  $n_t$  l'indice de réfraction transverse, défini de manière générale dans la structure tel que :

$$n_t^2 = n^2(x, y) + \underbrace{j\epsilon_p(y)}_{\text{perturbation}} \quad (3.50)$$

où le terme de perturbation  $\epsilon_p$  est défini tel que :

$$\epsilon_p = \begin{cases} \epsilon' & \forall M(x, y) \in \Sigma \\ 0 & \forall M(x, y) \notin \Sigma \end{cases} \quad (3.51)$$

Ainsi, nous supposons que les modes guidés  $\Psi_i$  forment également une base complète pour la structure perturbée. En considérant une structure monomode, cela nous permet d'exprimer  $\phi$  en fonction du mode fondamental  $\Psi_0$  :

$$\phi = a_0(z) \Psi_0(x, y) \quad (3.52)$$

où  $a_0(z)$  est l'amplitude à variation lente du mode. En utilisant l'expression de  $\phi$  dans l'équation (3.49), nous pouvons écrire :

$$\nabla_t^2 (a_0(z) \Psi_0) + k_0^2 (n^2 + j\epsilon_p) a_0(z) \Psi_0 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} a_0(z) \Psi_0 = 0 \quad (3.53)$$

ce qui donne, en développant  $\frac{\partial}{\partial z^2}$  :

$$a_0(z)\nabla_t^2\Psi_0 + k_0^2n^2a_0(z)\Psi_0 + jk_0^2\epsilon_p a_0(z)\Psi_0 + \frac{\partial^2 a_0(z)}{\partial z^2}\Psi_0 + 2\frac{\partial a_0(z)}{\partial z}\frac{\partial\Psi_0}{\partial z} + a_0(z)\frac{\partial^2\Psi_0}{\partial z^2} = 0 \quad (3.54)$$

Ayant considéré une perturbation faible et donc une variation lente de  $a_0(z)$ , nous négligeons  $\frac{\partial^2 a_0(z)}{\partial z^2}$ , ce qui revient à écrire :

$$a_0(z)\left(\nabla_t^2\Psi_0 + k_0^2n^2\Psi_0 + \frac{\partial^2\Psi_0}{\partial z^2}\right) + jk_0^2\epsilon_p a_0(z)\Psi_0 + 2\frac{\partial a_0(z)}{\partial z}\frac{\partial\Psi_0}{\partial z} = 0 \quad (3.55)$$

Cependant,  $\Psi_0$  est un mode de la structure non-perturbée et selon l'équation de Helmholtz :

$$\nabla_t^2\Psi_i + k_0^2n^2\Psi_i + \frac{\partial^2\Psi_i}{\partial z^2} = 0 \quad (3.56)$$

ce qui conduit à :

$$jk_0^2\epsilon_p a_0(z)\Psi_0 + 2\frac{\partial a_0(z)}{\partial z}\frac{\partial\Psi_0}{\partial z} = 0 \quad (3.57)$$

En faisant le produit avec  $\Psi_0^*$  puis en intégrant sur le plan transverse ( $d\sigma=dxdy$ ) à l'axe de propagation et en considérant  $\frac{\partial}{\partial z}\Psi_i = -j\beta_i\Psi_i$ , on peut écrire :

$$jk_0^2a_0(z)\int_{\mathbb{R}^2}\epsilon_p|\Psi_0|^2d\sigma - 2j\beta_0\frac{\partial a_0(z)}{\partial z}\int_{\mathbb{R}^2}|\Psi_0|^2d\sigma = 0 \quad (3.58)$$

De plus,

$$\int_{\mathbb{R}^2}\epsilon_p|\Psi_0|^2d\sigma = \epsilon' \int_{\Sigma}|\Psi_0|^2d\sigma \quad (3.59)$$

d'où

$$2j\beta_0\frac{\partial a_0}{\partial z} = jk_0^2a_0(z)\frac{\epsilon' \int_{\Sigma}|\Psi_0|^2d\sigma}{\int_{\mathbb{R}^2}|\Psi|^2d\sigma} \quad (3.60)$$

L'équation différentielle développée présente des solutions sous la forme :

$$a_0(z) = a_0(z_0) \exp\left(-\frac{\epsilon' \int_{\Sigma}|\Psi_0|^2d\sigma}{2\beta_0 \int_{\mathbb{R}^2}|\Psi|^2d\sigma}k_0^2z\right) = a_0(z_0) \exp\left(-\frac{\epsilon' \int_{\Sigma}|\Psi_0|^2d\sigma}{2n_{\text{eff},0} \int_{\mathbb{R}^2}|\Psi|^2d\sigma}k_0z\right) \quad (3.61)$$

$$(3.62)$$

Si l'on étudie la relation entre le terme de perturbation  $\epsilon'$  du milieu absorbant et la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe de ce milieu ( $n_i > 0$ ), on obtient :

$$\epsilon_r = n^2 = (n_r - jn_i)^2 = n_r^2 - 2jn_r n_i + n_i^2 \quad (3.63)$$

En considérant une faible absorption,  $n_r^2 \gg n_i^2$ , l'indice complexe devient :

$$\epsilon_r \approx n_r^2 - \underbrace{j 2n_r n_i}_{-\epsilon'} \quad (3.64)$$

En utilisant l'expression de  $\epsilon$  de l'équation (3.64), l'expression (3.61) devient alors :

$$a_0(z) = a_0(z_0) \exp \left( - \frac{n_r}{n_{\text{eff},0}} n_i \frac{\int_{\Sigma} |\Psi_0|^2 d\sigma}{\int_{\mathbb{R}^2} |\Psi|^2 d\sigma} k_0 z \right) \quad (3.65)$$

Nous définissons alors le facteur d'interaction :

$$\Gamma = \frac{n_r}{n_{\text{eff},0}} \frac{\int_{\Sigma} |\Psi_0|^2 d\sigma}{\int_{\mathbb{R}^2} |\Psi|^2 d\sigma} \quad (3.66)$$

Nous retrouvons ainsi l'expression de la loi de Beer-Lambert adaptée à la propagation guidée, où l'atténuation du mode par le milieu absorbant limité dans l'espace est pondérée par le coefficient d'interaction  $\Gamma$ . Dans la suite de cette étude, nous considérerons donc la loi de Beer-Lambert suivante :

$$A = \Gamma \epsilon c L \quad (3.67)$$

Le facteur d'interaction  $\Gamma$  est évalué grâce à la connaissance du mode guidé et de son indice effectif. Ces deux quantités sont déterminées à l'aide d'outils numériques que nous allons présenter dans le paragraphe suivant.

### 3.4.5 Outils de simulation utilisés

Afin de calculer la forme du mode de propagation dans un fluide sondé, il faut tout d'abord modéliser le guide d'onde utilisé. Pour cela, la distribution de concentration des ions dopants  $c(x, y)$  est calculée numériquement à l'aide d'un logiciel développé à l'IMEP-LAHC. Ce logiciel est basé sur la résolution des équations de diffusion par la méthode de Lax-Wendroff en fonction des paramètres du verre  $A$ ,  $B$  et des paramètres technologiques de l'échange, c'est-à-dire la fraction molaire d'ions dopants dans la source  $x_B$ , la température  $T$ , les coefficients de diffusion des ions  $D_i(T)$  ainsi que la largeur de la fenêtre de diffusion  $a$  et la durée  $t$  de l'échange [104].

Le profil obtenu est alors utilisé pour calculer le profil de variation d'indice  $\Delta n(x, y)$  à partir de la valeur de  $\Delta n_{\text{max}}$  puis la distribution d'indice du guide d'onde  $n(x, y)$  est déterminée à partir de l'équation (3.5). La figure 3.13 illustre un exemple de résultat de modélisation de l'échange d'ions. Sur la figure, on observe l'ouverture de la fenêtre de diffusion du guide d'onde dans une couche masquante imperméable à l'échange d'ions. La couche masquante est définie numériquement en imposant une condition de flux d'ions nul sous sa surface. La résolution logiciel impose que la concentration d'ions dopants à la

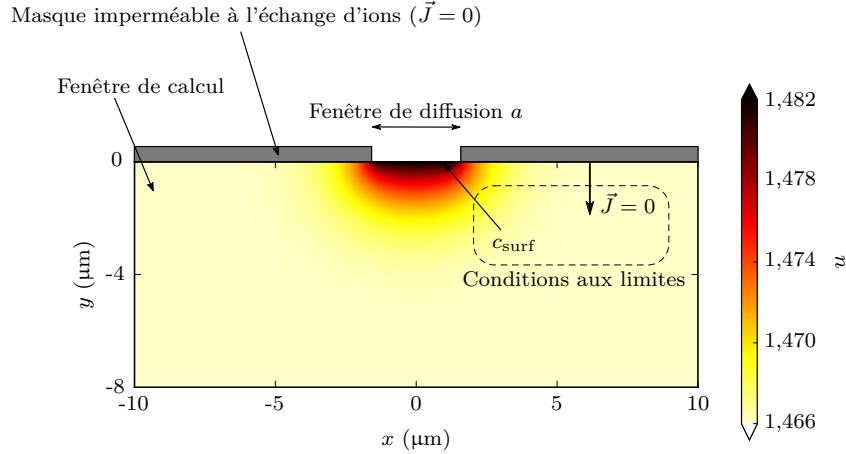


FIGURE 3.13 – Résultat de modélisation du profil d'un guide d'onde obtenu par échange d'ions standard sur substrat de BF33 pour une fenêtre de diffusion donnée.

surface dans la fenêtre de diffusion correspondre à la concentration normalisée de l'échange considéré et qu'elle soit invariante dans le temps, tel que  $c(t) = c_{\text{surf}}$ .

Deux outils peuvent être utilisés pour calculer les modes de propagation. La suite logiciel *OptiWave* de Optiwave Systems Inc. comprend des logiciels de résolution basés sur les différences finies permettant de calculer la distribution des champ  $E_m(x, y)$  des modes guidés et leurs indices effectif  $n_{\text{eff},m}$  ainsi que leur propagation dans des structures tri-dimensionnelles. Elles utilisent la méthode ADI (de l'anglais Alternating Direction Implicit) qui permet de séparer les dérivées transverses des axes  $x$  et  $y$  en deux parties d'une seule itération afin d'optimiser le temps de calcul numérique. La suite logicielle présente des fonctions de résolution scalaire, semi-vectorielle et vectorielle.

Le second outil disponible est un solveur de mode et de propagation vectoriel développé par D. Bucci à l'IMEP-LAHC. L'étude du comportement électromagnétique est alors basé sur la méthode AFMM (de l'anglais Aperiodic Fourier Modal Method), dérivée de la méthode RCWA (de l'anglais Rigorous Coupled Wave Analysis). Ces méthodes sont basées sur la représentation de la permittivité, de la perméabilité et des champs d'une structure en séries de Fourier tronquées dans l'espace. Elles requièrent donc une périodisation transverse de la structure afin de représenter le champ par manipulation de séries de Fourier. La précision des résultats dépend alors du nombre d'harmoniques utilisées. La périodisation doit être induite artificiellement dans les structures non périodiques, notamment les guides d'ondes comme montré sur la figure 3.14. Cela induit cependant une interaction entre les cellules adjacentes. L'introduction par la méthode AFMM de couches absorbantes PML (de l'anglais Perfectly Matched Layers) entre les cellules périodiques permet d'appliquer la méthode RCWA à l'étude de guides d'ondes.

Afin de mettre en place un protocole de simulation pour la conception de fonctions optiques, une méthode de résolution électromagnétique doit être choisie. La résolution scalaire permet de fortement réduire les contraintes de simulation, en terme de temps et de mémoire requise pour le calcul. La méthode scalaire est néanmoins basée sur des approximations fortes. Un compromis doit donc être fait entre la lourdeur du calcul et la précision du résultat. Dans notre étude, nous considérons un matériau non-biréfringent et la propagation d'une onde non-polarisée. De plus, l'hypothèse de faible variation d'indice

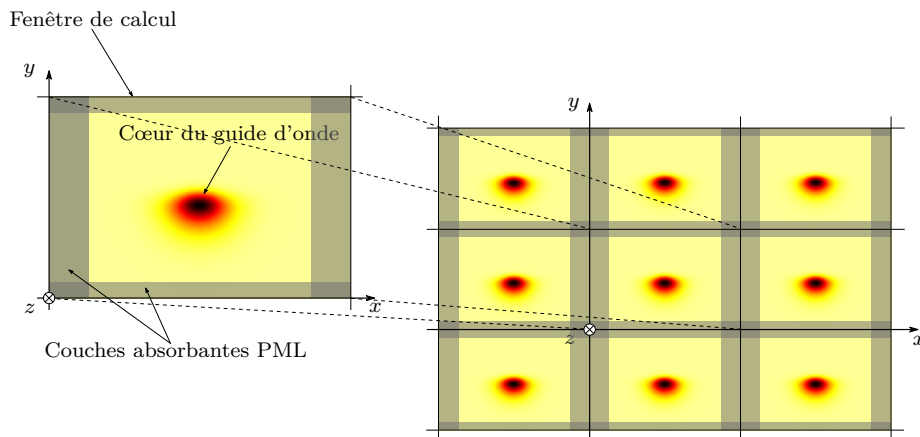


FIGURE 3.14 – Principe du calcul par méthode AFMM par application d'une périodisation artificielle à la fenêtre de calcul afin de développer la permittivité, la perméabilité et les champs en séries de Fourier. D'après [103].

peut s'appliquer aux guides d'onde de la filière technologique sur BF33 car  $\Delta n_{\max} = 0,018$ . Pour ces raisons, la méthode de résolution scalaire est théoriquement adaptée au calcul des modes des structures considérées dans cette étude. Pour vérifier la conformité de l'approximation scalaire, les indices effectifs d'un même guide d'onde ont été comparés après résolution par les différentes méthodes. Pour cela, les modes propres de la structure représentée sur la figure 3.13 avec un superstrat en air ( $n = 1$ ) ont été calculées à  $\lambda = 800$  nm. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.3.

Méthodes de résolution	$n_{\text{eff}}$	
	quasi-TE	quasi-TM
Scalaire (Optiwave)	1,46780	
Semi-vectorel (Optiwave)	1,46780	1,4678
Vectorel (AFMM)	1,4678	1,4677

TABLEAU 3.3 – Comparaison de l'indice effectif du mode fondamental d'une même structure calculé par différentes méthodes numériques.

Selon les différentes méthodes utilisées, nous observons une variation des indices effectifs simulés à  $10^{-4}$ . Ces résultats vérifient la validité de l'approximation scalaire dans notre étude. Sauf indication contraire, la résolution des équations de propagation sera donc effectuée avec le solveur scalaire de la suite logiciel *Optiwave*. La figure 3.15 représente la distribution du champ du mode fondamental  $E_0(x, y)$  du guide d'onde de surface de la figure 3.13 obtenue par le solveur de mode scalaire d'Optiwave.

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les travaux menés afin d'élaborer des fonctions d'optiques intégrées sur verre borosilicate. Tout d'abord, nous avons présenté la technologie de l'échange d'ions utilisée pour fabriquer des fonctions optiques intégrées sur verre, avant de détailler la filière technologique spécifique au verre borosilicate. Dans le but de

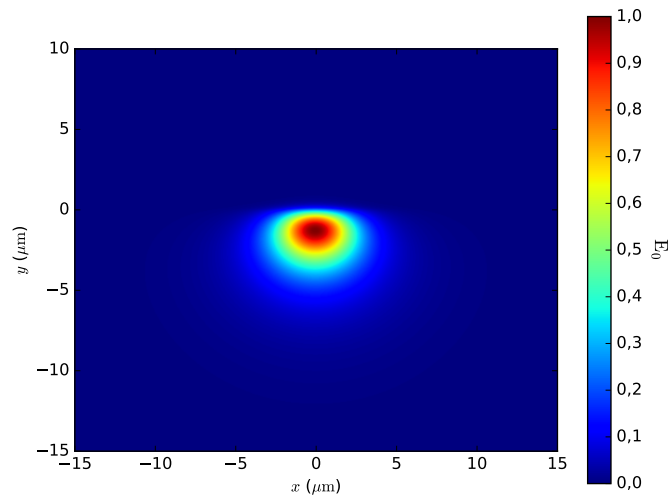


FIGURE 3.15 – Mode fondamental d’un guide d’onde diffusé sur substrat de BF33 à superstrat en air ( $n_{\text{sup}} = 1$ ) calculé avec un solveur de mode scalaire à  $\lambda = 800$  nm.

concevoir des fonctions optiques et notamment de modéliser le fonctionnement d’un capteur absorptiométrique, l’utilisation d’outils de calcul numérique est requise. Nous avons donc présenté un modèle de l’échange d’ions utilisé pour calculer les profils d’indice des guides diffusés en fonction des paramètres expérimentaux de celui-ci. Pour cela, les paramètres physiques du modèle pour le cas du verre BF33 ont été présentés. Ensuite, afin d’aborder le calcul des modes de propagation du guide évanescent du capteur absorptiométrique, nous avons rapidement effectué un rappel de la théorie d’électromagnétisme sur la propagation des modes et présenté un modèle physique de l’interaction guidée.





## Chapitre 4

# Micro-système absorptiométrique pour l'analyse nucléarisée

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>81</b>
<b>4.2</b>	<b>Dimensionnement du capteur optofluidique intégré</b>	<b>82</b>
4.2.1	Principe de fonctionnement et structure du dispositif	82
4.2.2	Dimensionnement de la fonction optique	84
4.2.2.1	Bande de transmission spectrale	85
4.2.2.2	Coefficient d'interaction	87
4.2.2.3	Pertes optiques aux transitions	89
4.2.2.4	Synthèse du dimensionnement	90
<b>4.3</b>	<b>Réalisation du composant optofluidique</b>	<b>91</b>
<b>4.4</b>	<b>Caractérisation de la fonction optique</b>	<b>92</b>
4.4.1	Mesure du profil d'intensité du mode guidé	92
4.4.2	Mesure des pertes	95
4.4.3	Mesure de la transmission spectrale	97
<b>4.5</b>	<b>Nucléarisation de l'absorptiomètre intégré</b>	<b>98</b>
4.5.1	Qualification sur table optique	98
4.5.1.1	Choix du modèle chimique	98
4.5.1.2	Mesure du néodyme dans l'acide nitrique	98
4.5.2	Passage en boîte-à-gants	103
4.5.2.1	Présentation de la chaîne de mesure	103
4.5.2.2	Mesure du néodyme en zone active	103
4.5.3	Mesure du plutonium(VI) dilué dans une solution d'acide nitrique	103
<b>4.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>108</b>

---

### 4.1 Introduction

Ce chapitre présente la conception, la réalisation et la caractérisation d'un capteur absorptiométrique intégré sur verre borosilicate puis son utilisation pour effectuer des mesures de plutonium en zone active. La prise en compte des contraintes de monomodécité, de bande spectrale et de sensibilité de la mesure nous permettra tout d'abord de

déterminer les paramètres technologiques et les dimensions du dispositif à fabriquer. Une fois que celui-ci sera réalisé, son fonctionnement optique sera vérifié. Ensuite, son utilisation en laboratoire avec des éléments non-radioactifs puis en boîte-à-gants pour la mesure du plutonium sera testée.

## 4.2 Dimensionnement du capteur optofluidique intégré

### 4.2.1 Principe de fonctionnement et structure du dispositif

Le dispositif que nous souhaitons dimensionner est schématisé sur la figure 4.1. Il est constitué d'un guide d'onde encapsulé qui traverse une cuvette microfluidique contenant le liquide à sonder. Pour des raisons de praticité lors de la réalisation technologique, nous avons décidé de placer la cuvette microfluidique au-dessus du guide d'onde. Ainsi, le dispositif que nous proposons comportera une fonction optique réalisée dans une première plaquette de verre tandis que la fonction microfluidique constituée de la cuvette et de canaux d'accès sera implémentée sur un autre substrat. Les deux plaquettes seront ensuite reportées l'une sur l'autre afin d'obtenir le dispositif opto-microfluidique final.

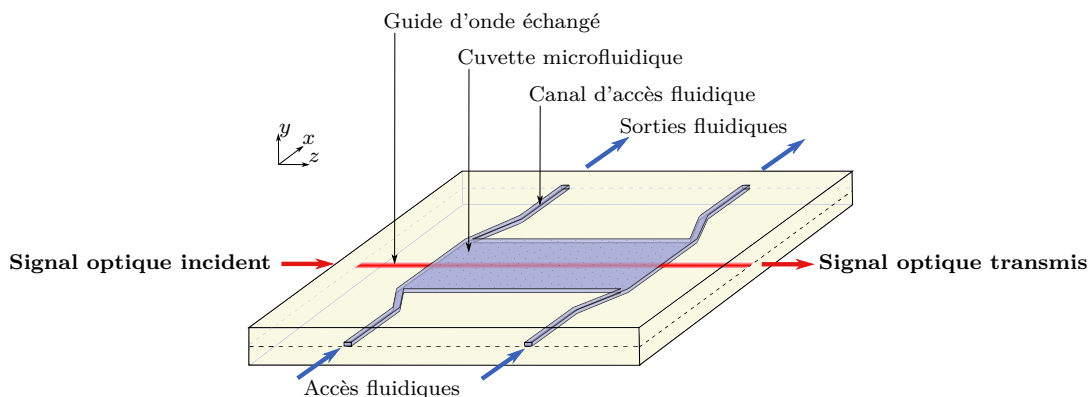


FIGURE 4.1 – Représentation schématique du dispositif absorptiométrique à interaction évanescente intégré sur substrat de verre.

Cette approche modulaire de réalisation présente l'avantage de pouvoir faire progresser les deux procédés technologiques, relatifs à l'optique et la microfluidique, de front et permet de pouvoir remplacer l'une ou l'autre des deux plaquettes en cas de problème au cours de la réalisation sans avoir à recommencer l'intégralité du processus de fabrication. La principale contrainte de cette approche est qu'il faudra gérer l'alignement de la plaquette optique par rapport à la plaquette microfluidique lors du report de plaque afin que les canaux microfluidiques et le guide d'onde soient orthogonaux.

Cette contrainte est fixée par le choix d'utiliser une connectique type Dolomite pour la connectivité microfluidique de la puce. Cette solution d'interfaçage occupe en effet la totalité des facettes sur lesquelles sont placées les canaux d'accès. C'est pourquoi les accès optiques doivent être placés sur les deux facettes libres.

La figure 4.2 présente le principe de fonctionnement du capteur. La lumière issue d'une source à large bande spectrale est couplée sur un guide d'entrée monomode dit d'*accès*. À la cote  $z_0$ , la puissance supportée par le guide est transférée au guide à superstrat liquide dit *capteur*. Ce champ interagira donc de façon évanescente avec le liquide à tester sur

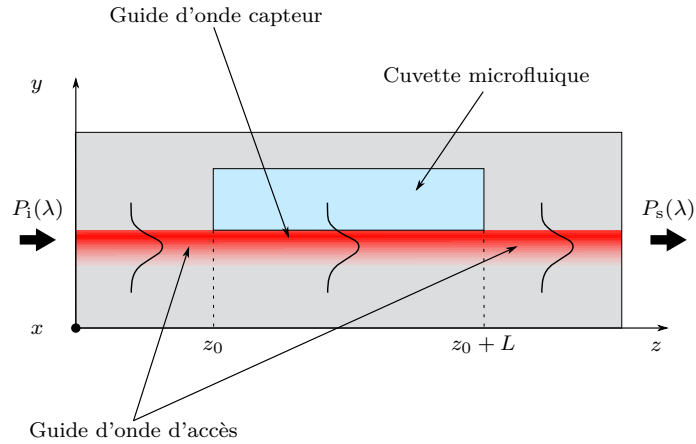


FIGURE 4.2 – Représentation du capteur absorbométrique en coupe longitudinale, constitué d'une cuvette microfluidique et de guides d'ondes encapsulés et évanescent.

la longueur  $L$  de la cuve. À la fin de celle-ci, la puissance transportée est couplée sur un guide d'accès de sortie avant d'être collectée et analysée.

Nous souhaitons réaliser une mesure par absorbométrie de la concentration en plutonium d'une solution. La bande spectrale de fonctionnement du dispositif est donc fixée par les bandes d'absorption de cet actinide. La figure 4.3 présente les spectres d'absorption du plutonium en solution nitrique selon son état de valence. Nous avons choisi la mesure du pic d'absorption particulièrement prononcé du plutonium(VI) à  $\lambda = 831$  nm comme objectif de notre étude. Les guides d'onde optiques que nous allons dimensionner devront donc être monomode de 700 nm à 1000 nm pour permettre de parfaitement décrire cette raie d'absorption.

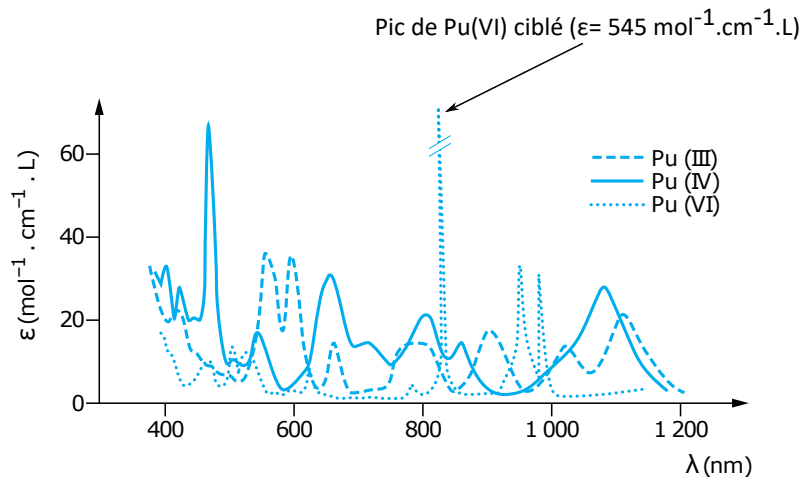


FIGURE 4.3 – Spectres du coefficient d'absorption molaire du plutonium dans une solution d'acide nitrique  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en fonction de son état de valence.

### 4.2.2 Dimensionnement de la fonction optique

Nous devons dimensionner deux types de guides d'onde : le guide d'onde d'accès et le guide capteur. Ces deux structures diffèrent par la nature de leur superstrat. La figure 4.4 représente un exemple de modélisation du profil d'indice d'un guide d'onde après échange (a) utilisé pour calculer les profils des guides d'accès (b) et capteur (c) en tenant compte de l'impact du recuit thermique utilisé lors du report de plaque. Les cartes d'indice simulées sont ensuite utilisées pour calculer les modes guidés des deux sections des guides d'onde, qui sont également représentés en (d) et (e).

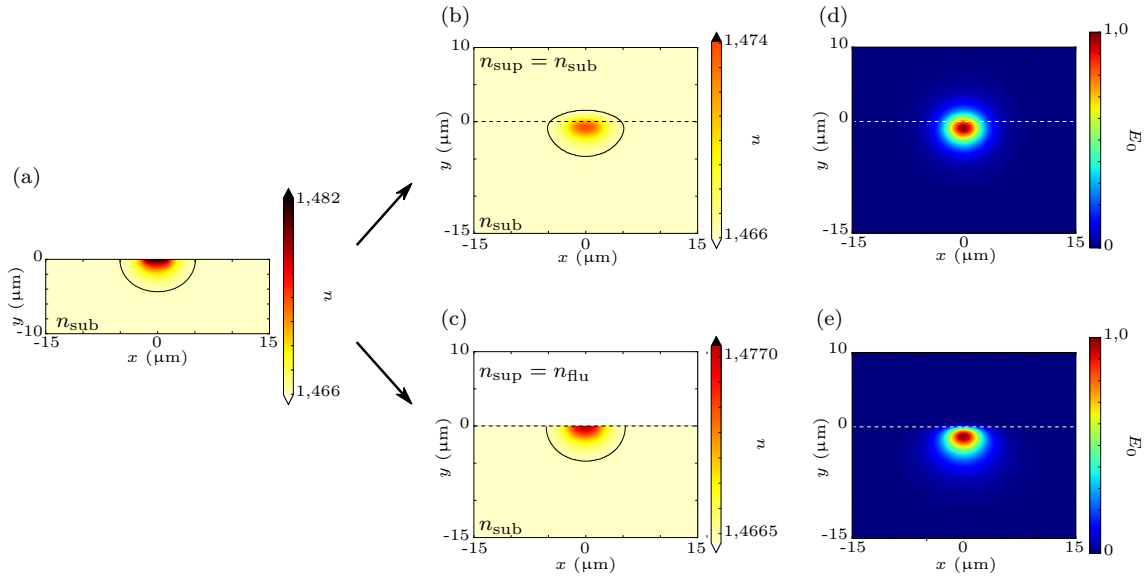


FIGURE 4.4 – Exemple de simulation des profils transverses des indices de réfraction après échange d'ions (a) et recuit thermique pour la section encapsulée (b) et évanescente (c), ainsi que les modes fondamentaux modélisés associés (d) et (e). Le trait plein sur les profils d'indice représente l'iso-contour pour  $n = n_{\text{sub}} + 1\% \Delta n$  et illustre la forme des guides diffusés.

La figure 4.5 schématise la logique de simulation que nous avons suivie afin de déterminer les paramètres technologiques de l'échange d'ions. À partir des paramètres de verre et d'échange d'ions, le profil de guide diffusé est calculé. La propagation dans le guide d'onde est ensuite résolue avec un solveur de mode. Les résultats de simulations sont rebouclés jusqu'à l'obtention des caractéristiques souhaitées.

Dans le but d'effectuer des mesures spectrales, une propagation monomode est recherchée afin d'éviter des phénomènes d'interférences modales et ainsi d'assurer une plus grande stabilité du spectre transmis. Pour mesurer le pic d'absorption du Pu(VI) à  $\lambda = 831$  nm, nous avons choisi une bande spectrale de fonctionnement de la fonction optique commençant à  $\lambda = 700$  nm et finissant à  $\lambda = 1000$  nm. Au-delà des critères de transmission, nous avons étudié le coefficient d'interaction de la structure afin d'estimer les performances du capteur. Nous avons également calculé les pertes optiques du dispositif pour s'assurer de son fonctionnement théorique.

Dans la suite de cette partie, nous présentons donc les résultats de conception de la fonction optique selon trois critères clés :

- propagation monomode entre 700 et 1000 nm,

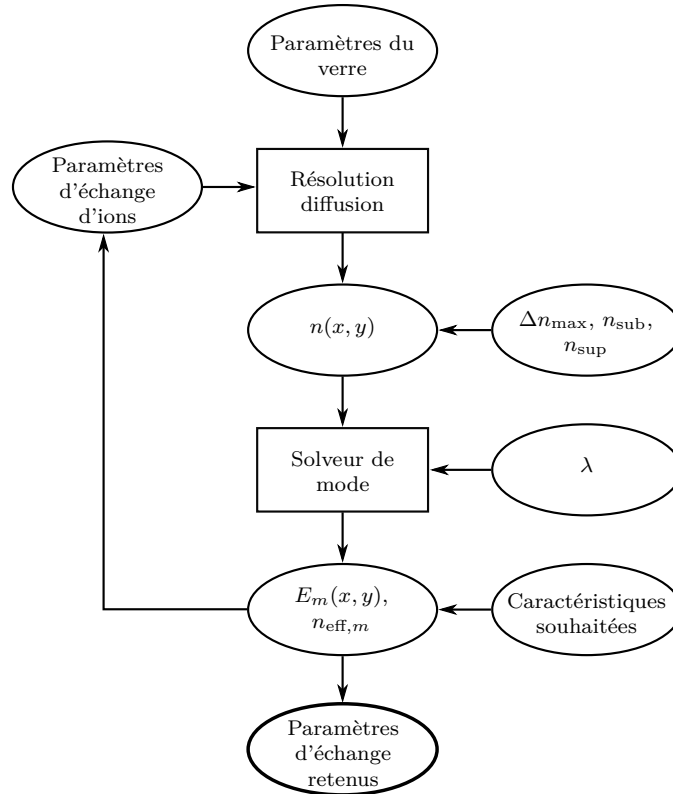


FIGURE 4.5 – Logique de simulation numérique utilisée pour le dimensionnement d’un guide d’onde avec les paramètres et les outils utilisés.

- coefficient d’interaction  $\Gamma$ ,
- efficacité de couplage optique  $\eta_c$  (pertes optiques  $p_c$ ).

#### 4.2.2.1 Bande de transmission spectrale

Nous avons souhaité mettre en place une bande de transmission spectrale de la fonction entre 700 nm et 1000 nm. Pour cela, nous avons étudié la réponse modale des profils de guides d’accès et capteur en fonction de la longueur d’onde et des paramètres technologiques d’échange d’ions. Les indices effectifs des modes guidés ont été simulés de 600 à 1100 nm, par pas de 100 nm. La figure 4.6 représente l’évolution des indices effectifs des modes guidés en fonction de la longueur d’onde et du temps d’échange pour une ouverture de guide donnée de 4  $\mu\text{m}$ . L’indice de réfraction du verre est représenté afin d’illustrer les limites de confinement des modes, selon la condition de guidage (3.41). Nous observons l’augmentation de l’indice effectif et donc l’augmentation du confinement des modes avec l’augmentation du temps d’échange. Ce phénomène s’accompagne par l’apparition de modes guidés d’ordre supérieurs aux faibles longueurs d’ondes. En raison de leur symétrie plus élevée que celle des guides capteurs, les guides d’accès présentent un indice effectif plus élevé. Les modes y sont donc mieux guidés et plus confinés.

Les résultats de l’ensemble de l’étude sont reportés sur la figure 4.7. Conformément à la théorie, nous observons une augmentation du nombre de modes lorsque le cœur du guide d’onde grossit. De plus, nous remarquons qu’il est possible d’utiliser le même cœur pour

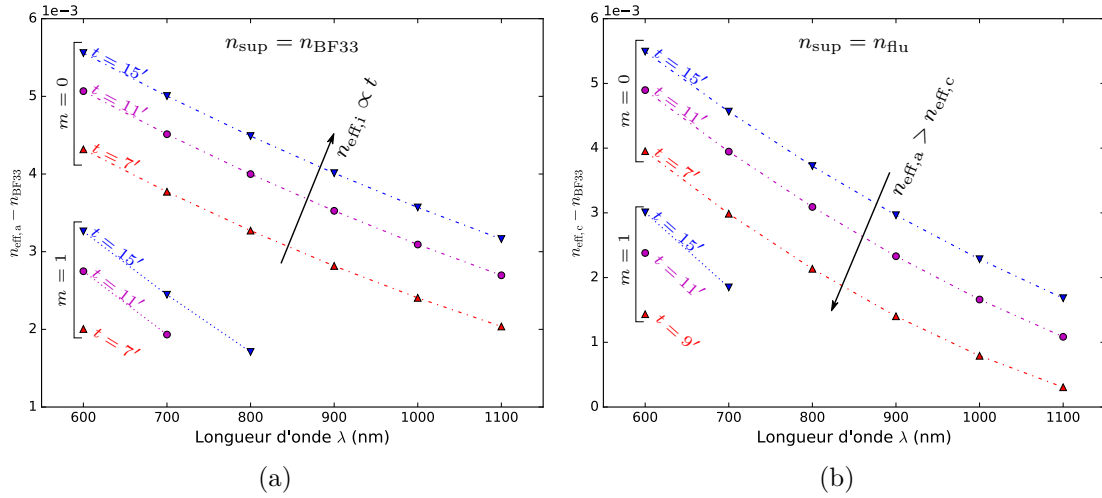


FIGURE 4.6 – Variation de l'indice effectif des modes guidés par rapport à l'indice du verre en fonction de la longueur d'onde pour (a) les guides d'accès et (b) le guide capteur. Les profils de guide utilisés ont été calculés pour un indice de fluide  $n_{\text{flu}} = 1,33$  et un guide diffusé avec une fenêtre de diffusion de  $4 \mu\text{m}$ , un temps d'échange variable de 5 à 15 min et un recuit thermique de 72 h à  $150^\circ\text{C}$ .

les guides d'accès et le guide capteur tout en respectant notre contrainte de propagation monomode. D'après les résultats de la figure 4.7, on remarque qu'il existe plusieurs couples de paramètres fenêtre de diffusion-durée d'échange permettant d'obtenir une propagation monomode de 700 nm à 1000 nm. Les temps d'échange nécessaires à l'obtention de guides monomodes sont compris entre 5 min et 15 min ce qui est compatible avec les installations technologiques dont nous disposons. De même, les fenêtres de diffusion supérieures à  $1 \mu\text{m}$  sont aisément réalisables à l'IMEP-LAHC.

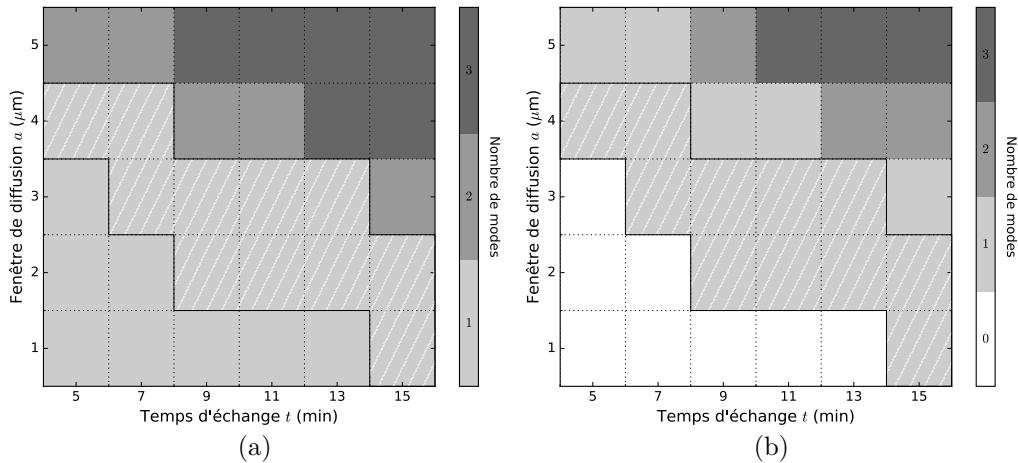


FIGURE 4.7 – Modicité (a) du guide d'accès et (b) du guide capteur sur un intervalle de longueur d'onde considérée de 700 nm à 1000 nm. "0" modes indique qu'aucun des modes de la structure n'est confiné sur l'ensemble de l'intervalle considéré. L'ensemble des couples de paramètres permettant d'obtenir une propagation monomode dans l'ensemble du dispositif représentés en hachures.

#### 4.2.2.2 Coefficient d'interaction

Pour choisir plus précisément les paramètres de réalisation des guides d'onde, nous avons étudié l'interaction du mode évanescent avec le fluide. Pour cela, nous avons calculé les modes du guide capteur avec un superstrat liquide. Le calcul de la distribution des modes nous a alors permis de calculer le coefficient d'interaction  $\Gamma$  :

$$\Gamma = \frac{n_r}{n_{\text{eff},0}} \frac{\int_{\Sigma} |\Psi_0|^2 d\sigma}{\int_{\mathbb{R}^2} |\Psi_0|^2 d\sigma} \quad (4.1)$$

Les calculs de mode ont été réalisés à  $\lambda = 800$  nm pour l'ensemble des paramètres technologiques permettant d'obtenir une propagation monomode. L'évolution du coefficient d'interaction en fonction des paramètres technologiques du guide diffusé sont représentés sur la figure 4.8.

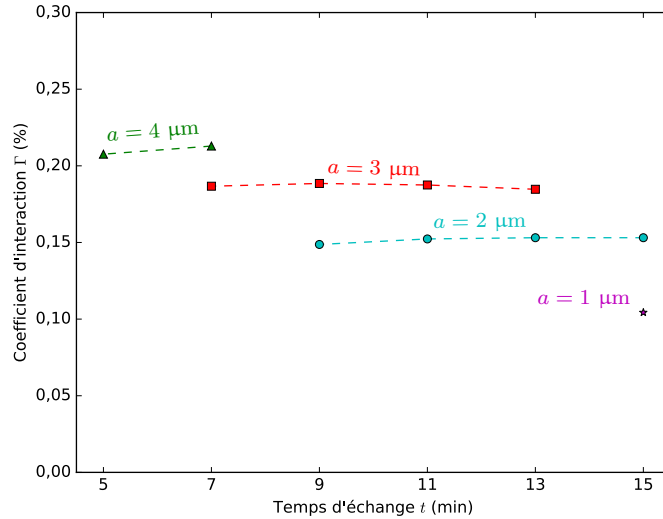


FIGURE 4.8 – Résultats de simulation du coefficient d'interaction  $\Gamma$  à  $\lambda = 800$  nm en fonction des paramètres d'échange de guides monomodes. La durée de l'échange d'ions  $t$  entre 5 et 15 min, l'ouverture du guide  $a$  entre 1 et 4  $\mu\text{m}$  et un indice de fluide de  $n_{\text{flu}} = 1,33$  sont considérés.

Nous remarquons tout d'abord que l'ordre de grandeur du coefficient d'interaction de la structure considérée est limité à une fraction de pourcent tel que  $0,10\% < \Gamma < 0,20\%$ . Cela résulte de l'écart relativement élevé entre l'indice de réfraction du cœur du guide d'onde et celui du superstrat liquide. De ce fait, le champ reste fortement confiné dans le cœur du guide d'onde, comme le montre la figure 4.9. Notons que le pied évanescent du mode dans le superstrat liquide est inférieur à 2  $\mu\text{m}$ . Les résultats montrent une légère augmentation de  $\Gamma$  avec la largeur du guide. Nous observons une faible variation en fonction du temps d'échange, dans l'échelle considérée. Nous remarquons qu'avec une fenêtre de diffusion de 3  $\mu\text{m}$  nous obtenons un coefficient d'interaction relativement constant pour des durées d'échange comprises entre 7 min et 13 min. Nous choisissons donc un temps d'échange de 7 min et une fenêtre diffusion de 3  $\mu\text{m}$  pour réaliser nos guides d'onde. En effet, choisir ce couple de paramètre nous permet de prendre une marge technologique



au cas où les fenêtres de diffusion réalisées seraient plus large que celle dimensionnée. Ce phénomène est susceptible de se produire étant donné que les ouvertures des fenêtres de diffusion sont réalisées par gravure humide.

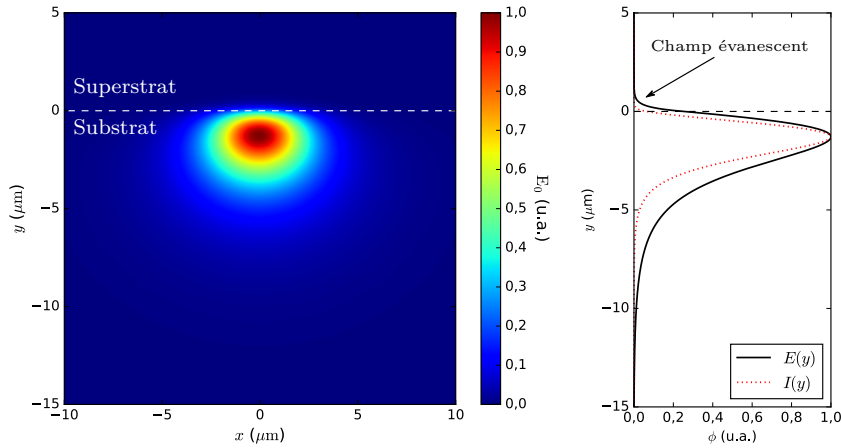


FIGURE 4.9 – Distribution du mode fondamental d'un guide capteur typique mettant en évidence le champ évanescent du champ dans le superstrat liquide.

En outre, nous avons calculé les variations du taux d'interaction en fonction de la longueur d'onde de propagation et de l'indice de réfraction du fluide. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 4.10. Nous observons une faible variation de  $\Gamma$  sur la plage de longueur d'onde de travail considérée. Cependant, la variation de l'indice de réfraction du fluide engendre une variation de l'interaction du mode de propagation relativement importante. Ces variations seront donc à prendre en compte lors de l'utilisation de la puce optofluidique, en particulier les variations de l'indice de réfraction du fluide.

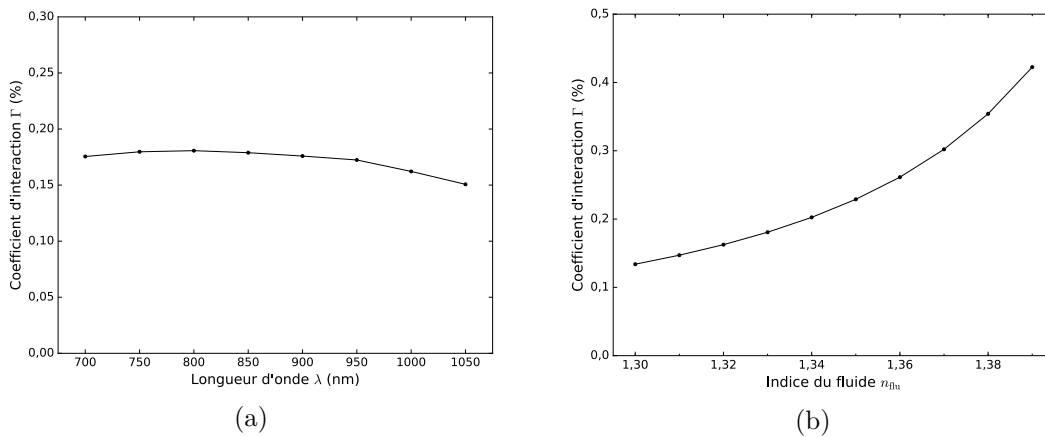


FIGURE 4.10 – Variation du coefficient d'interaction  $\Gamma$  (a) en fonction de la longueur d'onde avec un indice de fluide  $n_{\text{flu}}=1,33$  et (b) de l'indice de réfraction du fluide sondé à  $\lambda=800$  nm. Le mode de référence considéré correspond à un guide d'onde de  $3 \mu\text{m}$  d'ouverture, échangé 7 min, recuit 72 h à  $150^\circ\text{C}$ .

### 4.2.2.3 Pertes optiques aux transitions

Les paramètres des guides d'ondes étant fixés, nous pouvons maintenant évaluer les pertes optiques du capteur afin de vérifier le fonctionnement de celui-ci en terme de dynamique. En considérant des guides à faibles pertes par propagation [31] nous avons focalisé notre étude sur le calcul des pertes causées par les transitions entre les différents types de guides d'onde constituant le capteur. En effet, lorsqu'un mode d'amplitude  $E_1(x, y)$  est couplé sur un mode d'amplitude  $E_2(x, y)$ , l'efficacité de ce transfert est donnée par la relation :

$$\eta = \frac{\left| \iint_{\mathbb{R}^2} E_1 \cdot E_2^* dx dy \right|^2}{\iint_{\mathbb{R}^2} |E_1|^2 dx dy \iint_{\mathbb{R}^2} |E_2|^2 dx dy} \quad (4.2)$$

Les pertes de couplage  $p_c$  sont alors définies à partir de l'efficacité de couplage, de façon suivante :

$$p_c|_{\text{dB}} = -10 \log(\eta) \quad (4.3)$$

Lors de notre étude, nous avons décomposé l'origine des pertes par couplage du dispositif étudié. Comme le montre la figure 4.11, nous avons considéré les pertes d'injection de signal dans le dispositif  $p_{c,f-a}$ , entre les guides d'accès du capteur et les fibres optiques d'une part et les pertes de couplage aux extrémités de la micro-cuvette  $p_{c,a-c}$  entre le guide capteur et ses accès. La totalité des pertes dues aux transitions entre les différents guides d'ondes vaut donc :

$$p_{c,\text{tot}} = 2p_{c,f-a} + 2p_{c,a-c} \quad (4.4)$$

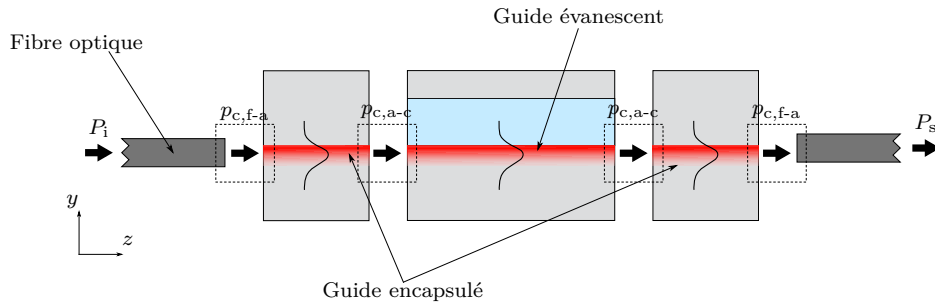


FIGURE 4.11 – Décomposition des sources de pertes par transition de l'absorptiomètre intégré.

En considérant un guide d'onde de  $3 \mu\text{m}$  de fenêtre de diffusion et une fibre optique dont le champ est supposé gaussien de diamètre  $5 \mu\text{m}$  à  $1/e^2$  [105], la figure 4.12 met en évidence la contribution des différentes sources de pertes du dispositif par rapport aux pertes globales à  $\lambda = 800 \text{ nm}$  en fonction du temps d'échange.

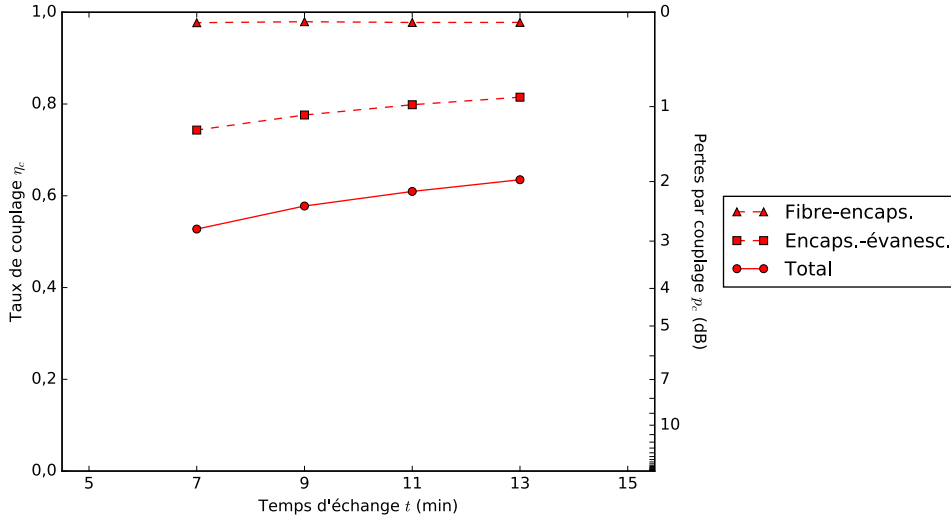


FIGURE 4.12 – Intégrale de recouvrement des modes couplés et estimation des pertes aux transitions du dispositif à  $\lambda = 800$  nm pour un guide d'onde de fenêtre de diffusion  $a = 3 \mu\text{m}$ . Les pertes totales sont calculées à partir des pertes de couplage du champ dans le dispositif et dans le microcanal.

Nous observons un excellent couplage entre la fibre optique considérée et le guide encapsulé avec  $p_{c,f\text{-enc}} \approx 0,1$  dB et très peu de variation avec le temps d'échange du guide ( $\Delta p_{c,f\text{-enc}} < 10^{-2}$  dB). Le recouvrement des champs entre le guide encapsulé et le guide évanescent est moins bon en raison de la différence de superstrat entre les deux guides qui entraîne un décalage entre le positionnement vertical de leur maximum d'amplitude respectif. L'efficacité de couplage des modes aux bords du microcanal augmente de 0,7 à 0,8 pour des temps d'échanges allant de 7 à 13 min. Les pertes par couplage globales varient alors de  $1,8 < p_{c,\text{tot}} < 2,8$  dB. Ces résultats montrent que l'essentiel des pertes par transition du dispositif est dû aux pertes de couplage entre les modes aux extrémités de la micro-cuvette fluïdique.

La figure 4.13 illustre l'ensemble des résultats de calcul des pertes totales en fonction des paramètres technologiques. Nous observons que les pertes diminuent plus le temps d'échange  $t$  et la taille fenêtre de diffusion  $a$  sont élevés. Ce phénomène est dû au fait que plus le cœur du guide d'onde est gros, moins son mode interagit avec son superstrat ce qui tend à lisser les différences entre le guide capteur et les guides d'accès au détriment de l'interaction avec le fluïde. Les pertes de l'ensemble du système varient de  $p_{c,\text{tot}} \approx 4,6$  dB pour des guides d'onde faiblement diffusés ( $[a = 1 \mu\text{m}; t = 9 \text{ min}]$  ou  $[a = 2 \mu\text{m}; t = 5 \text{ min}]$ ) à  $p_{c,\text{tot}} = 2,0$  dB pour le guide d'onde monomode le plus fortement échangé ( $a = 3 \mu\text{m}; t = 13 \text{ min}$ ). En ce qui concerne les paramètres technologiques que nous avons sélectionnés ( $a = 3 \mu\text{m}, t = 7 \text{ min}$ ) les pertes intrinsèques de la structure, dues aux différentes transitions, valent 2,8 dB ce qui est très acceptable pour notre application.

#### 4.2.2.4 Synthèse du dimensionnement

À partir de nos simulations, nous avons déterminé des jeux de paramètres technologiques qui permettent d'obtenir un fonctionnement monomode sur la plage 700 nm-1000 nm en utilisant les mêmes dimensions de cœur pour les guides d'accès et le guide

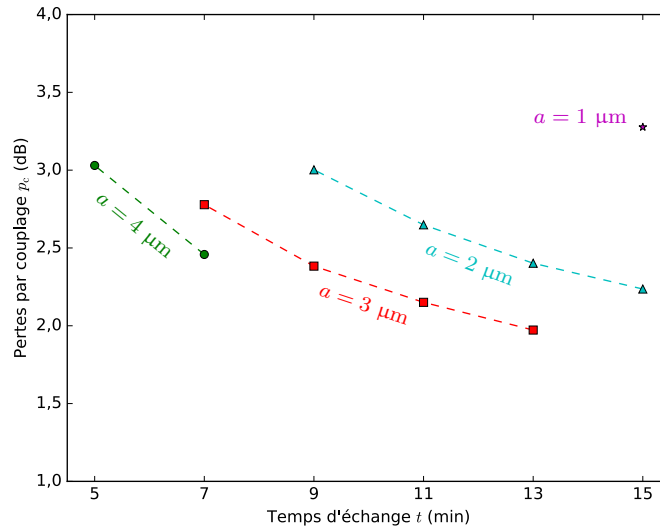


FIGURE 4.13 – Pertes par couplage du dispositif à  $\lambda = 800 \text{ nm}$  pour un guide d'onde monomode en fonction du temps d'échange  $t$  pour une largeur de fenêtre de diffusion  $a$  du guide d'onde capteur allant de 1 à  $4 \mu\text{m}$ .

capteur. En calculant les pertes intrinsèques du dispositif et son coefficient d'interaction, nous avons sélectionné une durée d'échange de 7 min à travers une fenêtre de diffusion de  $3 \mu\text{m}$  de large. En tenant compte de ces paramètres, les pertes dues aux différents couplages ont été calculées à 2,8 dB tandis que le coefficient d'interaction vaut 0,19 %.

### 4.3 Réalisation du composant optofluidique

Le procédé de fabrication du dispositif optofluidique est représenté sur la figure 4.14. Le motif du guide d'onde a été défini par utilisation d'un masque photolithographique comportant des fenêtres de diffusion sur une longueur de 4 cm. Le procédé de lithographie des motifs dans la couche d'alumine a entraîné une surgravure des largeurs d'ouverture de  $0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Comme cette surgravure a été anticipée lors du dimensionnement, la durée d'échange spécifiée de  $t = 7 \text{ min}$  a quand même pu être utilisée pour la réalisation du dispositif. Le temps d'échange appliqué étant relativement court, une étape de thermalisation de la plaquette de 45 min a été effectuée, afin d'amener le substrat et son support à température avant la mise en contact avec le sel fondu. Malgré cette précaution, nous avons observé une variation de la température du bain pendant l'échange pouvant atteindre  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

La fonction microfluidique a été réalisée sur une plaquette de verre différente. La taille physique de la puce finale étant limitée à 4 cm et en considérant une longueur d'encapsulation des guides d'entrée et de sortie du dispositif de 1 cm, nécessaire au filtrage des modes rayonnés lors de l'injection du signal, une longueur de canal de 2 cm a été obtenue. La surface du canal central de la puce a alors été fixée à  $20 \times 8 \text{ mm}^2$ . La gravure du motif a été obtenue en utilisant un masque tri-couches Cr/Au/SPR220 pour la gravure humide. La profondeur du motif a été choisie afin de permettre à l'intégralité du champ évanescent de se propager dans le fluide d'une part et d'autre part, afin d'interfacer la

microfluidique de la puce en évitant l'apparition de bouchons dans les canaux. Pour des raisons de simplicité du procédé d'élaboration de la plaquette, une seule étape de gravure a été utilisée. Pour cela, nous avons choisi de graver un motif comportant le canal central et ses accès durant 25 min à température ambiante, aboutissant à un canal de profondeur  $e = 150 \mu\text{m}$  et une largeur des canaux d'accès de  $l = 400 \mu\text{m}$ .

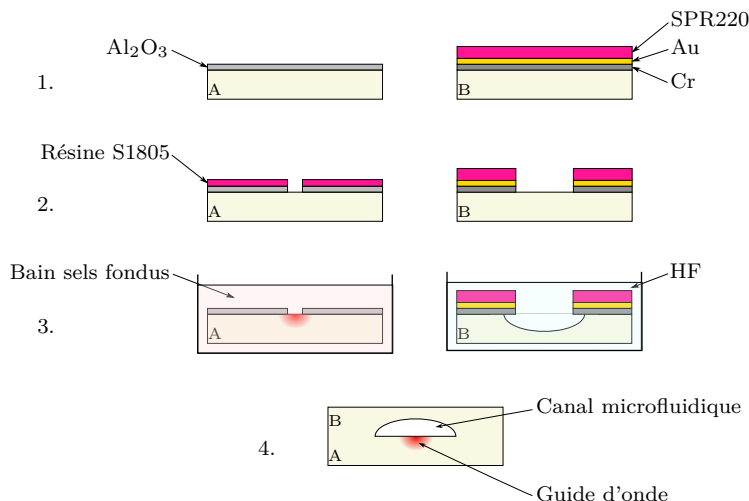


FIGURE 4.14 – Procédé de fabrication des plaquettes optiques et microfluidiques du dispositif optofluidique : 1. déposition de couche masquante 2. lithographie et ouverture des motifs dans le masque 3. échange d'ions et gravure humide 4. Alignement et assemblage du composant.

Une fois les plaquettes optiques et microfluidiques fabriquées, elles ont été assemblées. Pour cela, l'alignement des fonctions optiques et fluidiques a été effectué grâce à des repères d'alignement. Le collage des substrats a été obtenu par adhérence moléculaire en utilisant le procédé optimisé présenté au chapitre 3. L'assemblage effectué, la puce optofluidique a alors été découpée et ses facettes d'injection optique ont été polies. Pour caractériser le comportement optique de l'absorptiomètre il est nécessaire de le remplir de liquide. C'est pourquoi le dispositif a tout de suite été placé dans son support microfluidique tel que l'on peut le voir sur la photographie de la figure 4.15.

## 4.4 Caractérisation de la fonction optique

Le comportement de la fonction optique du capteur a été étudié à l'aide de bancs de caractérisation dédiés. Dans cette partie, nous présentons les mesures que nous avons effectuées concernant le profil d'intensité des modes, la bande passante monomode et les pertes par insertion de l'absorptiomètre. Sauf indication contraire, la caractérisation du guide a été effectuée dans le proche IR à  $\lambda = 780 \text{ nm}$  avec une diode superluminescente Thorlabs *S1FC780*.

### 4.4.1 Mesure du profil d'intensité du mode guidé

Tout d'abord, nous avons cherché à vérifier le fonctionnement de la fonction optique intégrée. Pour cela, une première méthode de caractérisation optique consiste à observer

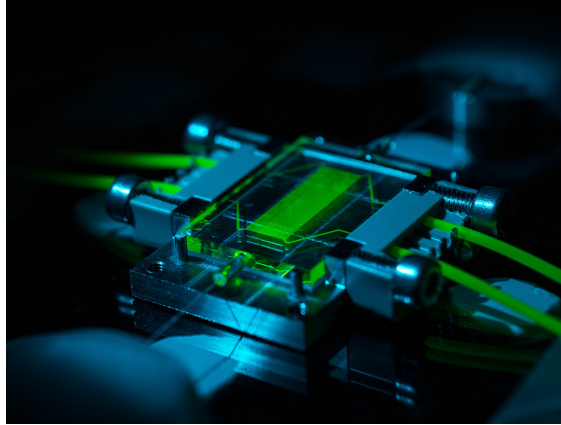


FIGURE 4.15 – Photographie du capteur optofluidique dans son support microfluidique prêt à la caractérisation de sa fonction optique.

l'intensité du mode guidé à la sortie de la puce. Le dispositif a été placé sur le banc de caractérisation représenté sur la figure 4.16.

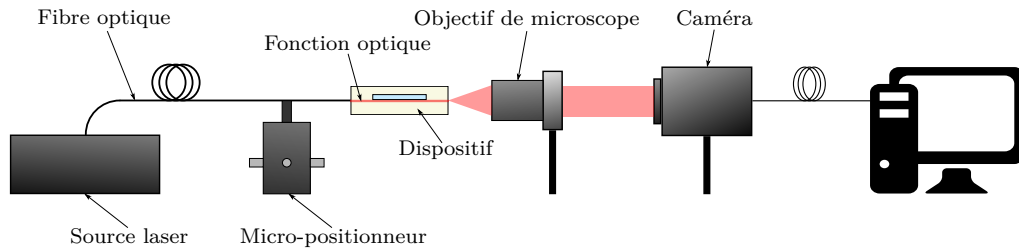


FIGURE 4.16 – Banc de caractérisation utilisé pour la mesure de la distribution modale de puissance.

Une source laser continue émettant à  $\lambda = 780 \text{ nm}$  a été connectée à une fibre optique 780HP monomode à cette longueur d'onde de travail. La fibre d'injection a été montée sur un micro-positionneur tri-axes permettant d'aligner précisément celle-ci avec le guide d'onde. L'image du champ en sortie de guide a ensuite été focalisée sur un détecteur CCD Goodrich *SUI SU320KTSW-1.7RT*) en InGaAs à l'aide d'un objectif de microscope apochromatique Mitutoyo *Plan Apo NIR 50x* adapté à l'analyse dans le proche IR. L'acquisition de l'image permet ainsi d'enregistrer le profil d'intensité du champ en sortie de guide, comme le montre la figure 4.17.

Suite à cette acquisition, nous avons déterminé les dimensions du mode, afin de comparer les résultats de simulation aux résultats expérimentaux. Pour cela, l'échelle spatiale des acquisitions de la caméra a été étalonnée grâce à une jonction Y disponible sur la puce. La mesure du champ en sortie de jonction Y met en évidence les deux pics issus des deux bras de la jonction. L'écart physique entre les modes de sorties étant connu, cette mesure permet d'étalonner les cartes de champs obtenues. Un rapport d'étalonnage de  $104 \pm 3 \text{ nm/pixel}$  a ainsi été déterminé. Afin de comparer les résultats expérimentaux et les résultats de calcul, l'élargissement de  $0,4 \mu\text{m}$  de la fenêtre de diffusion du guide réalisé a été pris en compte lors du calcul numérique du mode.

Les profils d'intensité verticaux et horizontaux des modes ont alors été modélisés par une fonction gaussienne. Étant donné la non-symétrie du profil de guide dans l'axe vertical,

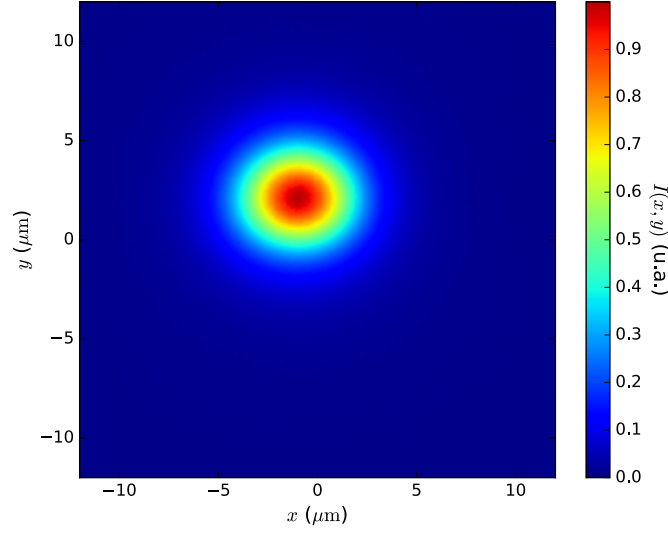


FIGURE 4.17 – Intensité optique mesurée en sortie de la fonction optique du dispositif absorptiométrique à  $\lambda = 780$  nm correspondant au mode fondamental du guide d'onde d'accès réalisé avec une fenêtre de diffusion de  $a = 3,4 \mu\text{m}$  et un temps d'échange de  $t = 7$  min.

la distribution dans l'axe  $y$  a été modélisée par une distribution gaussienne asymétrique, telle que :

$$I(x, y) = I_0 \exp \left[ -\frac{2(x - x_0)^2}{\omega_x^2} - \frac{2(y - y_0)^2}{\omega_{y\pm}^2} \right] \quad (4.5)$$

avec

$$\omega_{y\pm} = \begin{cases} \omega_{y+} & \text{si } y > y_0 \\ \omega_{y-} & \text{si } y < y_0 \end{cases} \quad (4.6)$$

L'approximation de la distribution modale mesurée nous a permis de calculer les caractéristiques de demi-largeur  $\omega(1/e^2)$  des résultats expérimentaux et des simulations. La figure 4.18 représente les coupes horizontales et verticales du champ d'intensité du mode mesuré sur la figure 4.17 ainsi que leur approximation gaussienne.

Les caractéristiques respectives du profil d'intensité du mode mesuré et du mode calculé sont reportées dans le tableau 4.1.

Nous remarquons que les valeurs mesurées sont supérieures à celles que nous avons calculées. D'un point de vue du calcul, cette différence peut être attribuée au modèle de diffusion. Cependant, ce modèle ayant été vérifié pour d'autres plateformes d'échange d'ions, cette différence met en évidence un écart des valeurs de diffusion utilisées. La variation de la taille de mode a été calculée en considérant une variation de  $\pm 10\%$  des valeurs de diffusions  $D_i$  utilisées, comme représenté sur le tableau 4.1. Étant donné que la variation mesurée est très faible, cette mesure montre que les paramètres utilisés ne sont pas parfaitement calibrés. D'un point de vue expérimentale, une légère différence

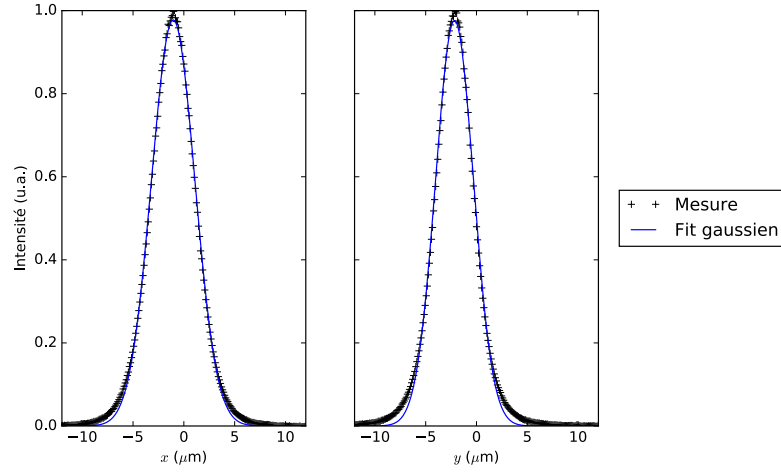


FIGURE 4.18 – Modélisation de la distribution du mode fondamental et extraction des demi-largeurs caractéristiques par approximation gaussienne asymétrique de la distribution modale.

	Mode simulé	Mode expérimental
$2\omega_x$ ( $\mu\text{m}$ )	$5,2\pm 0,1$	$8,5\pm 0,4$
$\omega_{y+}$ ( $\mu\text{m}$ )	$1,9\pm 0,1$	$3,7\pm 0,2$
$\omega_{y-}$ ( $\mu\text{m}$ )	$2,1\pm 0,1$	$3,8\pm 0,2$

TABLEAU 4.1 – Caractéristiques des modes fondamentaux simulés et mesurés expérimentalement en sortie de dispositif à  $\lambda = 780$  nm. Le guide considéré est un guide encapsulé de  $3,4 \mu\text{m}$  d'ouverture, échangé 7 min et recuit 72 h à  $150^\circ\text{C}$ . Les indices  $x$ ,  $y+$  et  $y-$  font respectivement référence aux caractéristiques horizontales, verticales positives et verticales négatives de demi-largeur des distributions de mode. Les incertitudes sur les modes simulés sont estimées en considérant une variation de  $\pm 10\%$  des valeurs de diffusion  $D_i$  utilisées pour le calcul.

peut être attribuée aux variations de température lors de l'échange d'ions. La fonction d'étalement de point de l'objectif utilisé lors de la mesure, qui tend à agrandir l'image mesurée peut également être impliquées.

Néanmoins, en faisant varier l'injection de la lumière dans le guide d'onde, nous avons vérifié qu'un seul mode était guidé et donc que la structure est monomode. Nous pouvons donc vérifier que la structure est fonctionnelle par retour d'expérience. Nous notons que le protocole de simulation mis en place est suffisamment calibré pour dimensionner notre dispositif vis-à-vis des critères fixés dans notre étude. Cependant, pour le dimensionnement de composants avec des critères plus strictes, il peut être utile d'affiner la caractérisation du BF33 pour l'échange d'ions  $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$ .

#### 4.4.2 Mesure des pertes

Une troisième méthode de caractérisation optique utilisée pour caractériser le capteur consiste à déterminer ses pertes optiques, pour s'assurer de pouvoir avoir un signal de sortie suffisant pour la mesure. Nous utilisons le banc illustré sur la figure 4.19.



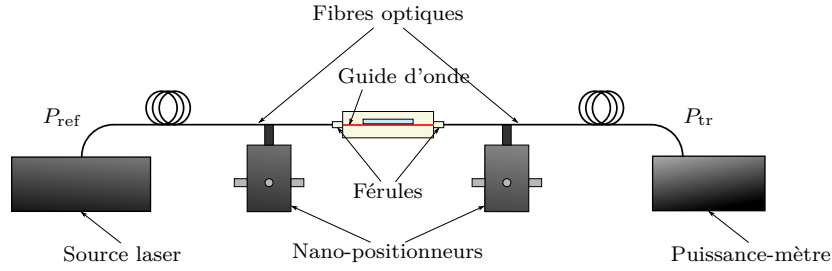


FIGURE 4.19 – Banc de caractérisation utilisé pour la mesure des pertes optiques.

La diode laser émettant à  $\lambda = 780 \text{ nm}$  est utilisée comme source de lumière continue et stable dans le temps ( $\pm 0,1 \text{ dB}/24 \text{ heures}$ ). Le signal de la diode est injecté dans le guide du dispositif à caractériser et collecté en sortie à l'aide de fibres optiques monomodes (Thorlabs 780HP). La puissance optique collectée est mesurée en temps réel à l'aide d'un puissance-mètre (Thorlabs PM200). Ici, le guide d'onde considéré est interfacé optiquement avec des fibres optiques d'entrée et de sortie, afin de mesurer les pertes totales du dispositif utilisé comme capteur. Avant application de la colle UV pour l'interfacage du guide, l'injection entre les fibres et le dispositif est optimisée. Pour cela, les férules comportant les fibres à interfacer sont montées sur des supports piézoélectriques permettant des déplacements de translation avec une précision de  $30 \text{ nm}$  dans trois axes, afin d'optimiser le couplage.

Les pertes par insertion dans le dispositif  $p_{\text{ins}}$  sont déterminées en mesurant la puissance transmise  $P_{\text{tr}}$  en sortie de dispositif, par rapport à la puissance référence  $P_{\text{ref}}$  injectée dans celui-ci. Les pertes par insertion du dispositif sont donc définies comme :

$$p_{\text{ins}}|_{\text{dB}} = P_{\text{ref}}|_{\text{dBm}} - P_{\text{tr}}|_{\text{dBm}} \quad (4.7)$$

La mesure de pertes d'insertion a été répétée sur un ensemble de 5 dispositifs de conception identique. Nous obtenons une mesure moyenne de pertes par insertion de  $p_{\text{ins}} = 12 \pm 2 \text{ dB}$ , statistiquement représentative de la reproductibilité du dispositif.

Les pertes par insertion mesurées sur le dispositif sont supérieures de plus de  $9 \text{ dB}$  aux pertes calculées lors du dimensionnement. Ceci peut s'expliquer par les pertes par propagation. En effet, un guide d'onde n'est jamais parfait. Il présente toujours des inhomogénéités ou de impuretés qui entraînent la diffusion ou l'absorption d'une partie de la lumière guidée. Dans sa thèse de doctorat, A. Schimpf présente des pertes de propagation de l'onde de  $1 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour des guides légèrement enterrés. E. Jardinier a mesuré des pertes de  $7 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour un procédé de réalisation similaire à celui présenté dans notre étude, c'est-à-dire impliquant un report de plaque sur un cœur de guide d'onde situé à la surface. Les guides d'onde, ayant une longueur de  $4 \text{ cm}$ , la contribution des pertes de propagation dans notre dispositif doit donc être comprise entre  $4 \text{ dB}$  et  $28 \text{ dB}$ . Cette dernière valeur n'ayant pas de sens physique dans notre cas, si l'on considère que la totalité des  $12 \text{ dB}$  de pertes par insertion sont dues à des pertes de propagation, celles-ci vaudraient environ  $3 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Si l'on déduit les pertes théoriques de la fonction ( $\approx 3 \text{ dB}$ ), on obtient une valeur de l'ordre de  $2 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Bien que cette valeur puisse paraître élevée lorsque elle est comparée à l'état de l'art des guides d'onde réalisés par échange d'ions, notons que les longueurs d'onde et que les verres utilisés diffèrent. C'est pourquoi les pertes de propagation constatées doivent être comparées à celles mesurées aux mêmes

longueurs d'onde et aux mêmes filières technologiques. Dans ce cas, les  $3 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  de pertes considérées dans le pire cas constituent un progrès par rapport à  $7 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  des travaux précédents.

Finalement, puisque les pertes d'insertion de l'absorptiomètre sont de 12 dB, si la source utilisée a une puissance typique de 1 mW (0 dBm) et que le détecteur du spectromètre a une sensibilité typique de 1 nW (-60 dBm) nous disposons d'une dynamique de 48 dB pour effectuer la mesure. Cette valeur est amplement suffisante pour nos applications de mesure chimique à faible concentration.

#### 4.4.3 Mesure de la transmission spectrale

À partir des résultats de caractérisation optique à 780 nm, nous avons mesuré la longueur d'onde de coupure du mode fondamental afin de vérifier la plage de monomodicité de la fonction optique. Nous avons donc mesuré la transmission spectrale de la puce. Le banc optique utilisé pour cela est illustré sur la figure 4.20.

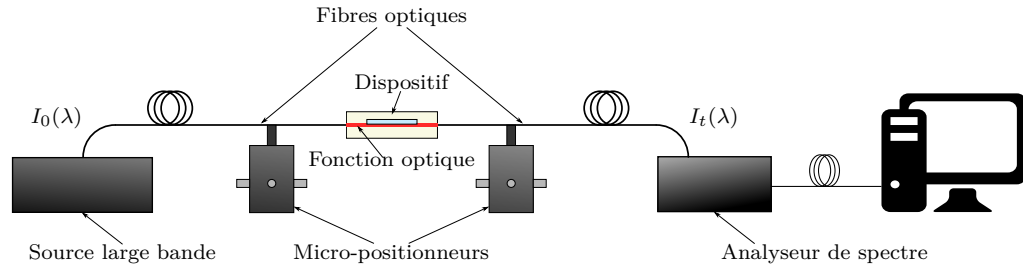


FIGURE 4.20 – Banc de caractérisation utilisé pour la mesure de la transmittance spectrale  $T(\lambda)$ .

Afin d'étudier la transmission du guide d'onde, une source blanche halogène couvrant l'ensemble du spectre visible et proche IR de 400 nm à 2 200 nm a été utilisée. La lumière blanche a été injectée dans le guide d'onde d'entrée du dispositif et collectée en sortie du dispositif avec des fibres optiques. Étant donné que nous nous intéressons uniquement à la longueur de coupure du mode fondamental et non à l'étude de l'apparition des modes d'ordres supérieurs aux courtes longueurs d'onde, des fibres Thorlabs *780HP* monomodes de 780 à 970 nm ont été utilisées. Le spectre transmis par le guide  $I_t(\lambda)$  a été enregistré avec un spectromètre à réseau Ocean Optics *USB2000+*. La transmittance spectrale  $T(\lambda)$  du guide a ensuite été calculée par normalisation du spectre transmis par rapport au spectre d'émission de référence de la source optique  $I_0(\lambda)$ , tel que :

$$T(\lambda) = \frac{I_t}{I_0} \quad (4.8)$$

Comme le montre la figure 4.21, nous observons une longueur d'onde de coupure du mode fondamental entre 925 nm et 975 nm. La concordance de cette mesure avec la mesure de transmission monomode à 780 nm nous permet d'affirmer que la transmission du dispositif est monomode sur une plage spectrale allant de 780 nm à 950 nm. La bande de transmission de la fonction optique est donc adaptée à la mesure du pic d'absorption du plutonium(VI) à  $\lambda = 831 \text{ nm}$ .

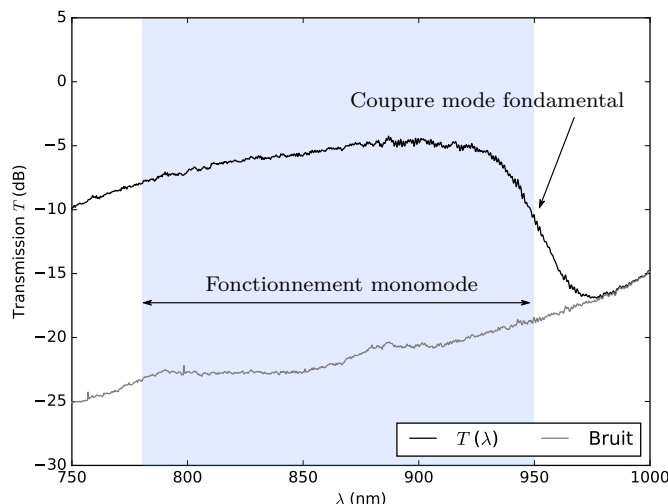


FIGURE 4.21 – Spectre de transmission de la fonction optique du dispositif réalisé.

## 4.5 Nucléarisation de l'absorptiomètre intégré

### 4.5.1 Qualification sur table optique

#### 4.5.1.1 Choix du modèle chimique

Dans un premier temps, avant nucléarisation, nous avons étudié la faisabilité de la mesure sur banc d'essai sans contrainte de manipulation en boîte à gants. Pour cela, la détection du néodyme (Nd) en tant que modèle chimique du plutonium a été choisie. Le néodyme n'est pas radioactif et il présente un pic d'absorption à 794 nm proche de celui du plutonium à 831 nm comme nous pouvons le constater sur la figure 4.22. Ces spectres d'absorption des solutions utilisées ont servi de référence pour la qualification de l'absorptiomètre intégré.

#### 4.5.1.2 Mesure du néodyme dans l'acide nitrique

La figure 4.23 montre l'absorptiomètre entièrement interfacé avec des fibres d'accès collées et des capillaires microfluidiques connectés. La chaîne de détection mise en place est constituée d'une source optique raccordée à l'entrée du capteur et d'un analyseur de spectre raccordé à sa sortie. D'un point de vue fluide, les injections de liquide dans la puce ont été effectuées grâce à l'utilisation de seringues raccordées aux capillaires.

Afin de mesurer le pic d'absorption du néodyme à 794 nm, une source SLED de longueur d'onde centrée autour de 800 nm a été utilisée. Les spectres d'intensité des différentes solutions injectées dans le capteur ont été mesurés grâce à un spectromètre numérique (Princeton instruments *SP2300*) connecté à une caméra CCD (Princeton Instruments *PIXIS 400*). Un ensemble de solutions de néodyme de concentrations variables ont été préparées par dilution d'une solution mère élaborée par dissolution de sels de nitrate de néodyme ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ) dans l'acide nitrique ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). En tenant compte de la saturation du néodyme dans l'acide nitrique lors de la préparation des solutions, des concentrations allant de  $0,25$  à  $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ont été obtenues et mesurées de façon classique avec un spectrophotomètre disponible au CEA-Marcoule. Comme le montre la figure 4.24,

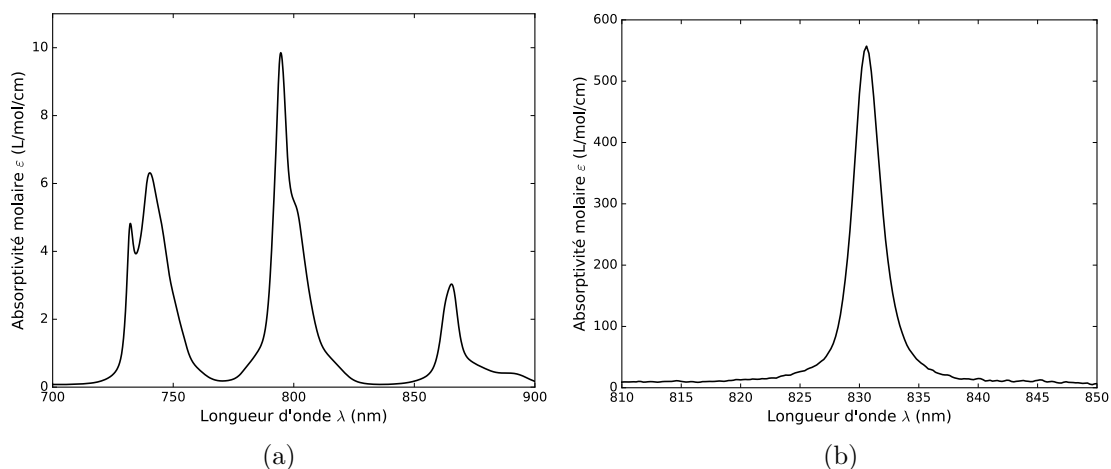


FIGURE 4.22 – Spectres d'absorptivité (a) du Nd et (b) du Pu(VI) en solution nitrique. Le néodyme exhibe des pics d'absorption à 740 nm, 865 nm et le pic ciblé à 794 nm et le Pu(VI) exhibe un pic d'absorption à 831 nm.

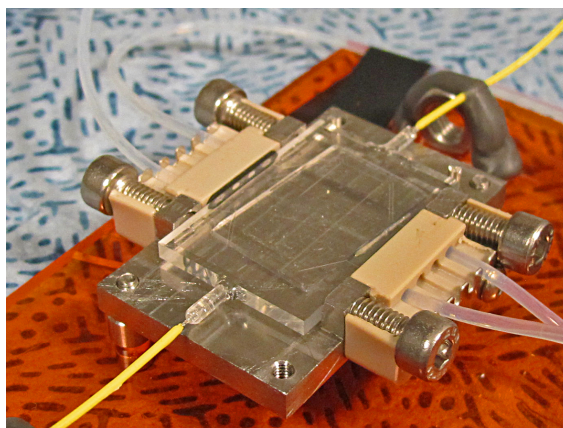


FIGURE 4.23 – Photographie du capteur optofluidique interfacé prêt à l'utilisation.

la mesure d'absorbance et la concentration du néodyme évoluent linéairement, conformément à la loi de Beer-Lambert. Cette mesure a été utilisée pour estimer l'écart-type sur la concentration des solutions à  $\sigma([\text{Nd}]) = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Avec l'absorptiomètre intégré, des cycles de rinçage/remplissage ont été enchaînés pour les différentes solutions afin de mesurer leur absorbance. La figure 4.25 illustre le principe des cycles de remplissage/rinçage mis en place pour la mesure successive d'un spectre de référence et d'une solution concentrée en Nd permettant de calculer l'absorbance d'une solution de concentration donnée.

Les spectres bruts du capteur ont été mesurés à la sortie du dispositif. L'amplitude des spectres étant sujet à des variations rapides dans le temps en raison de variations de la puissance émise par la SLED, les spectres bruts ont été normalisés en amplitude. Pour cela, l'amplitude normalisée  $I_{\text{norm}}(\lambda)$  est calculée selon la relation :

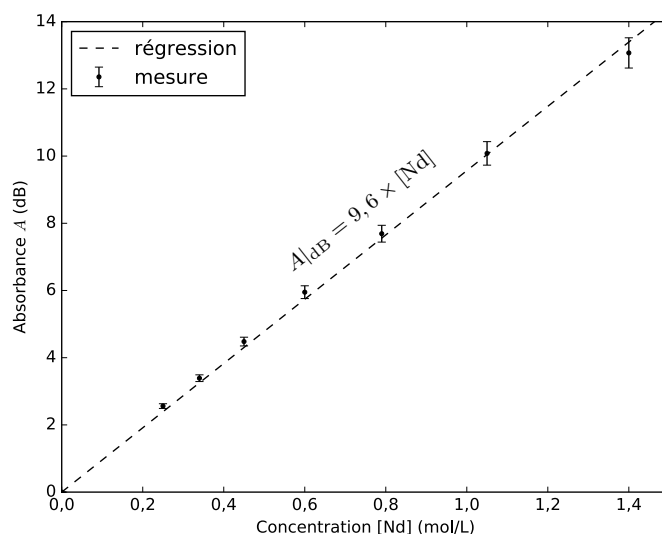
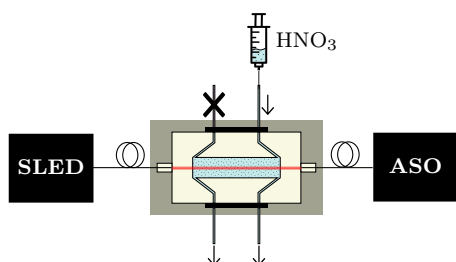


FIGURE 4.24 – Mesure d'absorbance du néodyme en fonction de la concentration de néodyme dans la solution d'acide nitrique avec un spectromètre Shimadzu et une cuve échantillon de 1 mm de parcours optique.

#### Rinçage et mesure référence



#### Mesure solution concentrée

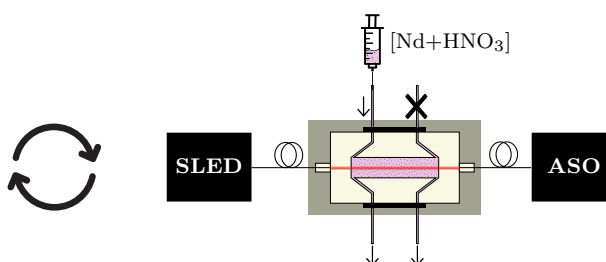


FIGURE 4.25 – Principe de la mesure de d'absorbance par le capteur. Des cycles d'injection d'acide nitrique pour le rinçage et la mesure de référence et d'injection de néodyme concentré dans l'acide nitrique sont enchaînés pour mesurer la réponse spectrale du capteur et calculer le spectre d'absorbance de la solution sondée.

$$I_{\text{norm}}(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda} \quad (4.9)$$

avec  $\lambda = [\lambda_1; \lambda_2]$  la plage de longueur d'onde considérée pour la normalisation. Pour que cette normalisation soit valable quelle que soient les concentrations en Nd des solutions mesurées la plage de longueur d'onde de normalisation a été définie au minimum d'absorption du Nd, tel que  $\lambda_1 = 830$  nm et  $\lambda_2 = 850$  nm. L'écart entre  $\lambda_1$   $\lambda_2$  est faible car nous sommes limités par les raies d'absorption à 740 nm et 865 nm qui encadrent la transition que nous mesurons. L'absorbance a alors été calculée à partir des spectres normalisés selon la relation :

$$A|_{\text{dB}} = -10 \log_{10} \frac{I_{\text{Nd+HNO3,norm}}}{I_{\text{HNO3,norm}}} \quad (4.10)$$

Il existe une source d'erreur associée au protocole de normalisation des spectres, du fait de la faible densité spectrale de puissance de la source optique sur la plage de longueur d'onde utilisée. Cette source d'erreur est prise en compte dans l'estimation des incertitudes de façon à ce qu'elles soient représentatives de la variation temporelle de la source optique. Pour cela, la mesure d'un spectre donné a été moyennée sur un ensemble de 10 acquisitions consécutives, afin d'estimer la variation du spectre dans le temps. L'écart-type des spectres d'intensité a ensuite été utilisé pour calculer les incertitudes sur le spectre d'absorbance.

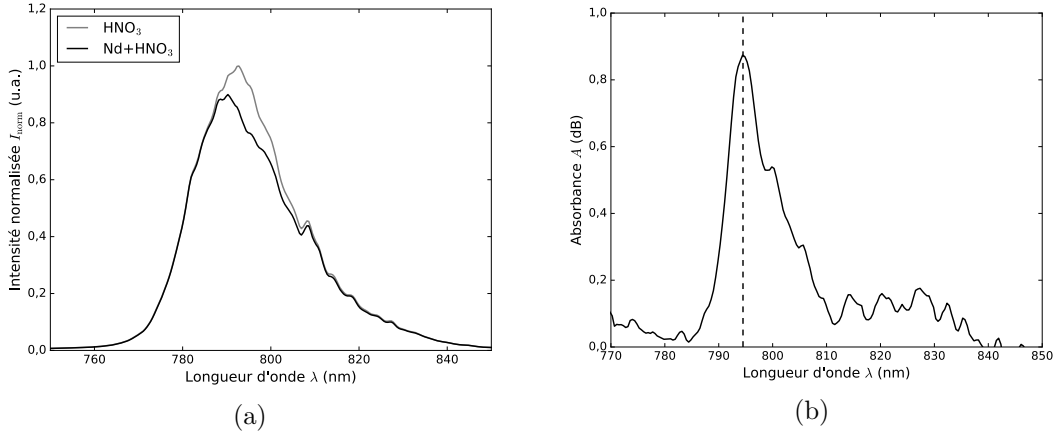


FIGURE 4.26 – (a) Spectres d'intensité transmis normalisés et (b) spectre d'absorbance montrant le pic d'absorption mesurés avec le capteur pour la solution de référence d'acide nitrique et une solution de Nd dans l'acide nitrique pour  $[\text{Nd}] = 1,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La figure 4.26 montre les spectres d'intensité normalisés et du spectre d'absorption calculé pour une solution analyte dont la concentration est  $[\text{Nd}] = 1,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La partie (a) montre un exemple des spectres mesurés et normalisés pour des solutions d'acide nitrique pure et contenant du Nd. L'absorption causée par cet élément est mise en évidence sur la partie (b) de la figure où l'absorbance est tracée. On observe clairement le pic d'absorption caractéristique du Nd dont le maximum est centré à 794 nm. Quelques exemples de mesure du pic d'absorption en fonction de la concentration de Nd sont reportés sur la figure 4.27. Nous observons l'augmentation du pic d'absorption avec la concentration en Nd. À partir de la mesure du maximum d'absorption de l'ensemble des spectres mesurés en fonction de la concentration de Nd, une courbe d'étalonnage du capteur pour la mesure du Nd a été déterminée et est présentée sur la figure 4.28.

Les mesures montrent que la variation de l'absorbance du Nd à 794 nm mesurée par le capteur n'est pas linéaire par rapport à la concentration, contrairement à la mesure de spectrométrie classique. D'après les calculs théoriques du chapitre 2, nous pensons que cela peut être dû à une variation de l'indice de réfraction de la solution en fonction de la concentration en Nd. Pour vérifier cette hypothèse, l'indice de réfraction des différentes solutions a été mesuré au CEA-Marcoule à l'aide d'un réfractomètre. Les résultats de la figure 4.29 montrent effectivement que l'indice de réfraction de la solution considérée dépend linéairement de la concentration selon une loi  $n_{\text{flu}} = 0,0392 \times [\text{Nd}] + 1,3409$ .

Les résultats de la courbe d'étalonnage ont été comparés avec une courbe théorique. Nous remarquons que si qualitativement la croissance quadratique de l'absorbance est bien décrite, le modèle calculé et la mesure ne concordent plus aux concentrations élevées. Ce

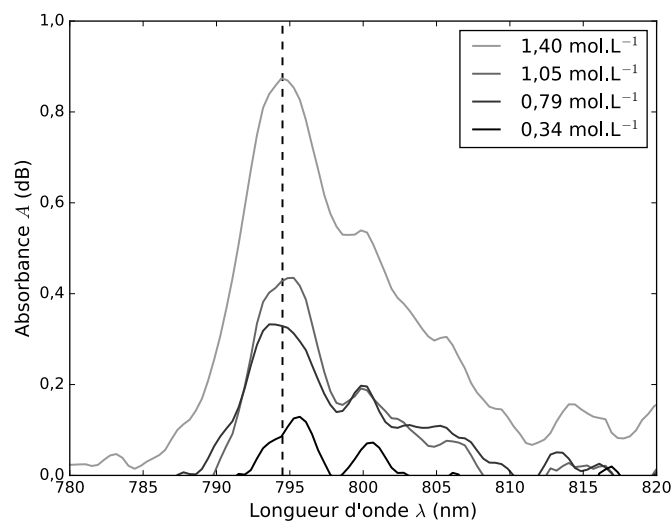


FIGURE 4.27 – Évolution des spectres d'absorption de différentes solutions de néodyme.

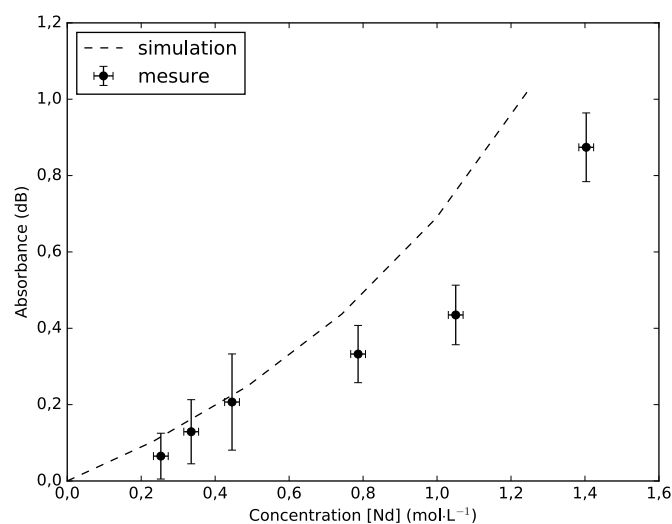


FIGURE 4.28 – Courbe d'étalonnage du capteur pour la mesure du Nd : évolution de l'absorbance du [Nd] en solution nitrique en fonction de la concentration.

phénomène est logique étant donné que le modèle utilisé est basé sur une hypothèse de perturbation faible.

Malgré les problèmes soulevés par l'interprétation de la courbe d'étalonnage, nous avons réussi à mesurer des concentrations de Nd dilué dans de l'acide nitrique fortement concentré, sans fuite, de façon reproductible et sans dysfonctionnement du capteur. Nous avons donc procédé à sa nucléarisation.

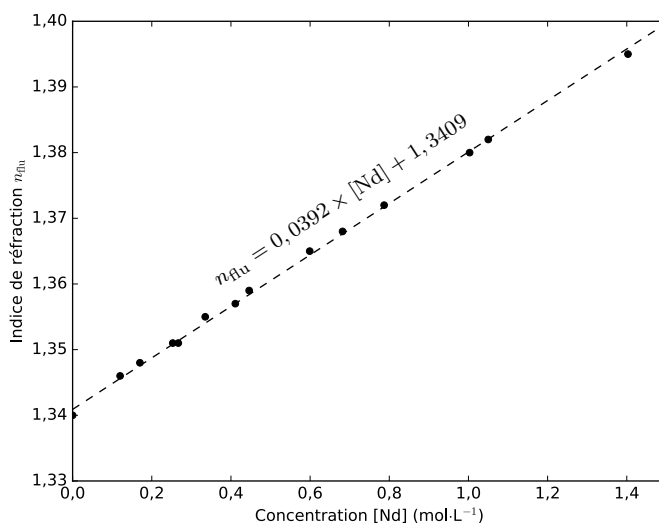


FIGURE 4.29 – Évolution de l'indice de réfraction de la solution de néodyme dans l'acide nitrique en fonction de la concentration de néodyme.

## 4.5.2 Passage en boîte-à-gants

### 4.5.2.1 Présentation de la chaîne de mesure

Ayant vérifié le bon fonctionnement de l'absorptiomètre intégré, nous sommes passé à l'intégration de celui-ci en zone active dans une boîte-à-gants. Ces travaux ont été effectués en collaboration directe avec F. Geoffroy, L. Guillerme et F. Canto au laboratoire Atalante du CEA-Marcoule. La figure 4.30 montre un schéma de la chaîne de mesure mise en place. La puce est placée dans une boîte-à-gants dédiée à la manipulation d'éléments radioactifs. Les fibres optiques raccordées au capteur sont connectées aux instruments optiques utilisés à l'extérieur de la boîte-à-gants grâce à des passe-parois de fibre optique étanches développés spécifiquement pour cette expérience. La figure 4.31 montre deux photographies de l'absorptiomètre installé dans la boîte-à-gants et de la configuration expérimentale avec la boîte-à-gants.

### 4.5.2.2 Mesure du néodyme en zone active

Afin de vérifier que l'implémentation du capteur en zone active n'ait pas altéré son comportement, une solution référence d'acide nitrique et une autre de néodyme concentré sont introduites dans la boîte-à-gants dans le but de reproduire une mesure d'absorbance du néodyme. La source optique SLED a été raccordée en entrée de capteur. Le signal de sortie a été raccordé au spectromètre Princeton équipé de sa caméra CCD. La figure 4.32 montre le spectre d'absorbance de la solution de Nd mesuré en boîte-à-gants.

La mesure illustrée montre le bon fonctionnement du capteur au sein de la boîte-à-gants ainsi que sa résistance à la nocivité des solutions référence d'acide nitrique 1 mol·L<sup>-1</sup>.

## 4.5.3 Mesure du plutonium(VI) dilué dans une solution d'acide nitrique

Le fonctionnement de l'absorptiomètre en zone active ayant été vérifié, la campagne de mesure du Pu(VI) a été initiée. Une source SLED Thorlabs émettant autour de 840 nm



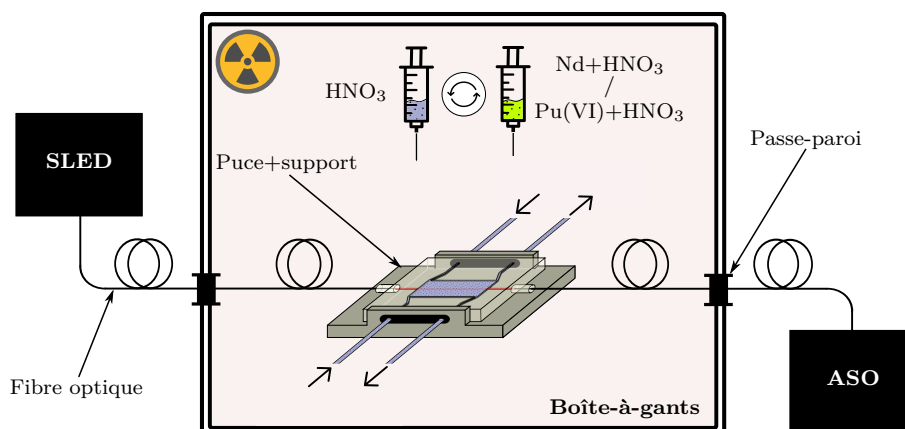


FIGURE 4.30 – Représentation schématique de l'installation expérimentale du capteur dans son support microfluidique installé en zone active connecté à une diode superluminescente (SLED) comme source optique et un analyseur de spectre optique (ASO) à l'extérieur de la boîte-à-gants.

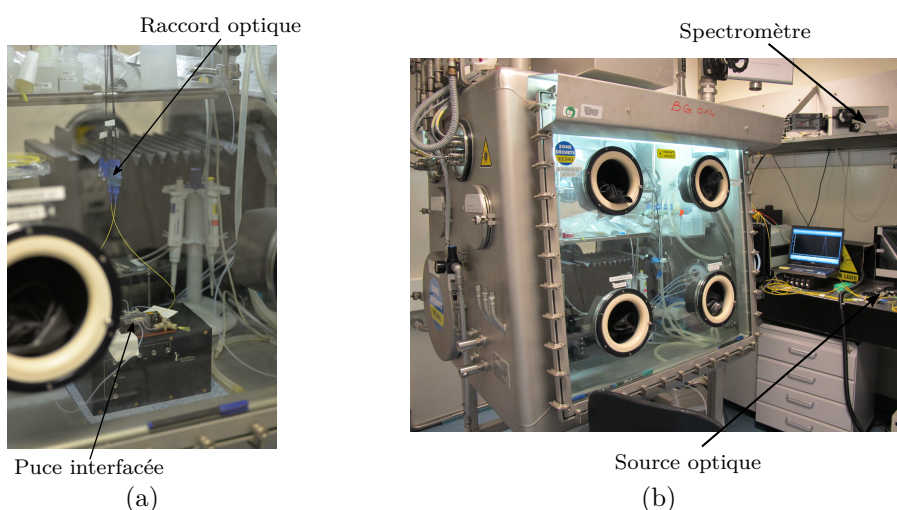


FIGURE 4.31 – Photographies de la configuration expérimentale utilisée pour l'analyse chimique en milieu confiné mettant en évidence (a) le microsysteme interfacé installé en boîte-à-gants et (b) l'installation expérimentale utilisée pour la mesure avec la source optique et l'analyseur de spectre raccordés avec le capteur placé à l'intérieur de la boîte-à-gants.

a été utilisée pour ces mesures. Afin d'adapter la campagne de mesure à la dynamique de la chaîne de mesure, nous considérons le bruit de grenaille comme limite de détection théorique. L'écart type du bruit de grenaille est défini comme  $\sigma = \sqrt{I}$ . En considérant une dynamique de signal optimisée par rapport à la dynamique maximale tel que  $I \approx I_{\max}$  et un intervalle de confiance de  $3\sigma$ , la limite de détection théorique de la chaîne de mesure est estimée à 0,05 dB. En considérant le coefficient d'interaction  $\Gamma = 0,19 \%$  calculé, la longueur du guide capteur  $L = 2,03 \text{ cm}$  et le coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon_{\text{Pu}} = 10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , la limite de détection théorique de la mesure correspond à

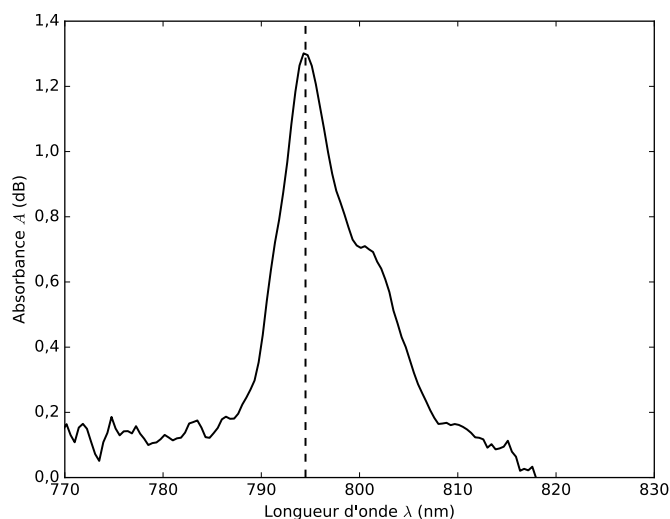


FIGURE 4.32 – Spectre d'absorbance montrant le pic d'absorption du Nd mesuré par manipulation de la puce absorptiométrique et de la solution analyte en zone active confinée en boîte-à-gants.

$$[\text{Pu(VI)}]_{\text{lim}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Des solutions de Pu(VI) en milieu nitrique  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ont été préparées par dilution successive d'une solution mère. Deux lots de solutions avec des concentrations allant de  $0,01$  à  $0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ont été utilisées. Les concentrations des différents échantillons ont préalablement été mesurées grâce à un spectromètre Cary de la marque Agilent. La figure 4.33 montre l'évolution de l'absorbance avec la concentration. La calibration des solutions par le spectromètre commercial a permis de montrer que l'incertitude sur les concentrations de Pu(VI) est négligeable.

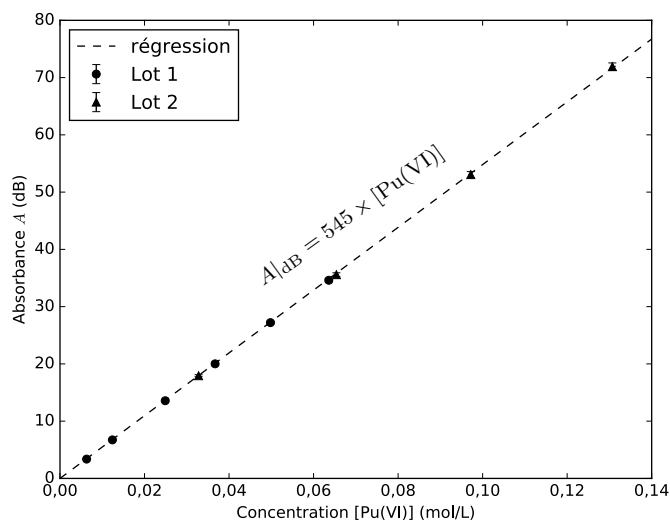


FIGURE 4.33 – Mesure d'absorbance du plutonium(VI) dans une solution d'acide nitrique en fonction de sa concentration avec un spectromètre classique et une cuve échantillon de  $0,1 \text{ mm}$  de parcours optique.

La mesure a été effectuée selon le même protocole utilisé pour la mesure des solutions de Nd. Pour chaque échantillon d'une concentration donnée, la puce est tout d'abord rincée avec la solution de référence d'acide nitrique puis un spectre d'intensité de référence est acquis. La puce est alors injectée avec une solution concentrée de plutonium donnée et le spectre analyte correspondant est enregistré. Les spectres de référence et de l'analyte sont alors normalisés sur une plage de longueur d'onde 840-880 nm. La figure 4.34 montre les spectres normalisés de référence et de l'analyte ainsi que le spectre d'absorption qui en a été déduit, pour une solution de Pu(VI) de concentration  $[\text{Pu(VI)}] = 0,97 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

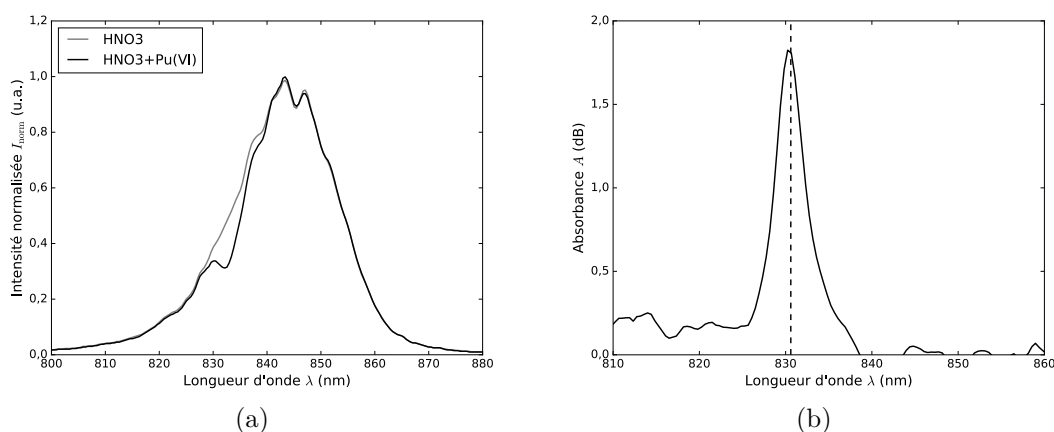


FIGURE 4.34 – Résultats d'analyse d'une solution de  $[\text{Pu(VI)}] = 0,97 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  par le micro-système développé. (a) Spectres d'intensités mesurés en sortie de capteur puis normalisés et (b) spectre d'absorbance correspondant.

Ayant démontré la résistance du capteur à l'ensemble des agressions chimiques et sous rayonnement, l'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration a été initiée. Des cycles de rinçage/remplissage des différentes solutions concentrées ont alors été effectués tout en enregistrant les spectres et l'absorbance des différentes solutions a été calculée. Le contrôle des spectres de référence successifs au remplissage de la puce démontre l'efficacité du processus de rinçage pour le Pu(VI). Deux campagnes de mesures avec le premier puis le second lot de solutions ont été réalisées à un intervalle de 3 semaines. Comme le montre la figure 4.35 les pics d'absorption présentent une augmentation de leur amplitude de 0,5 dB pour une solution de plutonium concentrée  $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , à 2,4 dB pour  $0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

L'ensemble des mesures d'absorbance sont reportées sur la figure 4.36. Une droite de calibration du capteur pour la mesure du Pu(VI) est obtenue ce qui met en avant une corrélation linéaire entre la concentration de l'analyte et l'absorbance à 831 nm. Les solutions manipulées sont des solutions peu concentrées, exhibant une faible variation d'indice ( $\Delta n_{\text{flu}} < 0,04$ ) et donc une faible variation du taux d'interaction  $\Gamma(n)$  du guide d'onde. Dans ces conditions expérimentales, l'évolution linéaire de  $A = f([\text{Pu}])$  correspond donc aux prédictions théoriques. Nous observons cependant un écart de la mesure à faible concentration dû à la limite de détection de la chaîne de détection. La limite de détection expérimentale de la chaîne de mesure a été étudiée par traitement de la variation des spectres lors de la mesure. La limite de détection est estimée à  $A_{\text{lim}} = 0,26 \text{ dB}$ , correspondante à une concentration limite mesurable de  $[\text{Pu(VI)}]_{\text{lim}} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

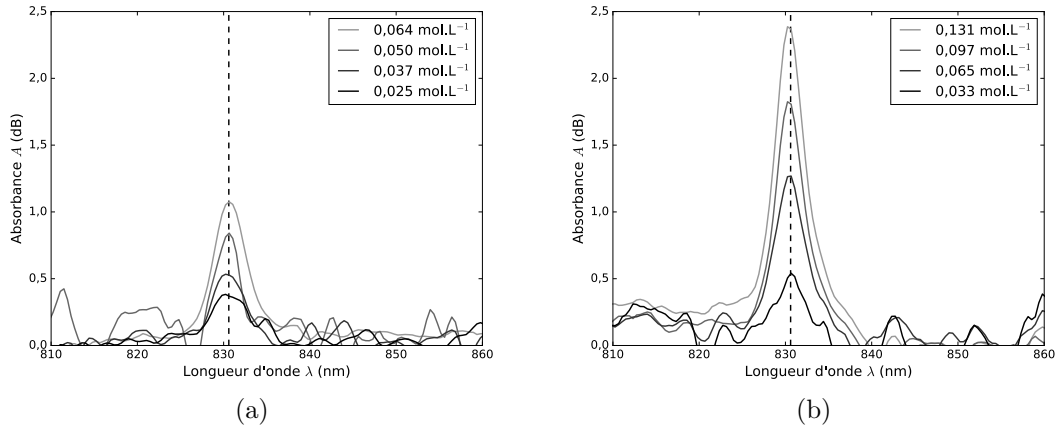


FIGURE 4.35 – Évolution des spectres d'absorbance mesurés en fonction de la concentration des solutions (a) du lot 1 à  $t_0$  et (b) du lot 2 à  $t_0 + 3$  semaines.

ce qui est 5 fois supérieur à la limite de détection théorique estimée. Cette écart est dû principalement à la variation de la puissance de la source optique. Les résultats mettent donc en évidence une limitation du banc de mesure mis en place vis-à-vis de la stabilité de la source optique utilisée. En outre, l'accord de la mesure entre les différents lots de solution démontre la reproductibilité de la mesure dans le temps, ainsi que la résistance du capteur au-delà de plusieurs semaines de manipulation en environnement irradiant.

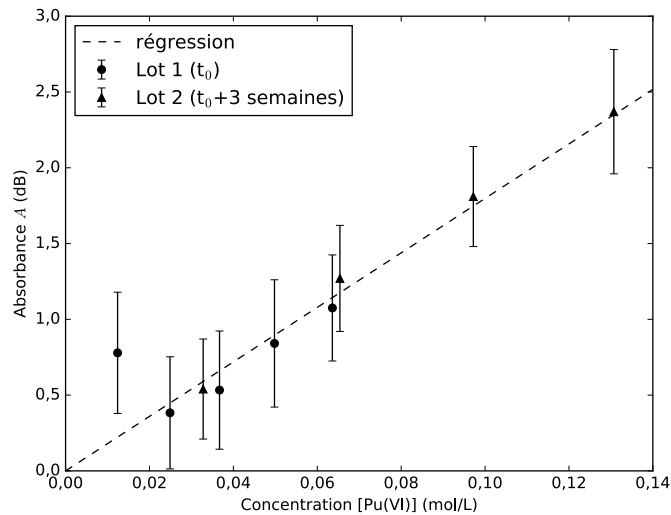


FIGURE 4.36 – Mesure de l'évolution de l'absorbance des solutions en fonction de leur concentration par le micro-système développé. La mesure est reproduite sur deux lots de solutions différentes à 3 semaines d'intervalle. Les barres d'incertitudes sont représentatives de l'écart-type sur la variation du signal de la source optique.

La droite de calibration obtenue nous permet d'extraire une valeur expérimentale du coefficient d'interaction. En considérant  $\varepsilon_{\text{Pu}} = 545 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  le coefficient d'atténuation molaire du Pu(VI) dans une solution d'acide nitrique à 831 nm et la longueur d'interaction  $L = 2,03 \text{ cm}$ , nous obtenons un coefficient d'interaction  $\Gamma = 0,16 \pm 0,01 \%$ .

Cette valeur est comparable à la valeur calculée de  $\Gamma = 0,19 \%$ , et correspond aux valeurs attendues pour une interaction par onde évanescente. Le calcul du coefficient d'interaction a été basé sur la mesure de l'indice de réfraction de la solution d'acide nitrique par un réfractomètre dans le domaine optique visible. Les valeurs d'indice effectifs dans le proche infrarouge sont supposément plus faibles, ce qui peut représenter une contribution à l'écart entre les valeurs calculés et simulées.

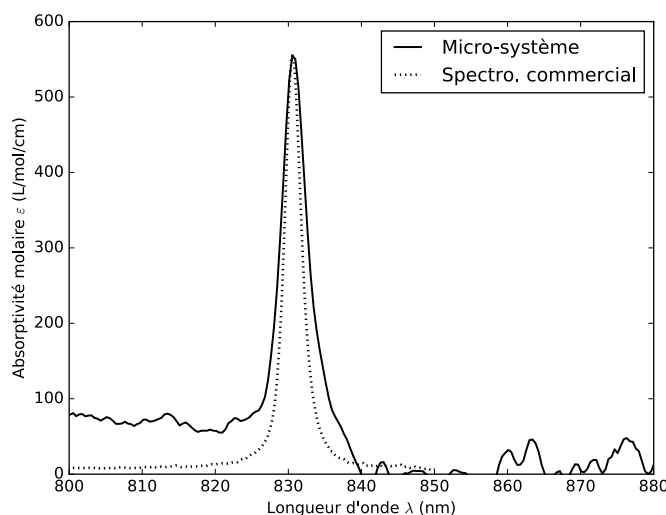


FIGURE 4.37 – Coefficient d'absorption molaire du Pu(VI) mesuré avec le capteur développé ainsi qu'un instrument commercial.

L'extraction du coefficient  $\Gamma$  nous a enfin permis de tracer le spectre d'absorptivité molaire du Pu(VI) à partir des spectres d'absorbance mesurés avec la puce absorptiométrique. La figure 4.37 compare les spectres de  $\varepsilon(\text{Pu(VI)})$  de la même solution de Pu(VI) de concentration  $[\text{Pu(VI)}] = 0,131 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  mesurés par la puce développée et le spectrophotomètre commercial utilisé. La comparaison des spectres met en évidence certaines limites de la chaîne de détection. En prenant la mesure du spectrophotomètre commercial comme référence, nous remarquons un léger écart de l'amplitude et de la largeur des pics ainsi que de la ligne de base. Cette remarque ouvre une première voie de perspective d'optimisation de la chaîne de détection et du traitement statistique des données. Néanmoins, la mesure du pic d'absorption à  $\lambda = 831 \text{ nm}$  permet de valider le bon fonctionnement de la puce absorptiométrique.

Nous pouvons donc considérer que l'objectif de réaliser un absorptiomètre intégré capable de détecter des substances radioactives a été atteint. De plus, le dispositif réalisé présente une résistance importante à l'environnement irradiant et à la manipulation d'acides forts puisque sa dernière utilisation remontant à plusieurs semaines après son installation en boîte-à-gants n'a pas montré de défaillance du système.

## 4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, le dimensionnement, la réalisation et la caractérisation d'un capteur absorptiométrique a été présentée. Le dispositif de 4 cm de long possède un guide capteur de 2 cm permettant l'interaction de la lumière avec le fluide sondé avec un coefficient

d'interaction  $\Gamma = 0,16 \pm 0,01$  %, pour un volume de microcuvette de 21  $\mu\text{L}$ . La chaîne de mesure présente une limite de détection de  $A_{\text{lim}} = 0,26$  dB, correspondant à une limite de détection du plutonium(VI) de  $[\text{Pu(VI)}]_{\text{lim}} = 2 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>. Les performances du système sont à ce stade limitées par la stabilité de la source optique et non par les performances du capteur. Son utilisation dans un environnement irradiant confiné en boîte-à-gants a été effectuée avec succès et des mesures de concentration de plutonium ont pu être reproduites à plusieurs semaines d'intervalle. Les résultats obtenus valident l'objectif principal de notre étude. À partir de l'objectif atteint, les résultats d'expérience ouvrent de nombreuses perspectives que nous discutons dans le chapitre suivant.



## Chapitre 5

# Optimisation du capteur absorptiométrique intégré

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>111</b>
<b>5.2</b>	<b>Pistes d'amélioration du capteur</b>	<b>112</b>
<b>5.3</b>	<b>Amélioration de la fonctionnalité optique du capteur</b>	<b>113</b>
5.3.1	Solutions d'amélioration de la sensibilité du capteur intégré	113
5.3.2	Définition de la problématique	115
<b>5.4</b>	<b>Caractérisation des pertes de la filière optique sur BF33</b>	<b>116</b>
5.4.1	Caractérisation des pertes technologiques de l'échange d'ions sur verre BF33	117
5.4.2	Bilan des pertes du capteur	119
<b>5.5</b>	<b>Propagation dans un guide courbe</b>	<b>119</b>
5.5.1	Origine des pertes théoriques dans un guide courbe	119
5.5.2	Étude des pertes de courbures théoriques	120
5.5.3	Caractérisation des pertes de guides d'ondes courbes	123
<b>5.6</b>	<b>Intégration de guides enroulés</b>	<b>127</b>
5.6.1	Conception du masque	127
5.6.2	Réalisation et caractérisation	128
5.6.3	Perspectives d'optimisation du dispositif	129
<b>5.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>130</b>

---

### 5.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux pistes d'amélioration de l'absorptiomètre intégré. L'optimisation peut se porter aussi bien sur l'aspect microfluidique que sur l'aspect optique. Nous commencerons ce chapitre en présentant brièvement ces différentes pistes d'optimisation du système. Nous ferons alors le choix de nous focaliser sur le développement de la partie optique du capteur intégré. À partir de différentes solutions d'amélioration du capteur, le développement d'un guide enroulé intégré détaillé. Pour cela, une première étape consistera à caractériser les pertes technologiques de la plateforme d'optique intégrée utilisée. Afin de vérifier la faisabilité de guides enroulés avec la filière technologique



utilisée, une étude théorique complétée d'une étude expérimentale des pertes de guides d'onde courbes sera présentée. Finalement, la conception, la réalisation et la caractérisation de guides d'onde enroulés sera détaillée, avant de dresser les perspectives ouvertes par ce travail.

## 5.2 Pistes d'amélioration du capteur

Dans le cadre des travaux de doctorat présentés, nous avons fait la démonstration de l'analyse d'un radioélément par micro-système en environnement confiné. Pour se faire, nous avons considéré un composant optofluidique élémentaire fiable de par la simplicité de son procédé de réalisation. L'optimisation de ce système de mesure peut se poursuivre selon deux axes principaux.

Un premier axe concerne l'amélioration de l'aspect microfluidique de la puce. Le capteur optofluidique utilisé lors des mesures de plutonium présentait un volume de micro-canal de 21  $\mu\text{L}$  présentant une section transversale de 7 mm  $\times$  0,15 mm. Cependant, la profondeur d'interaction du champ évanescent dans le superstrat fluidique a été calculée comme inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , pour une largeur de mode globale inférieur à 10  $\mu\text{m}$ . La réalisation d'un canal microfluidique de section transversale  $\approx 5 \times 20 \mu\text{m}^2$  devrait alors permettre d'optimiser le volume de l'échantillon sondé sans interférer avec la propagation du mode, tout en obtenant une réduction de volume d'un facteur de l'ordre de 25 000 par rapport à une cuve classique. En considérant la longueur de canal disponible de 2 cm l'amélioration du canal devrait permettre d'obtenir une analyse avec volume de microcuvette de 2 nL. Au-delà de l'optimisation du volume sondé, le développement de la microfluidique se porte sur l'élaboration de composants type laboratoire-sur-puce. Cette aspect concerne l'intégration poussée de fonctions de traitement et d'analyse sur le même dispositif et la mise en place de solutions automatisées de contrôle de l'asservissement fluidique de la puce.

Un second axe d'optimisation potentiel concerne la sensibilité de la mesure. En prenant pour référence les mesures de calibration des solutions de plutonium par un spectromètre classique dans le chapitre 4, nous observons une sensibilité telle que  $A|_{\text{dB}} = 545 \times [\text{Pu(VI)}]$ , tandis que le micro-capteur caractérisé présente une sensibilité  $A|_{\text{dB}} = 1,8 \times [\text{Pu(VI)}]$ . La cuve de spectroscopie classique considérée présente donc une sensibilité plus élevée par un facteur 300. Dans la suite de notre étude, nous avons donc fait le choix de nous intéresser aux performances analytiques du dispositif. Le choix de développement de l'aspect optique est d'autant plus pertinent que la filière technologique microfluidique développée dans le chapitre 3 devrait théoriquement permettre d'adapter les aspects microfluidiques autour du développement de l'aspect l'optique. L'augmentation de la sensibilité de la mesure peut s'effectuer par optimisation de la chaîne de détection, c'est-à-dire par la mise en place d'instruments d'asservissement optique adaptés. Comme nous l'avons évoqué dans chapitre 4, cette solution devrait par exemple permettre de réduire l'écart entre la limite de détection théorique  $[\text{Pu(VI)}]_{\text{lim}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et la limite de détection mesurée  $[\text{Pu(VI)}]_{\text{lim}} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Pour cela, la mise en place d'une source optique plus stable et d'un détecteur de spectromètre plus sensible devrait permettre d'optimiser le traitement du signal et d'augmenter la sensibilité du banc de mesure. Bien que ce travail présente une marge d'amélioration importante de la mesure effectuée, la sensibilité d'un

système est toujours plafonnée par la sensibilité de la brique capteur. Nous avons donc entrepris l'amélioration de la sensibilité du capteur lui-même.

### 5.3 Amélioration de la fonctionnalité optique du capteur

En considérant la loi de Beer-Lambert adaptée à l'optique guidée  $A = \Gamma L \epsilon c$ , nous remarquons que l'augmentation de la sensibilité de la mesure pour un élément d'une concentration donnée est régie par le produit du coefficient d'interaction  $\Gamma$  par la longueur d'interaction  $L$ . Afin de comparer les performances optiques du capteur intégré à celles d'un spectromètre classique, nous introduisons le paramètre de longueur d'interaction équivalente  $L_{\text{éq}} = \Gamma \times L$ , qui correspond au parcours optique équivalent entre une propagation libre et une propagation guidée pondérée par le coefficient d'interaction.

Le but est d'obtenir une sensibilité de capteur absorptiométrique optimisé équivalente à celle d'outils disponibles en laboratoire de chimie. Comme référence, nous avons choisi de considérer les performances analytiques d'un spectromètre comportant une cuve absorptiométriques de 1 mm de parcours optique, avec laquelle les mesures d'échantillons de faible volumes sont effectuées. Cette cuve a été choisie puisqu'elle représente une limite de réduction de volume de l'analyse effectuée par des instruments macroscopiques. L'objectif de ce chapitre est donc de concevoir une structure permettant d'obtenir une  $L_{\text{éq}} \approx 1$  mm.

#### 5.3.1 Solutions d'amélioration de la sensibilité du capteur intégré

L'amélioration de la longueur équivalente  $L_{\text{éq}} = \Gamma \times L$  d'un capteur présente donc deux pistes possibles. La première consiste à augmenter le coefficient d'interaction, et la seconde à augmenter la distance d'interaction.

Le coefficient d'interaction d'un mode  $\Psi$  avec un fluide dans une région de l'espace  $\Sigma$  du plan transverse à l'axe de propagation  $z$  a été défini tel que :

$$\Gamma = \frac{n_{\text{flu}} \int_{\Sigma} |\Psi|^2 dx dy}{n_{\text{eff}} \int_{\mathbb{R}^2} |\Psi|^2 dx dy} \quad (5.1)$$

Pour un indice de fluide donné, l'augmentation de  $\Gamma$  requiert plus d'interaction du champ dans le superstrat, ce qui a pour effet de réduire l'indice d'effectif du mode et d'augmenter l'intégrale de recouvrement du champ avec le fluide. Pour cela, une première solution consiste à réaliser des guides segmentés, afin d'obtenir une interaction *semi-libre*, comme le montre la figure 5.1 (a). La réalisation de guides segmentés permet d'obtenir un compromis entre l'augmentation du taux d'interaction et la réduction des pertes par propagation en espace libre. En dépit de ce compromis, cette structure présente d'importantes pertes théoriques et technologiques. En effet, sa réalisation nécessite l'utilisation de techniques de gravure fortement optimisée d'un point de vue du facteur de forme et de la rugosité des canaux. Cette piste n'est donc pas envisageable à court terme.

Une seconde solution consiste alors à optimiser le taux d'interaction dans le plan transverse du guide d'onde. La structure à nanocanal étudiée par E. Jardinier permet par exemple d'augmenter l'interaction du mode avec le fluide par élaboration d'une structure guidante hybride schématisée sur la partie (b) de la figure 5.1 [9, 47]. Cette structure à nanocanal a permis d'obtenir un coefficient d'interaction  $\Gamma = 0,72$  % avec une solution d'acide nitrique identique à celle utilisée dans nos travaux, c'est-à-dire un coefficient

d'interaction environ 5 fois plus élevée que celui du capteur évanescent que nous avons réalisé. En considérant une longueur de microcanal maximale de 2 cm réalisable avec les plaquettes de verre borosilicate utilisées, cette solution permet théoriquement d'obtenir un parcours optique équivalent  $L_{\text{eq}} = 0,14$  mm.

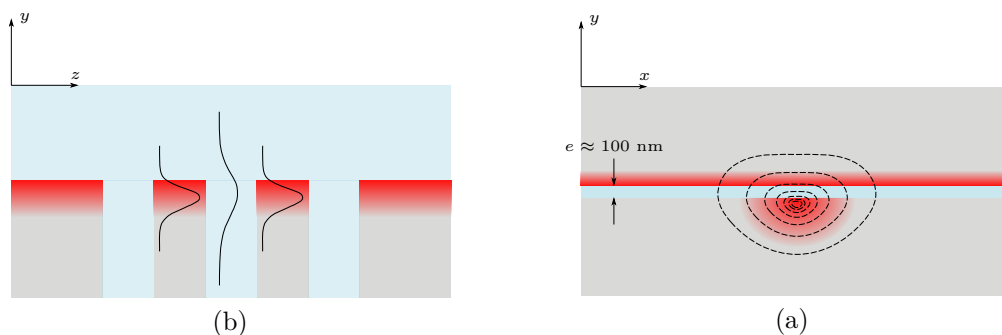


FIGURE 5.1 – Pistes d'augmentation du taux d'interaction d'un guide évanescent par réalisation (a) de guides segmentés et (b) d'un guide hybride.

L'augmentation de la longueur d'interaction sur la puce peut elle aussi être obtenue de différentes manières. La réalisation de structures résonantes permet d'augmenter le parcours optique obtenu dans une cavité optique. Cette solution requiert la conception de structures de miroir/réseau de Bragg [106] ou d'anneaux [107], comme le montre la figure 5.2. Le réseau de Bragg qui est constitué d'une succession de perturbations périodiques de l'indice de réfraction entraîne une réflexion d'un faisceau sonde grâce à des phénomènes d'interférences constructives. De même, la réalisation d'anneaux résonants permet de coupler la lumière d'un guide d'onde d'entrée dans un guide anneau. La lumière se propage alors plusieurs fois à travers la boucle avant de se coupler dans un guide d'onde de sortie. Le parcours optique dans l'anneau entraîne également un phénomène d'interférence du signal. Les phénomènes interférométriques entraînent néanmoins un filtrage du signal autour des longueurs d'onde de résonance caractéristiques des structures. Les structures résonantes filtrent ainsi le signal injecté et ne sont pas compatibles à l'élaboration de structures absorptiométriques pour l'analyse large-bande.

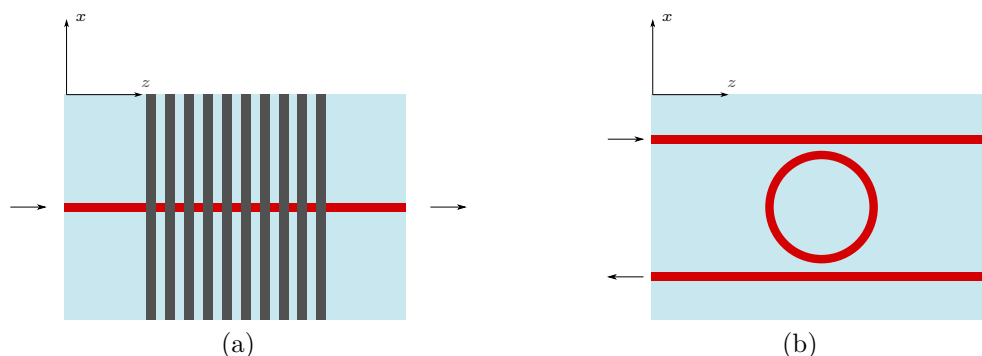


FIGURE 5.2 – Pistes d'augmentation du chemin optique sur une puce par réalisation de cavités résonantes (a) à réseau de Bragg, (b) à anneau.

Une alternative pour augmenter la longueur du guide capteur sur un substrat de dimensions fixe consiste alors à l'enrouler. La réalisation de la fonction à spirale illustrée sur la figure 5.3 permet par exemple d'obtenir des longueurs théoriques très importantes.

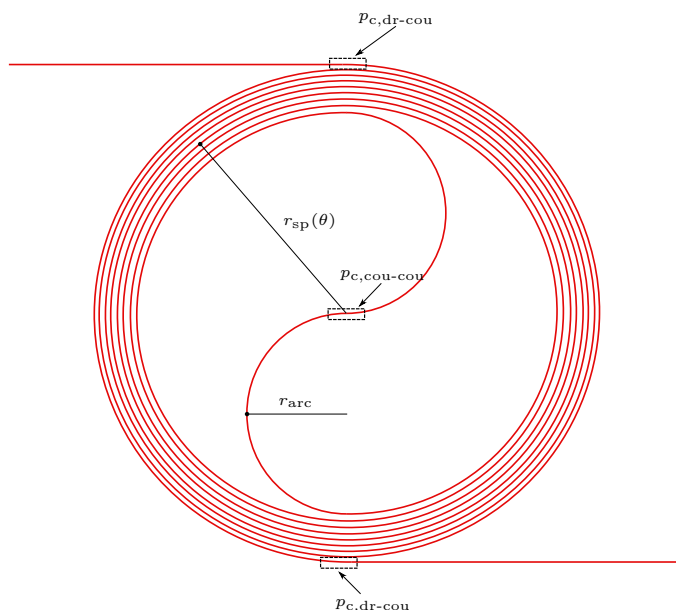


FIGURE 5.3 – Guide d’onde enroulé à double spirale d’Archimède. Le guide d’onde est constitué de deux guides d’accès raccordés à deux spirales inverses de rayon de courbure  $r_{sp}(\theta)$ , elles-mêmes raccordées au centre par deux arcs de cercles de rayon de courbure  $r_{arc}$ .

La réalisation de guides enroulés de plusieurs mètres est rapportée dans la littérature pour les filières d’optique intégrée sur silicium et silice [108–113]. Dans notre cas, l’enroulement du guide capteur sur quelques dizaines de centimètres suffit déjà pour atteindre l’objectif de longueur équivalente du capteur chimique fixé dans ce chapitre, pour des volumes de l’ordre du nanolitre. Du fait de la géométrie du guide spiral, l’augmentation de la longueur du guide à partir d’un guide fonctionnel intégré sur une surface donnée par ajout de spires ne présente pas une contrainte principale en terme d’espace. L’exploration de cette solution représente donc une piste extrêmement intéressante à long terme.

### 5.3.2 Définition de la problématique

Dans la suite de ce chapitre, nous nous attachons donc à la réalisation du motif du guide d’onde enroulé représenté sur la figure 5.3. Nous avons fait le choix de développer une fonction (notamment un masque photolithographique) compatible avec d’autres activités du laboratoire. Afin d’adapter l’utilisation du guide enroulé à d’autres filières de verre et/ou dans d’autres domaines de longueur d’onde de travail, le paramètre de largeur de fenêtre de diffusion  $a = 3 \mu\text{m}$  du guide capteur présenté dans le chapitre 4 a du être réduit. Étant donné que la réduction de la fenêtre de diffusion réduit légèrement le coefficient d’interaction  $\Gamma$  incontournable dans le cas de notre application d’analyse, un compromis a été choisi en retenant une largeur de fenêtre de diffusion  $a = 2 \mu\text{m}$  pour la suite de notre étude. Selon les résultats de calcul présentés dans le paragraphe 4.2.2.1, une durée d’échange  $t = 15 \text{ min}$  a été retenue afin d’adapter la bande spectrale monomode du nouveau guide sur la gamme de longueur d’onde de 700-1000 nm. Sauf indication contraire, nous considérons donc le fonctionnement d’un nouveau capteur dont

le guide d'onde présente une largeur de fenêtre de diffusion  $a = 2 \mu\text{m}$ , une durée d'échange  $t = 15 \text{ min}$  et est recuit 72 h à  $150^\circ\text{C}$ .

L'utilisation d'une structure à guide enroulé est principalement limitée par la dynamique de mesure et donc par les pertes de propagation du guide. De plus, l'enroulement d'un guide entraîne l'introduction de pertes de rayonnement par courbure. La réalisation d'une structure enroulée requiert donc la connaissance précise des pertes par propagation du guide ainsi que la détermination des rayons de courbure minimum que peut tolérer le guide d'onde sans que les pertes deviennent trop élevées.

La conception du motif concerne alors la définition de la taille globale du motif qui est défini par le rayon de courbure des arcs  $r_{\text{arc}}$  au centre de la fonction d'une part et la longueur totale  $L_{\text{tot}}$  du guide d'autre part. Le rayon de courbure minimum ne devra pas être trop réduit afin d'éviter l'apparition de pertes par courbure excessives, tandis que la longueur totale doit être suffisamment faible pour permettre de collecter le signal en sortie même si la structure a des pertes. En considérant un banc de mesure absorptiométrique composé de la diode superluminescente utilisée pour la mesure du plutonium dans le chapitre 4 et du spectromètre Ocean Optics disponible à l'IMEP-LAHC, nous disposons d'une dynamique de 76 dB pour effectuer la mesure. En effet, la diode laser présente une puissance de sortie de 5 mW ( $\approx 7 \text{ dBm}$ ) tandis que la sensibilité du spectromètre est de 0,1 nW ( $-70 \text{ dBm}$ ). Cette valeur nous permet d'envisager la mesure d'une absorbance de plusieurs dizaines de décibels en dépit de pertes optiques importantes également de l'ordre de plusieurs dizaines de décibels. Dans le cadre de cette étude exploratoire, nous considérons que la fonction de guide spirale intégrée sur substrat de verre devrait présenter des pertes inférieures aux 76 dB de dynamique disponibles.

En considérant une surface disponible de  $4 \times 4 \text{ cm}^2$  sur les plaquettes de BF33 utilisées, le fonctionnement du guide spiral requiert la réalisation de guides d'ondes à faibles pertes, avec des arcs de cercle au centre du motif de rayon de courbure inférieur à 1 cm. De plus, en considérant un facteur d'interaction  $\Gamma \approx 0,2 \%$ , l'objectif de longueur équivalente  $L_{\text{éq}} \approx 1 \text{ mm}$  fixé dans ce chapitre nécessite l'enroulement d'un guide de  $L \approx 50 \text{ cm}$ . En retenant une marge sur la dynamique de mesure par rapport aux pertes par couplage théoriques du capteur, la réalisation de cette fonction requiert des pertes par propagation moyenne  $\alpha < 1,4 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  dans l'ensemble du guide.

## 5.4 Caractérisation des pertes de la filière optique sur BF33

Les pertes technologiques de la filière d'optique intégrée utilisée dans cette thèse ont été étudiées afin d'aborder la faisabilité en terme de dynamique d'un guide d'onde de 50 cm sur un capteur optofluidique. Pour cela, nous avons cherché à isoler les différentes contributions aux pertes globales. La figure 5.4 illustre la décomposition des différentes sources de pertes. Cette figure met en évidence les contributions de pertes par propagation  $\alpha_i$  et couplage  $p_{c,i}$  dans les guides d'accès et capteur.

L'expression des pertes d'insertion totales du dispositif absorptiométrique est alors développé tel que :

$$p_{\text{ins}}|_{\text{dB}} = 2p_{c,f-a} + 2p_{c,a-c} + \alpha_a L_a + \alpha_c L_c \quad (5.2)$$

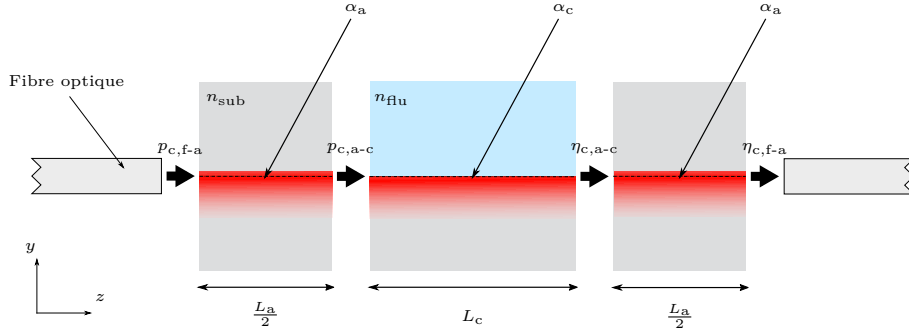


FIGURE 5.4 – Décomposition des sources de pertes optiques du dispositif absorbométrique : pertes par propagation dans le guide capteur (c.) et d'accès (a.) et pertes par couplage.

avec  $p_{c,f-a}$  les pertes par couplage aux bornes du dispositif entre la fibre et les guide d'accès,  $p_{c,a-c}$  les pertes par couplage aux bornes du canal microfluidique, lors de la transition du champ entre le guide d'accès et le guide capteur,  $\alpha_i$  et  $L_i$  le coefficient d'atténuation et la longueur d'interaction des guides d'accès et capteur.

Comme le montre l'équation 5.2, les pertes du dispositif peuvent être séparées en deux catégories. Les pertes par couplage aux transitions sont dues à l'efficacité de couplage du champ entre les différents modes des guides. Les pertes par propagation sont d'origine technologiques et sont dues aux imperfections du guide. Dans notre cas, elles sont principalement dues à la présence d'agrégats d'argent métallique absorbants à la surface générés par réduction des ions argent de surface.

#### 5.4.1 Caractérisation des pertes technologiques de l'échange d'ions sur verre BF33

Nous avons étudié les pertes technologiques des différents guides d'onde constituant l'absorbométrique intégré. Pour cela, le banc de caractérisation des pertes décrit dans le paragraphe 4.4.2 a été utilisé pour mesurer les pertes par insertion de différents dispositifs.

Deux dispositifs comportant des fonctions optiques élémentaires représentatives des guides du capteur ont été réalisés afin de mesurer les pertes par propagation de ces guides ainsi que les pertes par couplage avec une fibre optique. Une première puce comportant uniquement des guides encapsulés a permis d'étudier le comportement des guides d'accès du capteur. Une seconde puce comportant uniquement des guides de surface a permis d'étudier le comportement du guide capteur. Ce dispositif a été recuit 72 h à 150°C afin de reproduire le comportement optique du guide capteur au sein du dispositif co-intégré. Les pertes par couplage entre une fibre optique et un guide de surface ne représente aucune transition au sein du dispositif absorbométrique, cependant, le couplage entre une fibre et un guide encapsulé représente les pertes par couplage aux extrémités du capteur.

L'expression des pertes de ces deux dispositifs comportant des fonctions élémentaires est telle que :

$$p_{\text{ins}}|_{\text{dB}} = 2p_c + \alpha L \quad (5.3)$$

avec  $p_c$  les pertes par couplage à l'entrée et à la sortie du dispositif entre le guide d'onde et la fibre optique,  $\alpha$  le coefficient de pertes par propagation et  $L$  la longueur du dispositif. Selon l'équation (5.3), la mesure des pertes par insertion en fonction de la longueur des guides permet de déterminer les pertes par propagation  $\alpha$  et les pertes par couplage  $p_c$  de chacune des fonctions optiques. Pour cela, des mesures de *cut-back* ont été effectuées. Cette technique consiste à mesurer les pertes par insertion d'un guide en fonction de la longueur de celui-ci, en réduisant graduellement la longueur du dispositif, comme le montre la figure 5.5. Les résultats illustrés représentent des moyennes de valeurs mesurées sur des séries de guides sur chacun des dispositifs.

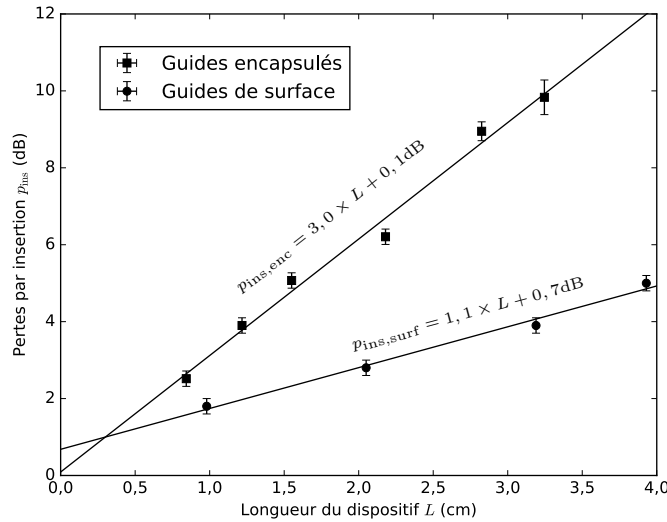


FIGURE 5.5 – Évolution des pertes par insertion  $p_{ins}$  en fonction de la longueur de dispositifs comportant des guides capteur ou des guides d'accès.

Le lissage numérique des résultats selon l'équation (5.3) a permis de déterminer les pertes par propagation dans les deux guides ainsi que les pertes par couplage avec les fibres optiques utilisées. Ces résultats sont reportés dans le tableau 5.1.

	$\alpha$ dB·cm <sup>-1</sup>	$p_c$ (dB)
Guides de surface	$1,06 \pm 0,08$	$0,3 \pm 0,1$
Guides encapsulés	$3,0 \pm 0,3$	$\leq 0,35$

TABLEAU 5.1 – Pertes de propagation de guides d'ondes de surface et encapsulés et pertes par couplage avec une fibre optique monomode.

Nous remarquons que les pertes par propagation dans un guide surfacique sont de l'ordre de  $1 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Les pertes par propagation dans le guide encapsulé sont nettement plus élevées. Ce phénomène est dû au piégeage des particules réactives d'oxygène responsables de la génération d'argent métallique à l'interface de collage. Les pertes de couplage entre la puce et la fibre optique sont en revanche négligeables, conformément aux calculs théoriques effectués.

### 5.4.2 Bilan des pertes du capteur

Un dispositif absorptiométrique complet élaboré avec le même dimensionnement de guide d'onde est caractérisé. Ce dispositif présente des pertes d'insertion  $p_{\text{ins}} = 9,6 \pm 0,4$  dB pour des longueurs de guide d'accès  $L_a = 0,93 \pm 0,02$  cm, de guide capteur  $L_c = 3,13 \pm 0,02$  cm et une longueur totale  $L_{\text{tot}} = 4,06 \pm 0,01$  cm. À partir des pertes globales, les pertes par couplage aux extrémités du microcanal ont été calculées. Le tableau 5.2 présente le bilan des pertes du capteur absorptiométrique.

$p_{\text{ins}}$ (dB)	$\alpha_a L_a$ (dB)	$\alpha_c L_c$ (dB)	$p_{c,f-a}$ (dB)	$p_{c,a-c}$ (dB)
$9,6 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$	$\leq 0,35$	$1,7 \pm 0,6$

TABLEAU 5.2 – Bilan des contributions aux pertes globales de la puce absorptiométrique.

Nous remarquons que les pertes par couplage entre le guide capteur et le guide d'accès sont relativement importantes. Cela est dû à l'asymétrie du guide capteur d'une part et au défaut d'alignement des maximums des modes d'une autre part. L'ensemble de ces résultats montre néanmoins que les pertes par propagation sont les contributions les plus importantes du dispositif assemblé. De plus, les pertes par propagation dans un guide capteur représentent la contribution la plus importante pour la réalisation d'un guide de longueur conséquente ( $\alpha_c L_c \gg \alpha_a L_a \gg p_{c,f-a}, p_{c,a-c}$ ).

Néanmoins, les pertes mesurées sont inférieures au seuil  $\alpha < 1,4$  dB·cm<sup>-1</sup> défini pour la réalisation du guide spirale. Cela tend à confirmer la faisabilité de cette fonction. Les pertes introduites par courbure ne sont cependant pas prise en compte dans ces mesures.

## 5.5 Propagation dans un guide courbe

La conception d'un guide courbe est intrinsèquement liée au taux d'intégration de fonction optique atteignable avec la filière technologique considérée. Le taux d'intégration d'une fonction est proportionnel au pouvoir de confinement d'un guide et donc à la variation d'indice du cœur par rapport au substrat utilisé. Dans cette partie, nous étudions la propagation de la lumière dans des guides d'ondes courbes réalisés par échange d'ions Ag<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> sur verre BF33.

### 5.5.1 Origine des pertes théoriques dans un guide courbe

La propagation d'un champ dans un guide courbe introduit des pertes par rayonnement [114, 115]. La figure 5.6 montre la forme d'un mode se propageant dans un guide présentant un rayon de courbure constant. Cette figure met en évidence le décalage du centre du mode vers l'extérieur du guide courbe ainsi que la déformation de la distribution du mode.

Une portion de l'énergie du mode se propage sous forme de champ évanescent en dehors du guide d'onde. Comme le montre la figure, les fronts d'onde du mode ne sont pas équidistants et leur écart s'accroît avec la distance au centre du rayon de courbure. Par conséquent, plus l'onde est éloignée du centre de la courbure, plus elle doit se propager rapidement pour rester en phase avec le mode guidé. Chaque milieu présente une vitesse de phase dépendant de l'indice de réfraction. Le substrat présente une vitesse de phase



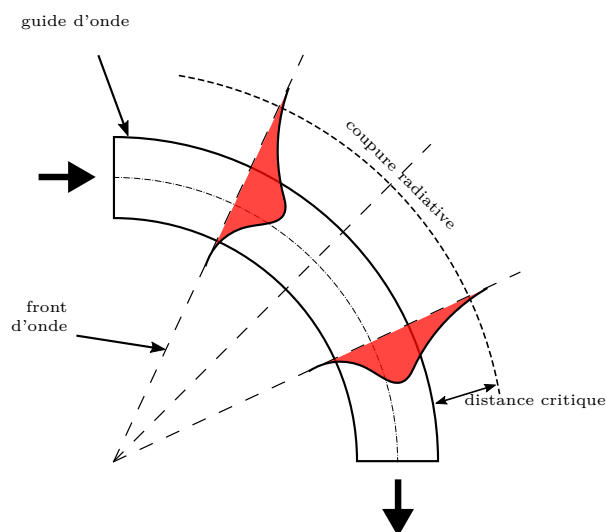


FIGURE 5.6 – Représentation de la propagation d'un mode fondamental dans un guide courbe.

supérieure, étant donné que son indice de réfraction est plus faible. Nous considérons alors une distance critique du champ évanescent par rapport à la position du guide, à laquelle l'onde doit se propager plus rapidement que les caractéristiques du milieu pour rester en phase. Étant donné que cette condition n'est pas physique, le champ évanescent au-delà de cette distance critique se détache du reste de l'onde et est rayonné dans le milieu. Cette distance critique décroît avec le rayon de courbure du guide.

Les pertes par rayonnement sont donc inhérentes à la propagation dans des structures courbées. Étant donné que le champ évanescent évolue en exponentielle décroissante, la quantité d'énergie perdue par rayonnement évolue également exponentiellement avec le rayon de courbure. Le dimensionnement de fonctions avec des rayons de courbure adaptés peut ainsi présenter des pertes minimales.

Au-delà des pertes par propagation, la déformation de la distribution modale dans un guide courbe introduit des pertes par couplage entre les modes de guides de rayons de courbure différents. Comme le montre la figure 5.7, le décalage  $\delta$  du centre du mode et la déformation de celui-ci entraîne un défaut de recouvrement des champs lors de l'introduction d'une rupture dans le rayon de courbure.

La déformation de la distribution du champ et la propagation dans un guide courbe sont donc responsables de pertes optiques intrinsèques. Dans le paragraphe suivant, nous étudions les pertes théoriques afin de vérifier la faisabilité de l'enroulement de guide échangés sur substrat borosilicate.

### 5.5.2 Étude des pertes de courbures théoriques

Le développement de la fibre optique et des circuits optiques intégrés se sont accompagnés de la volonté de comprendre la propagation dans les structures courbées. E. A. J. Marcatili, D. Marcuse et L. Lewin ont ainsi présentés les premiers travaux d'étude et de modélisation de propagation dans des guides courbes diélectriques dans les années 1970 [116–118]. Plusieurs méthodes analytiques ont alors été développées pour la conception de circuits et de fibres optiques. Ces méthodes ont permis d'aborder la physique de la

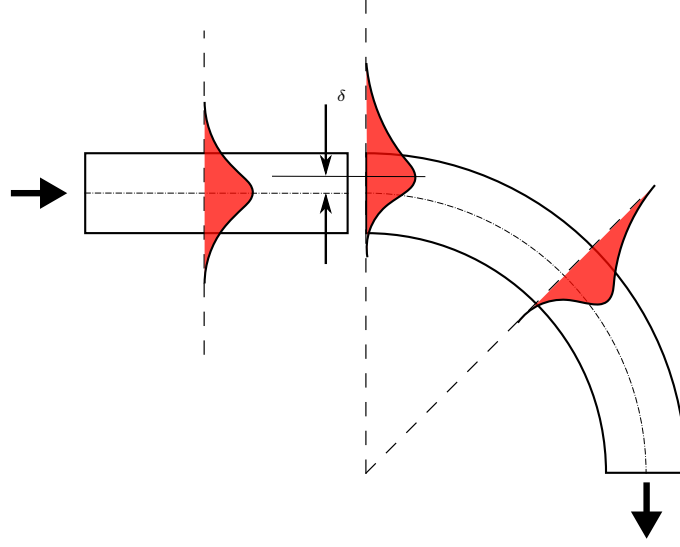


FIGURE 5.7 – Représentation des pertes par couplage des modes de guides d’ondes de rayons de courbure différents.

propagation courbée et d’en étudier les différents paramètres. Elles font néanmoins usage d’approximations fortes pour la résolution dans des structures classiques de fibres optiques et de guides à saut d’indice. La résolution de la propagation dans les guides diffusés par échange d’ions requiert l’utilisation de méthodes numériques plus adaptées.

Afin d’étudier le comportement électromagnétique d’un mode de guide courbe réalisé par échange d’ions, nous utilisons le solveur vectoriel basé sur la méthode AFMM présenté dans le chapitre 2. Comme le montre la figure 5.8, ce logiciel est basé sur une représentation cylindrique du guide d’onde, dont l’origine coïncide avec le centre du rayon de courbure  $r$ . La section transverse du guide d’onde est ainsi définie dans le plan  $(rz)$  et l’axe de propagation est défini selon  $\theta$ . Cette représentation permet ainsi d’étudier la propagation dans des guides d’ondes courbes, ainsi que pour des guides droits en considérant un rayon de courbure  $r \rightarrow \infty$ .

Ce logiciel permet ainsi de calculer les indices effectifs complexes  $n_{\text{eff},m} = n_{r,m} - jn_{\text{im},m}$  et la forme des modes  $E_m(r, z)$  des composantes quasi-TE et quasi-TM des modes des guides courbes en fonction du rayon de courbure  $r$ . La partie imaginaire de l’indice effectif complexe étant responsable de l’atténuation du champ, l’expression des pertes par courbure  $\alpha$  du guide d’onde est définie par l’expression :

$$\alpha_c |_{\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}} = -20 \log \left[ \exp \left( n_{\text{im}} \frac{\omega}{c} \right) \right] = \frac{20}{\ln(10)} \times 2\pi \frac{n_{\text{im}}}{\lambda} \quad (5.4)$$

Une étude de convergence des résultats du solveur selon les différents paramètres de simulation a été effectuée afin d’optimiser le temps de calcul tout en garantissant la précision des résultats. Une fenêtre de calcul de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  est considérée pour l’ensemble des simulations, avec des couches absorbants PML de dimension  $L_{\text{PML},r} = 12 \mu\text{m}$  et  $L_{\text{PML},z} = 6 \mu\text{m}$  ( $L_{\text{PML},i}/2$  de chaque côté de la fenêtre). La figure 5.9 représente la valeur des pertes par courbure d’un guide de référence en fonction du nombre d’harmoniques  $h_r$  et  $h_z$ . On remarque que pour une valeur de  $h_z$  donnée, les valeurs de pertes par courbure

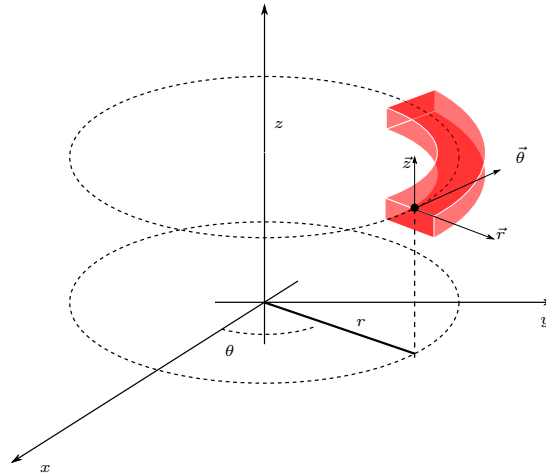


FIGURE 5.8 – Représentation d'un guide canal courbe dans un système de coordonnées cylindriques avec un axe de propagation selon  $\theta$ .

sont indépendantes pour  $h_r > 41$ . Les résultats tendent finalement à converger pour des valeurs  $h_z > 81$ .

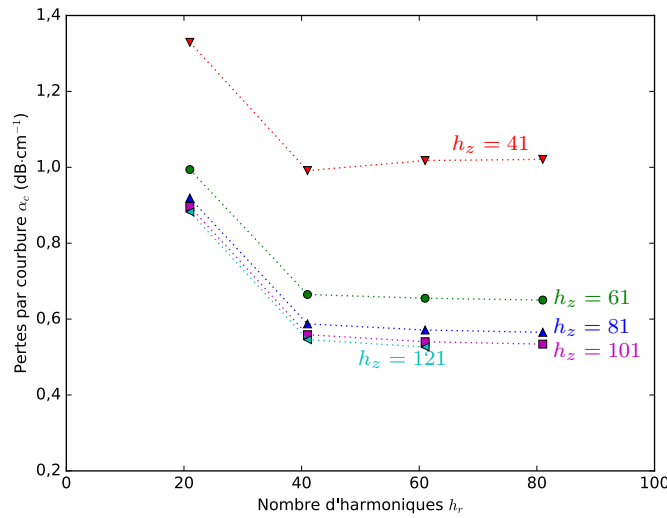


FIGURE 5.9 – Étude de convergence du solveur de mode AFMM : pertes par courbure des modes quasi-TE d'un guide de rayon de courbure  $r = 5$  mm en fonction du nombre d'harmoniques  $h_r$  et  $h_z$  utilisées.

Nous avons donc retenu les paramètres  $h_r = 51$  et  $h_z = 81$  pour l'étude numérique qui suit. La figure 5.10 illustre les pertes des composantes quasi-TE et quasi-TM du mode pour des rayons de courbure allant de 5 à 20 mm, ainsi que les pertes par propagation du guide droit. Le bruit de simulation correspond aux pertes par propagation simulées pour un guide droit, qui sont théoriquement nulles.

Nous observons une décroissance exponentielle des pertes avec le rayon de courbure conformément à la théorie [117]. Les pertes sont négligeables, au-delà de  $r \geq 1,0$  cm, dès lors qu'elles tendent vers le bruit de simulation. On remarque une légère variation des

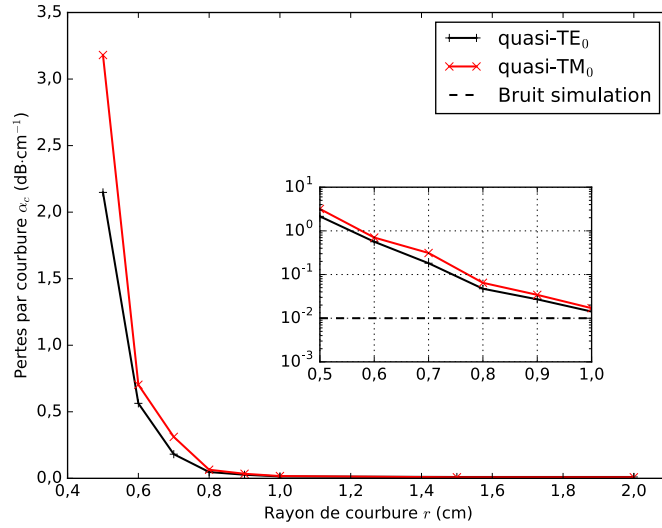


FIGURE 5.10 – Pertes par courbure du mode fondamental d'un guide d'onde diffusé en fonction du rayon de courbure.

perles des modes quasi-TE et quasi-TM, qui représentent respectivement les composantes majoritaires du champ dans les axes  $z$  et  $r$ , respectivement. Étant donné que la courbure est définie dans l'axe  $r$ , il est naturel que le mode quasi-TM soit le plus affecté.

Nous avons vérifié l'impact des pertes par transition entre les différentes sections du guide d'onde spiral. Pour cela, nous considérons les transitions abruptes entre les guides d'ondes droits d'injection dans les spirales d'une part et la transition entre les deux arcs de cercle de sens opposés au centre du motif. La résolution numérique des modes de propagation de guides courbes est utilisée pour estimer les pertes par couplage. L'efficacité de couplage entre les modes est alors calculée. La figure 5.11 montre l'efficacité de couplage des modes des deux transitions critiques étudiées en fonction du rayon de courbure des guides.

Conformément à la théorie, nous remarquons une augmentation des pertes de couplage lors de la diminution du rayon de courbure. Les pertes entre les demis-arcs de cercles au centre du motif sont plus élevées que celles aux bords des spirales. Néanmoins, nous remarquons que l'ensemble des pertes par couplage est faible, malgré des rayons de courbure inférieurs au centimètre ( $p_c < 1$  dB). Cette source de pertes est négligeable dans le bilan des pertes du capteur absorptionométrique devant les pertes par courbure théoriques d'une part, et devant les pertes technologiques.

Nous avons démontré que les pertes du motif de guide spiral introduites par l'enroulement du guide avec des rayons de courbure inférieurs au centimètre ne constitue pas un point bloquant à sa réalisation, d'un point de vue théorique.

### 5.5.3 Caractérisation des pertes de guides d'ondes courbes

Nous étudions à présent les pertes de guides courbes afin de vérifier la faisabilité du motif de double spirale. Pour cela, nous utilisons un masque photolithographique développé par E. Jardinier pour effectuer des tests préliminaires sur de l'enroulement de sa structure de guide à nanocanal. Une partie des motifs de guides courbes utilisés est

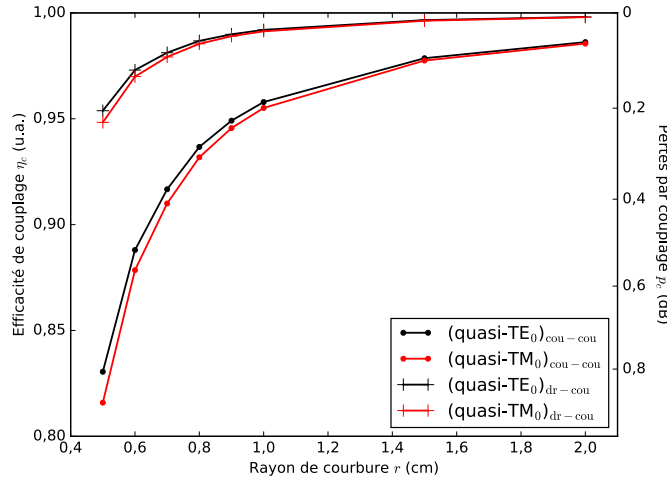


FIGURE 5.11 – Pertes par couplage des transitions abruptes de la spirale en fonction de rayon de courbure : transition entre deux guides courbes dans des sens opposés (cou-cou) et transitions d’injection d’un guide droit dans un guide courbe (dr-cou).

illustrée sur la figure 5.12. Le masque comprend des séries de guides droits et 9 séries de guides dont une partie est courbée avec des rayons de courbure variant de 2 à 10 mm par pas de 1 mm. Chaque série de guide courbé présente 3 guides d’ondes dont la longueur de la partie courbée correspond à 1, 2 ou 3 cm. Ce masque permet ainsi d’étudier les pertes introduites par la partie courbée des guides.

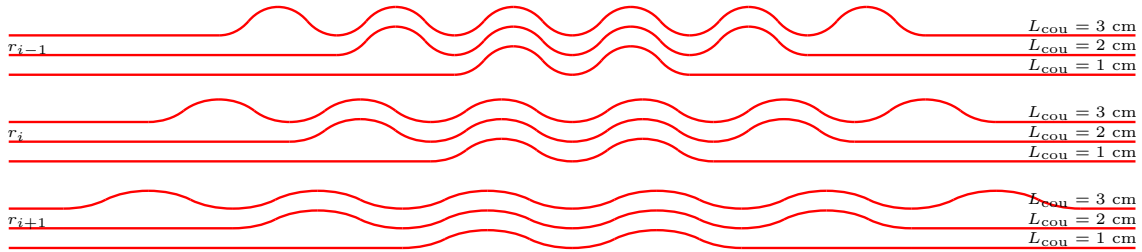


FIGURE 5.12 – Représentation de trois séries de guides courbes du masque de photolithographie utilisé. Le rayon de courbure  $r_i$  des séries varie de 2 à 10 mm par pas de 1 mm et les longueurs courbure sont fixe d’une série à une autre ( $L_{\text{cou}} = [1; 2; 3]$  cm).

À partir de ce masque, nous fabriquons un dispositif co-intégré, encapsulé par un canal microfluidique de  $31,3 \pm 0,2$  mm de long, afin de recouvrir l’ensemble des parties courbées des guides. La figure 5.13 représente la décomposition des sources de perte d’un motif du dispositif comportant  $i = 2$  courbures. Nous observons ainsi des pertes totales dues à la propagation du champ dans les guides d’accès (a.), les guides droits (dr.) et les guides courbés (cou.) de la fonction optique. Les pertes par couplage des modes aux transitions de ces guides s’ajoutent aux pertes par propagation.

L’expression des pertes optiques dans un guide d’onde est telle que :

$$p_{\text{ins},i} = 2 [p_{\text{c},\text{f-a}} + p_{\text{c},\text{a-dr}} + p_{\text{c},\text{dr-cou}} + ip_{\text{c},\text{cou-cou}}] + \alpha_{\text{a}}L_{\text{a}} + \alpha_{\text{dr}}L_{\text{dr}} + \alpha_{\text{cou}}L_{\text{cou}} \quad (5.5)$$

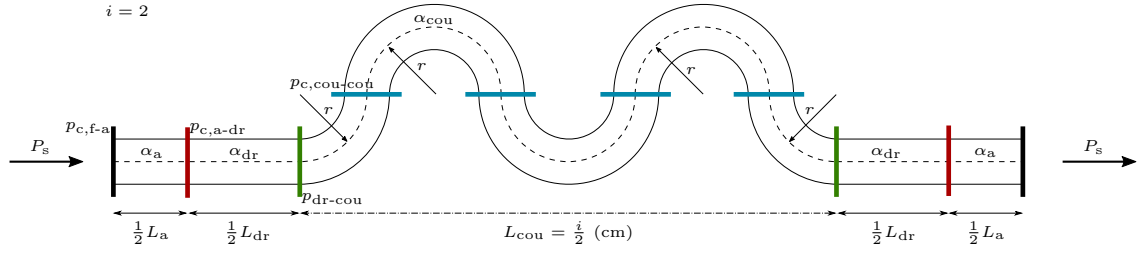


FIGURE 5.13 – Décomposition schématique des sources de pertes optiques d'un motif de guide courbe avec  $i = 2$  courbures : pertes par propagation  $\alpha$  et par couplage  $p$  des guides d'accès (a), guides droits (dr), guides courbes (cou) et de la fibre optique (f).

La mesure relative entre les pertes par insertion d'un guide droit  $p_{\text{ins,dr}}$  de longueur droite  $L_1$  et un guide d'onde courbe  $p_{\text{ins,cou}}$  de longueur droite  $L_2$  permet de déterminer la contribution des pertes introduites par les courbures, tel que :

$$p_{\text{ins,cou}} - p_{\text{ins,dr}} = \alpha_{\text{dr}}(L_2 - L_1) + \alpha_{\text{cou}}L_{\text{cou}} + 2p_{\text{c,dr-cou}} + 2ip_{\text{c,cou-cou}} \quad (5.6)$$

En négligeant les pertes par couplage dans les parties courbées  $p_{\text{c,dr-cou}}$  et  $p_{\text{c,cou-cou}}$ , selon les résultats de calcul, la mesure permet d'estimer les pertes par propagation dans le guide courbe :

$$p_{\text{cou}} = \alpha_{\text{cou}}L_{\text{cou}} = p_{\text{ins,cou}} - p_{\text{ins,dr}} - \alpha_{\text{dr}}(L_2 - L_1) \quad (5.7)$$

Les pertes par insertion dans chacun des guides ont été mesurées. La figure 5.14 montre les résultats des pertes de propagation dans les sections courbes en fonction de la distance de propagation et du rayon de courbure des guides.

Nous remarquons une diminution des pertes de propagation avec l'augmentation du rayon de courbure. La dynamique du banc de caractérisation des pertes nous a permis de mesurer du signal en sortie pour l'ensemble des guides, à l'exception des guides de  $r = 2$  mm de courbure de 2 et 3 cm de long. Le rayon de courbure  $r = 3$  mm est ainsi considéré comme rayon critique de guidage. Le lissage numérique des valeurs représentées sur la figure 5.14 permet d'estimer le coefficient de pertes par propagation dans un guide courbe en fonction du rayon de courbure. Ces résultats sont présentés sur la figure 5.15 avec les résultats de simulations présentés ci-dessus. Nous observons une diminution des pertes de courbure en exponentielle décroissante en fonction du rayon de courbure, conformément aux attentes théoriques.

Les pertes de propagation d'un guide droit  $\alpha = 1,06 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  sont représentées afin de montrer la contribution technologique aux pertes des guides courbes. Les résultats de calcul ont été représentés en faisant l'hypothèse que les pertes technologiques  $\alpha_{\text{techno}}$  et les pertes par courbure théoriques  $\alpha_{\text{cou}}$  sont décorrélées :

$$\alpha = \alpha_{\text{techno}} + \alpha_{\text{cou}} \quad (5.8)$$

Les mesures montrent un accord raisonnable avec les simulations. Notons que les résultats de calcul présentent des résultats plus restrictifs. La divergence des calculs aux rayons de courbure faibles montre les limites de résolution du solveur de mode.

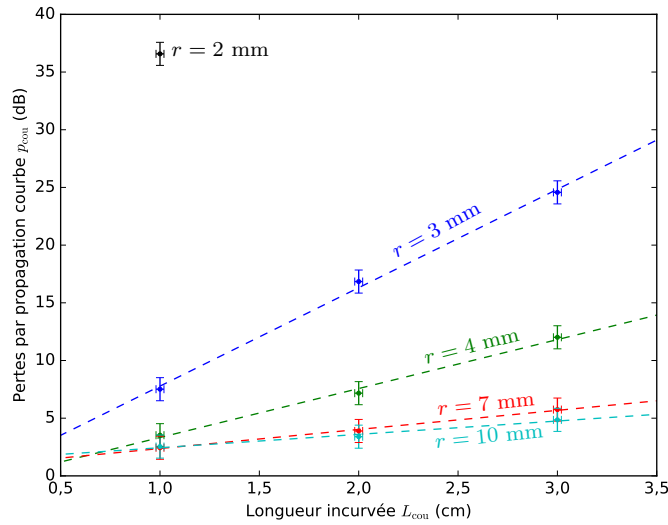


FIGURE 5.14 – Évolution des pertes de propagation dans les sections courbes des guides représentés sur la figure 5.12 en fonction de la longueur de propagation et du rayon de courbure  $r$  des guides.

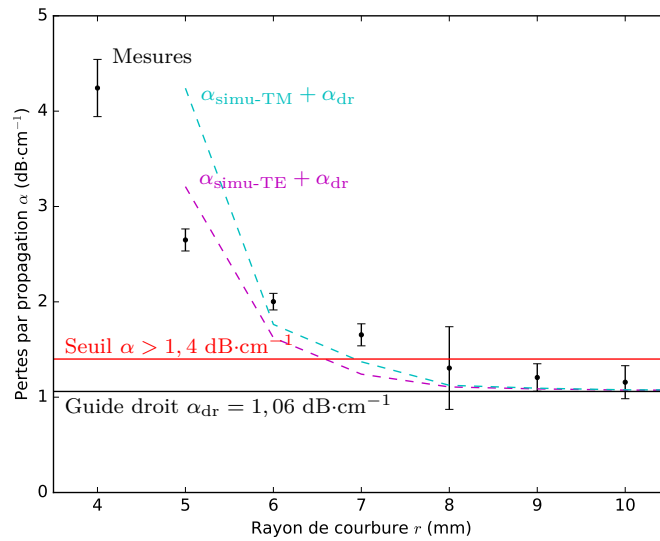


FIGURE 5.15 – Évolution des pertes par propagation dans un guide courbe en fonction du rayon de courbure  $r$ .

Nous remarquons que la réalisation de guides avec des pertes par propagation inférieures au seuil  $\alpha < 1,4 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  est atteignable pour des rayons de courbures  $r > 7 \text{ mm}$ . Dans ce cas, la contribution des pertes par courbure aux pertes par propagation totales sont faibles par rapport aux pertes technologiques. La contrainte de réalisation du guide spiral sur une puce de BF33 de  $4 \times 4 \text{ cm}^2$  est donc vérifiée, ce qui nous a permis d'aborder la réalisation de la fonction.

## 5.6 Intégration de guides enroulés

### 5.6.1 Conception du masque

Le masque de photolithographie illustré sur la figure 5.16 a été fabriqué pour réaliser un guide enroulé à double spirale. Le rayon de courbure des arcs au centre du motif a été défini comme  $r_{\text{arc}} = 7,5 \text{ mm}$ , ce qui représente une longueur des deux arcs de 4,7 cm. Les spirales ont été tracées avec 2 spires chacune, avec un rayon de courbure  $r_{\text{sp}} \approx 15 \text{ mm}$ , aboutissant à une longueur de guide courbe enroulé totale de 44,6 cm et une longueur totale de motif comprenant les accès droits de 49,1 cm. Un espacement de  $125 \mu\text{m}$  microns a été défini entre les spires du motif afin d'éviter les phénomènes d'interaction parasite entre celles-ci. Selon les résultats de calcul, l'implémentation de décalages transverses pour l'optimisation des pertes de couplage aux transitions des guides de rayon de courbure différents n'a pas été jugée utile.

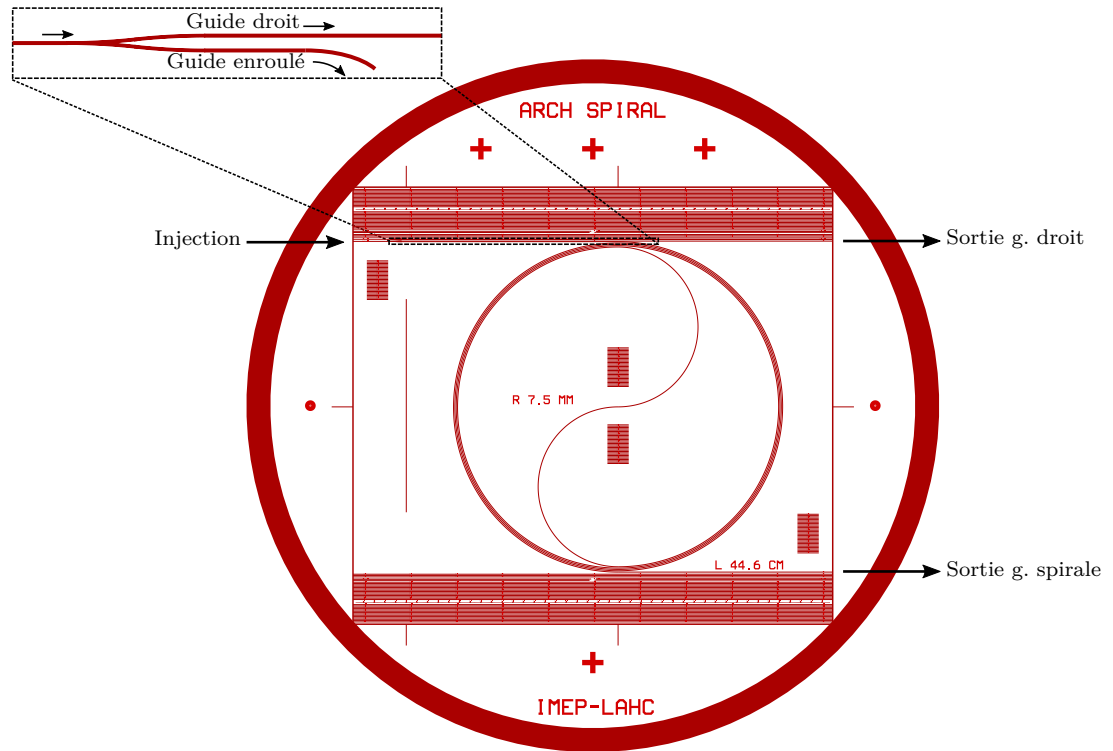


FIGURE 5.16 – Représentation du masque de photolithographie réalisé pour l'élaboration de guides enroulés sous forme de spirale double.

Une jonction-Y a été définie en amont de la spirale, afin de séparer la puissance en entrée de dispositif entre un guide droit et le guide enroulé. Cette fonction permet d'avoir à disposition une voie de référence afin de mesurer les pertes de propagation dans la spirale. Soit  $P_0$  la puissance incidente à la puce,  $p_c$  les pertes par couplage d'injection dans la puce,  $p_{JY}$  les pertes de la jonction Y et  $\alpha_i$  les pertes par propagation des guides droits (dr.) et courbe (cou.). La puissance  $P_{\text{dr}}$  mesurée en sortie du guide droit et  $P_{\text{sp}}$  mesurée en sortie de guide enroulé s'écrivent alors :



$$P_{\text{dr}}|_{\text{dBm}} = P_0 - 2p_c - p_{\text{JY}} - \alpha_{\text{dr}}L_{\text{dr}} \quad (5.9)$$

$$P_{\text{sp}}|_{\text{dBm}} = P_0 - 2p_c - p_{\text{JY}} - \alpha_{\text{dr}}L_{\text{dr}} - p_{\text{sp}} \quad (5.10)$$

avec  $p_{\text{sp}}$  les pertes totales du guide enroulé :

$$p_{\text{sp}}|_{\text{dB}} = 2p_{c,\text{dr-cou}} + p_{c,\text{cou-cou}} + \alpha_{\text{cou}}L_{\text{cou}} = P_{\text{dr}} - P_{\text{sp}} \quad (5.11)$$

En négligeant les pertes par couplage dans le guide enroulé  $p_{c,\text{dr-cou}}$  et  $p_{c,\text{cou-cou}}$ , selon les résultats de calcul, ce dispositif nous permet de déterminer les pertes par propagation moyennes dans l'ensemble du guide courbe :

$$\alpha_{\text{cou}} = \frac{P_{\text{dr}} - P_{\text{sp}}}{L_{\text{cou}}} \quad (5.12)$$

La mesure relative entre les deux branches de la jonction-Y permet ainsi de déterminer les pertes de propagation moyennes dans le guide courbe enroulé.

### 5.6.2 Réalisation et caractérisation

Suite à la photolithographie et au transfert du motif du masque sur une couche masquante d'alumine standard, l'échange d'ions a été effectué durant 7 min . Dans le cadre de notre étude de faisabilité du motif de guide enroulé, nous avons simplement considéré la fonction optique sans mettre en place de fonctionnalité microfluidique. Le substrat optique a néanmoins été recuit 72 h à 150°C pour reproduire l'impact du collage moléculaire sur le cœur du guide d'onde. La puce optique a été obtenue par découpe et polissage des arrêtes avant caractérisation.

La propagation guidée de la lumière dans le guide enroulé a été mise en évidence par injection d'un laser émettant dans le visible à  $\lambda = 635$  nm. Les pertes et la diffusion de la lumière sont beaucoup plus élevées à cette longueur d'onde, ce qui a permis d'observer une partie de la propagation de la lumière dans les premières spires du guide, comme le montre la figure 5.17.

Ensuite, nous avons effectué la caractérisation des pertes du guide enroulé. En utilisant le banc de caractérisation des pertes présenté dans le chapitre 4, une différence de puissance de  $51,7 \pm 1,0$  dB entre les deux branches de la jonction-Y a été mesurée à  $\lambda = 780$  nm. En négligeant les pertes par transitions du motif de spirale, cette mesure nous a permis d'estimer les pertes par propagation moyenne dans le guide enroulé  $\alpha_{\text{cou}} = 1,16 \pm 0,02$  dB·cm<sup>-1</sup>. Conformément aux résultats de l'étude préliminaire présentée, nous observons que les pertes introduites par la courbure  $\approx 0,1$  dB·cm<sup>-1</sup> sont faibles par rapport aux pertes technologiques.

Nous avons donc réalisé une fonction optique permettant d'enrouler un guide de  $L = 49,1$  cm sur une puce en verre BF33 de  $4 \times 4$  cm<sup>2</sup>. Ce résultat vérifie la pertinence de la piste d'optimisation du capteur absorptiométrique abordée. Cette démonstration permet alors d'aborder l'optimisation du capteur tout entier.

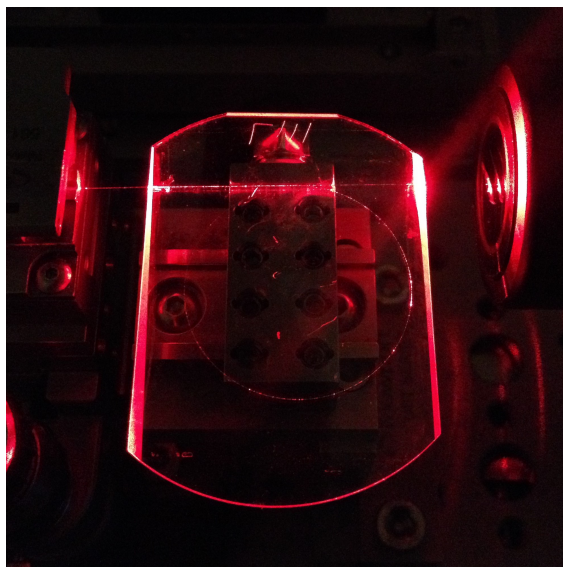


FIGURE 5.17 – Mise en évidence de la propagation optique dans la spirale avec un laser émettant à  $\lambda = 635$  nm.

### 5.6.3 Perspectives d’optimisation du dispositif

L’ensemble de résultats obtenus nous permettent de proposer le dispositif absorptiométrique co-intégré optimisé représenté sur la figure 5.18.

Le bilan des pertes du système a mis en évidence d’importantes pertes par propagation dans un guide d’accès ainsi que des pertes par couplage aux extrémités de la micro-cuvette. Le procédé d’enterrage sélectif exploité à l’IMEP-LAHC permet de faire migrer sélectivement le coeur du guide d’onde en profondeur du substrat afin d’obtenir une fonction optique tridimensionnelle [119–121]. Comme le montre la figure 5.18, cette solution permet de s’affranchir des pertes surfaciques par propagation dans les parties encapsulées en éloignant le guide de la surface et de concevoir des transitions adiabatiques jusqu’aux zones capteur du dispositif.

En outre, le dimensionnement de guides enroulés avec des fenêtre de diffusion plus élevées devrait permettre de légèrement augmenter le coefficient d’interaction et d’optimiser l’interaction évanescente.

En terme de microfluidique, la réalisation d’un canal fin centré sur le guide d’onde et d’accès de la puce sous forme d’entonnoirs devrait permettre d’optimiser le volume de l’échantillon. La gravure sèche par ICP-RIE d’un canal microfluidique de section transversale  $5 \times 20 \mu\text{m}^2$  permet théoriquement d’effectuer la mesure avec 50 nL plutôt qu’avec la cuve absorptiométrique classique considérée de 300  $\mu\text{L}$ .

Le dispositif optimisé présenté devrait ainsi permettre d’effectuer des mesures absorptiométriques avec une sensibilité équivalente aux spectromètres standards avec un facteur de diminution du volume échantillon de 6000. La réalisation de ce dispositif devrait amplement permettre de transférer les procédés d’analyse des effluents du retraitement du combustible effectués en chaîne blindée des laboratoires de chimie séparatrice aux boîtes-à-gants.

À plus long terme, l’utilisation de substrats de verre plus grands et la mise en place

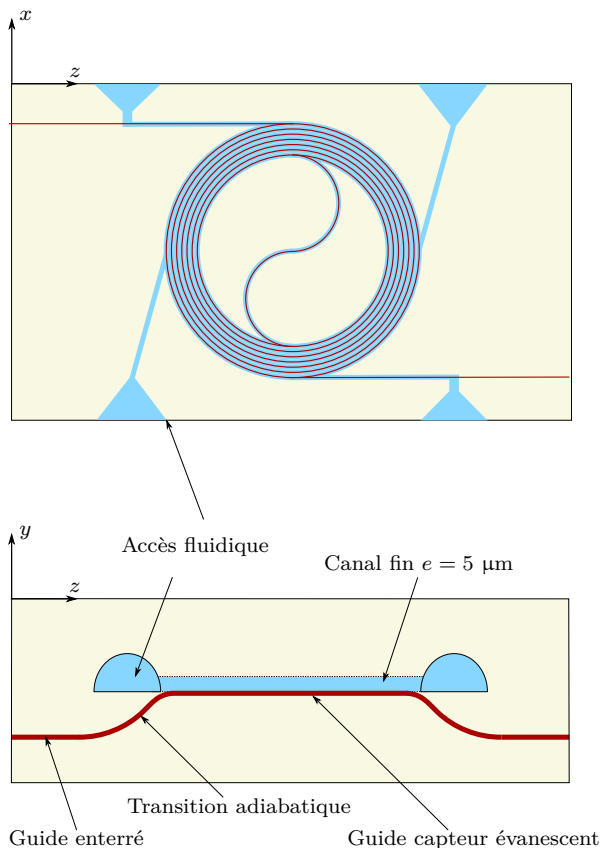


FIGURE 5.18 – Dispositif absorptiométrique intégré optimisé : sensibilité augmentée par enroulement d’un guide de 50 cm, dynamique de mesure optimisées par enterrage sélectif du guide d’onde et transitions adiabatiques jusqu’au zones actives et volume optimisé par gravure d’un canal fin centré sur le motif optique.

d’une solution d’injection fluidique automatisée ou l’implémentation de pompes microfluidiques pourrait permettre d’envisager la réalisation de dispositifs types laboratoire-surpuce avec des briques optiques et fluidiques modulaires. L’utilisation des outils développés pour la réalisation de sources optique supercontinuum intégrées pourrait éventuellement permettre d’intégrer des sources optique mécaniquement stables sur ce dispositif [122]. Enfin, au-delà du contexte d’analyse nucléaire, la technologie développée et les différentes techniques de détection optiques peuvent être transférés vers de nouvelles applications.

## 5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé l’optimisation du dispositif absorptiométrique étudié dans la thèse d’un point de vue de la limite de détection. Pour cela, différentes pistes d’augmentation de l’interaction entre le faisceau sonde et la lumière ont été présentées. L’enroulement du guide capteur pour augmenter la distance d’interaction a été retenue comme solution avec la plus grande marge potentielle d’amélioration. Afin d’initier l’étude de faisabilité du capteur optimisé, l’étude des pertes technologiques de la filière technologique utilisée a été présentée. Après avoir défini la problématique de l’enroulement du guide vis-à-vis de la dynamique de mesure, une étude théorique complétée d’une

étude expérimentale ont permis de montrer la faisabilité d'une fonction de guide spirale par échange d'ions  $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$  sur substrats borosilicate. Finalement, nous avons présenté la conception, la réalisation et la caractérisation d'un guide spirale de 49,6 cm pour obtenir une sensibilité de capteur équivalente aux instruments spectroscopiques classiques utilisés pour l'analyse de faibles volumes. Les perspectives ouvertes par ce travail ont permis de proposer un dispositif optimisé permettant d'obtenir un facteur de diminution de volume de 6000 et plus par rapport aux instruments classiques considérés.



# Conclusion

Dans un contexte de développement de l'analyse microfluidique de radioéléments, nous avons présenté un micro-capteur absorptiométrique résistant permettant d'effectuer des mesures de concentration de plutonium déportées en environnement confiné.

Afin de parvenir à cet aboutissement, nous avons tout d'abord étudié les enjeux de recherche de la filière nucléaire au sein de la transition énergétique des industries de production énergétique. Ayant identifié l'intérêt de développement d'instruments d'analyse permettant d'assister les progrès dans le domaine chimie séparative de retraitement du combustible, nous avons effectué un état des lieux des solutions disponibles. À partir de l'analyse de ce contexte, nous avons présenté l'objectif principal de notre étude de réalisation d'une mesure de concentration d'un radioélément impliqué dans la chimie du combustible grâce à la réalisation d'un dispositif optofluidique. Pour atteindre cet objectif, nous avons repris les travaux menés entre l'IMEP-LAHC et le CEA-Marcoule, notamment la filière technologique de verre borosilicate BF33, et défini un certain nombre de sous-objectifs à remplir.

Un premier challenge a concerné l'implémentation d'une filière technologique microfluidique fiable permettant de réaliser des dispositifs microfluidiques compatibles à l'application déportée et chimiquement agressive ciblée. Dans ce but, nous avons mis en place des techniques de masquage et de gravure. Ces techniques de gravure sèche et humide sont compatibles et permettent aussi bien de graver des motifs à l'échelle micronique et sub-micronique utiles à l'élaboration de fonctions avancées, que des motifs sub-millimétriques nécessaires pour l'interfaçage de composants avec des capillaires microfluidiques standards. En outre, l'optimisation de la technique de report de plaque direct utilisée pour assembler des composants a été adressée. La mise en place d'un procédé de collage compatible à la filière optique considérée et permettant de dépasser le seuil d'énergie d'interface  $\gamma > 2,5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  caractéristique de l'énergie de liaison des oxydes de silice a permis de lever un verrou de développement de composants fiables en terme de robustesse. Finalement, la caractérisation d'un prototype a permis de vérifier la fiabilité de la technologie implémentée, la pertinence de l'approche microfluidique pour l'analyse en terme de délais d'analyse et la compatibilité de la filière avec des solutions d'automatisation de la mesure.

Ayant validé ce premier sous-objectif, nous avons poursuivi notre étude avec le dimensionnement et la réalisation d'un capteur absorptiométrique. Pour cela, nous avons présenté la technologie d'échange d'ions utile à l'élaboration de systèmes optiques intégrés sur verre ainsi que la technique spécifique utilisée pour la fabrication de guides d'ondes sur substrat BF33. Ensuite, nous avons présenté les aspects théoriques relatifs au fonctionnement du capteur absorptiométrique ainsi que différents outils de calcul numériques utiles à la conception de ce capteur. Cela nous a permis d'aborder la conception du capteur en tenant compte de la bande spectrale, de la dynamique de mesure ainsi que de la sensibilité

du capteur. La réalisation de ce capteur absorptiométrique contenant un guide capteur de 2 cm permettant de sonder le fluide à analyser d'une micro-cuvette de 21  $\mu\text{L}$  par le biais du champ évanescent du mode de propagation nous a permis de vérifier le second sous-objectif formulé. Le coefficient d'interaction de cette structure est de  $\Gamma = 0,16\%$ .

L'objectif d'utilisation du capteur en zone active en collaboration avec le CEA-Marcoule a été atteint en effectuant des mesures de concentration du plutonium(VI) dans une solution d'acide nitrique en boîte-à-gants. La reproduction de la mesure de plutonium(VI) à plusieurs jours d'intervalle en dépit de l'environnement irradiant et la manipulation d'acides forts a servi de démonstration de la résistance du capteur.

À partir de cette preuve de concept et de l'ouverture de perspectives du travail fourni, nous avons fait le choix de travailler sur l'optimisation du capteur. En effet, en considérant une cuve absorptiométrique classique de manipulation de faible volumes de 300  $\mu\text{L}$ , le micro-capteur utilisé pour la mesure du plutonium permet de diminuer le volume sondé à 21  $\mu\text{L}$ , c'est-à-dire par un facteur 14. Néanmoins, l'utilisation du micro-capteur absorptiométrique entraîne une diminution de la sensibilité de la mesure qui est proportionnelle à la longueur d'interaction entre la lumière et le fluide. L'utilisation du micro-capteur qui présente une longueur d'interaction équivalente de  $L_{\text{eq}} = 0,03$  mm plutôt que la cuve de  $L = 1$  mm entraîne une diminution de la sensibilité par un facteur 30. Face à ce constat, un dispositif optimisé en terme de fonction optique ainsi qu'en volume d'échantillon a été proposé. Ce dispositif composé d'un guide enroulé à double spirale et d'un canal microfluidique similaire aux dimensions optimisées devrait permettre d'obtenir une sensibilité de détecteur semblable voire supérieur à celle de la cuve considérée, pour des volumes d'échantillon de l'ordre de 50 nL, soit un facteur de diminution de 6000. La réalisation de ce dispositif devrait amplement permettre de transférer les procédés d'analyse des effluents du retraitement du combustible effectués en chaîne blindée des laboratoires de chimie séparatrice aux boîtes-à-gants, ainsi que pour toute application nécessitant l'analyse spectroscopique. L'aspect microfluidique de cette puce devrait rapidement pouvoir être implémenté à partir des techniques de gravure étudiées dans cette étude. La preuve de concept de la partie optique du composant optimisé a été démontrée à travers la conception, la réalisation et la caractérisation d'un guide d'onde enroulé de 49,6 cm sur un substrat de verre BF33, obtenu par échange d'ions  $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$  et présentant des pertes optiques raisonnables. En effet, le guide d'onde caractérisé présente des pertes par propagation dans le guide courbe  $\alpha = 1,16 \pm 0,02$  dB $\cdot\text{cm}^{-1}$  suffisamment faibles pour définir une longueur de guide équivalente à la sensibilité de la cuve absorptiométrique classique, tout en disposant de suffisamment de dynamique pour effectuer des mesures d'absorbances avec un banc de caractérisation spectroscopique typique.

Enfin, à plus long terme, nous avons évoqué les perspectives ouvertes par le travail présenté. Notamment, nous avons suggéré la réalisation de dispositifs type laboratoire-sur-puce par intégration poussée, c'est-à-dire par implémentation de briques de traitement et d'analyse microfluidique sur un même dispositif. En outre, le transfert des travaux présentés vers d'autres applications d'optique intégrée est envisageable.

# Bibliographie

- [1] John Conti, Paul Holtberg, Jim Diefenderfer, Angelina LaRose, James T Turnure, and Lynn Westfall. International energy outlook 2016 with projections to 2040. Technical report, USDOE Energy Information Administration (EIA), Washington, DC (United States). Office of Energy Analysis, 2016.
- [2] F Birol. Key world energy statistics. Technical report, IEA Publications, International Energy Agency, rue de la Federation, Paris, France, 2017.
- [3] worldnuc. World nuclear power reactors and uranium requirements, 2017. URL [www.world-nuclear.org](http://www.world-nuclear.org).
- [4] C De la Vaissière, J Laberrigue, Y Sacquin, G Audi, J-C Dran, J-P Husson, F Perrot, S Roudeau, F Lefèvre, J-C Angélique, and F De Oliveira. La radioactivité, 2017. URL [www.laradioactive.com](http://www.laradioactive.com).
- [5] Daniel Westlén. Reducing radiotoxicity in the long run. *Progress in Nuclear Energy*, 49(8):597–605, 2007.
- [6] HAC McKay. The purex process. In *Science and technology of tributyl phosphate*. 1990.
- [7] F Baumgärtner and D Ertel. The modern purex process and its analytical requirements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 58(1-2):11–28, 1980.
- [8] R Guillaumont. Radioactive wastes: management by separation-transmutation. *Techniques de l'Ingénieur. Genie Nucleaire*, pages BN3663–1, 2010.
- [9] Elsa Jardinier. *Co-intégration de fonctions optiques et microfluidiques sur substrat de verre pour l'analyse en milieu hostile*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2013.
- [10] Jean-Francois Wagner and Alain Vian. Analyse de l'uranium et des éléments transuraniens. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 5(P3720): P3720–1, 1999.
- [11] G Janssens-Maenhout, Jimmy Buyst, and P Peerani. Reducing the radioactive doses of liquid samples taken from reprocessing plant vessels by volume reduction. *Nuclear Engineering and Design*, 237(8):880–886, 2007.
- [12] Greet Maenhout. The benefits of applying microsystems in radiochemistry. *Nanotechnology Perceptions*, 3:183–192, 2007.



- [13] Pierre Gy. *Echantillonnage*. Ed. Techniques Ingénieur, 1998.
- [14] Nam-Trung Nguyen and Zhigang Wu. Micromixers—a review. *Journal of micromechanics and microengineering*, 15(2):R1, 2004.
- [15] Bing He and Fred Regnier. Microfabricated liquid chromatography columns based on collocated monolith support structures. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 17(6-7):925–932, 1998.
- [16] Anthony Bruchet. *Miniaturisation de la séparation Uranium/Plutonium/Produits de Fission: conception d'un microsystème «Lab-on-cd» et application*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [17] Gwendolyne Hellé, Clarisse Mariet, and Gérard Cote. Microfluidic tools for the liquid-liquid extraction of radionuclides in analytical procedures. *Procedia Chemistry*, 7:679–684, 2012.
- [18] José Néri-Quiroz, F Canto, Vincent Dugas, A Magnaldo, L Couston, and L Guillaume. Free acidity determination in U (VI) solutions: A modern approach through sequential injection analysis. In *Atalante 2016-Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles*, 2016.
- [19] *Dolomite Microfluidics*. Dolomite, 2018. URL <https://www.dolomite-microfluidics.com>.
- [20] Katsumi Uchiyama, Hizuru Nakajima, and Toshiyuki Hobo. Detection method for microchip separations. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 379(3):375–382, 2004.
- [21] Maria A Schwarz and Peter C Hauser. Recent developments in detection methods for microfabricated analytical devices. *Lab on a Chip*, 1(1):1–6, 2001.
- [22] Joseph C Fanguy and Charles S Henry. The analysis of uric acid in urine using microchip capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Electrophoresis*, 23(5):767–773, 2002.
- [23] Gareth Pearson and Gillian Greenway. A highly efficient sample introduction system for interfacing microfluidic chips with ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(6):657–662, 2007.
- [24] Xuefei Sun, Ryan T Kelly, Keqi Tang, and Richard D Smith. Ultrasensitive nano-electrospray ionization-mass spectrometry using poly (dimethylsiloxane) microchips with monolithically integrated emitters. *Analyst*, 135(9):2296–2302, 2010.
- [25] Heyong Cheng, Zigang Xu, Jinhua Liu, Xiuzhong Wang, and Xuefeng Yin. A microfluidic system for introduction of nanolitre sample in inductively coupled plasma mass spectrometry using electrokinetic flow combined with hydrodynamic flow. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(2):346–353, 2012.
- [26] DPS Rathore. Advances in technologies for the measurement of uranium in diverse matrices. *Talanta*, 77(1):9–20, 2008.

- 
- [27] C Moulin, A Briand, P Decambox, B Fleurot, JL Lacour, P Mauchien, and B Remy. Techniques d'analyses d'actinides et de radioéléments d'intérêt par spectroscopie laser. *Radioprotection*, 29(4):517–538, 1994.
- [28] Bambang Kuswandi, Jurriaan Huskens, Willem Verboom, et al. Optical sensing systems for microfluidic devices: a review. *Analytica chimica acta*, 601(2):141–155, 2007.
- [29] Christophe Moulin, Stephane Rougeault, Dominique Hamon, and Patrick Mauchien. Uranium determination by remote time-resolved laser-induced fluorescence. *Applied spectroscopy*, 47(12):2007–2012, 1993.
- [30] Fabrice Canto. Modélisation du front d'onde d'un faisceau laser perturbé par une lentille thermique et étude des performances analytiques pour des mesures en lignes. Master's thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [31] Armin Schimpf. *Réalisation d'un capteur intégré optique et microfluidique pour la mesure de concentration par effet photothermique*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2011.
- [32] Howard L Fang and Robert L Swofford. The thermal lens in absorption spectroscopy. *Ultrasensitive laser spectroscopy*, pages 175–232, 1983.
- [33] Kenji Mori, Totaro Imasaka, and Nobuhiko Ishibashi. Thermal lens spectrophotometry based on pulsed laser excitation. *Analytical Chemistry*, 54(12):2034–2038, 1982.
- [34] Thierry Berthoud and Nathalie Delorme. Differential dual-beam thermal lensing spectrometry: determination of lanthanides. *Applied spectroscopy*, 41(1):15–19, 1987.
- [35] John M Berg, David E Morris, DL Clark, CD Tait, William H Woodruff, and WG Ven Der Sluys. Pulsed photothermal spectroscopy applied to lanthanide and actinide speciation. Technical report, Los Alamos National Lab., NM (USA), 1991.
- [36] *SCHOTT BOROFLOAT 33*. SCHOTT, 2018. URL <http://www.schott.com/borofloat/english/index.html>.
- [37] Albrecht Brandenburg and R Henninger. Integrated optical young interferometer. *Applied optics*, 33(25):5941–5947, 1994.
- [38] Aurel Ymeti, Johannes S Kanger, Jan Greve, Paul V Lambeck, Robert Wijn, and Rene G Heideman. Realization of a multichannel integrated young interferometer chemical sensor. *Applied optics*, 42(28):5649–5660, 2003.
- [39] A Schimpf, F Canto, D Bucci, A Magnaldo, L Couston, and J-E Broquin. Microfluidics and integrated optics glass sensor for in-line microprobing of nuclear samples. In *Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA), 2011 2nd International Conference on*, pages 1–7. IEEE, 2011.

- [40] A Schimpf, D Bucci, M Nannini, A Magnaldo, L Couston, and J-E Broquin. Photothermal microfluidic sensor based on an integrated young interferometer made by ion exchange in glass. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 163(1):29–37, 2012.
- [41] D Benedetto and Philippe Breuil. Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible. *Techniques de l’Ingenieur*, 2595(1-20):doc-1, 2007.
- [42] BF Rider, CV St John, and MG Mellon. The alkaline peroxide colorimetric determination of uranium. Technical report, Purdue Univ., Lafayette, Ind., 1946.
- [43] WH Davenport Jr and PF Thomason. Determination of uranium (vi) in presence of anions. *Analytical Chemistry*, 21(9):1093–1095, 1949.
- [44] Carl E Crouthamel and Carl E Johnson. Spectrophotometric determination of uranium by thiocyanate method in acetone medium. *Analytical Chemistry*, 24(11):1780–1783, 1952.
- [45] KO Hill, A Watanabe, and JG Chambers. Evanescent-wave interactions in an optical wave-guiding structure. *Applied optics*, 11(9):1952–1959, 1972.
- [46] G Pandraud, TM Koster, C Gui, Mindert Dijkstra, Albert van den Berg, and PV Lambeck. Evanescent wave sensing: new features for detection in small volumes. *Sensors and Actuators A: Physical*, 85(1-3):158–162, 2000.
- [47] E Jardinier, D Bucci, L Couston, F Canto, A Magnaldo, and JE Broquin. Glass integrated nanochannel waveguide for concentration measurements. *Proc. SPIE OPTO, Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XVII*, page 86270L, 2013.
- [48] Darwin R Reyes, Dimitri Iossifidis, Pierre-Alain Auroux, and Andreas Manz. Micro total analysis systems. 1. introduction, theory, and technology. *Analytical chemistry*, 74(12):2623–2636, 2002.
- [49] Petra S Dittrich, Kaoru Tachikawa, and Andreas Manz. Micro total analysis systems. latest advancements and trends. *Analytical chemistry*, 78(12):3887–3908, 2006.
- [50] Jonathan West, Marco Becker, Sven Tombrink, and Andreas Manz. Micro total analysis systems: latest achievements. *Analytical chemistry*, 80(12):4403–4419, 2008.
- [51] Arun Arora, Giuseppina Simone, Georgette B Salieb-Beugelaar, Jung Tae Kim, and Andreas Manz. Latest developments in micro total analysis systems. *Analytical chemistry*, 82(12):4830–4847, 2010.
- [52] Andréas Manz, N Graber, and HM Widmer. Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing. *Sensors and actuators B: Chemical*, 1(1-6):244–248, 1990.
- [53] Romeo Bernini, Stefania Campopiano, Luigi Zeni, and Pasqualina M Sarro. Arrow optical waveguides based sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 100(1):143–146, 2004.

- 
- [54] Joël Rossier, Frédéric Reymond, and Philippe E Michel. Polymer microfluidic chips for electrochemical and biochemical analyses. *Electrophoresis*, 23(6):858–867, 2002.
- [55] Mathias Hecke and WK Schomburg. Review on micro molding of thermoplastic polymers. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14(3):R1, 2003.
- [56] P Abgrall and AM Gue. Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17(5):R15, 2007.
- [57] Søren Balslev, AM Jorgensen, B Bilenberg, Klaus Bo Mogensen, Detlef Snakenborg, Oliver Geschke, Jörg Peter Kutter, and Anders Kristensen. Lab-on-a-chip with integrated optical transducers. *Lab on a Chip*, 6(2):213–217, 2006.
- [58] Mauno Schelb, Christoph Vannahme, Alexander Welle, Steven Lenhert, Benjamin Ross, and Timo Mappes. Fluorescence excitation on monolithically integrated all-polymer chips. *Journal of biomedical optics*, 15(4):041517–041517, 2010.
- [59] G Janssens-Maenhout and S Nucifora. Feasibility study of a microsystem to analyse radioactive solutions. *Nuclear engineering and design*, 237(11):1209–1219, 2007.
- [60] Radoslaw Mazurczyk and Colin D Mansfield. Introduction to glass microstructuring techniques. *Microfluidic Diagnostics: Methods and Protocols*, pages 125–140, 2013.
- [61] Shen Ronggui and Giancarlo C Righini. Characterization of reactive ion etching of glass and its applications in integrated optics. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 9(5):2709–2712, 1991.
- [62] EzzEldin Metwalli and Carlo G Pantano. Reactive ion etching of glasses: Composition dependence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 207(1):21–27, 2003.
- [63] Li Li, Takashi Abe, and Masayoshi Esashi. Smooth surface glass etching by deep reactive ion etching with sf 6 and xe gases. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 21(6):2545–2549, 2003.
- [64] Samuel Queste, Roland Salut, Stanislas Clatot, J-Y Rauch, and Chantal G Khan Malek. Manufacture of microfluidic glass chips by deep plasma etching, femtosecond laser ablation, and anodic bonding. *Microsystem Technologies*, 16(8-9):1485–1493, 2010.
- [65] Yemin Tang, Amin Sandoughsaz, and Khalil Najafi. Ultra high aspect-ratio and thick deep silicon etching (udrie). In *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2017 IEEE 30th International Conference on*, pages 700–703. IEEE, 2017.
- [66] Kai Kolari, Ville Saarela, and Sami Franssila. Deep plasma etching of glass for fluidic devices with different mask materials. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18(6):064010, 2008.

- [67] Remi Dussart, Thomas Tillocher, Philippe Lefaucheu, and Mohamed Boufnichel. Plasma cryogenic etching of silicon: from the early days to today's advanced technologies. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(12):123001, 2014.
- [68] Jayalakshmi Parasuraman, Anand Summanwar, Frédéric Marty, Philippe Basset, Dan E Angelescu, and Tarik Bourouina. Deep reactive ion etching of sub-micrometer trenches with ultra high aspect ratio. *Microelectronic Engineering*, 113:35–39, 2014.
- [69] Xinghua Li, Takashi Abe, and Masayoshi Esashi. Deep reactive ion etching of pyrex glass. In *Micro Electro Mechanical Systems, 2000. MEMS 2000. The Thirteenth Annual International Conference on*, pages 271–276. IEEE, 2000.
- [70] Ciprian Iliescu, Francis EH Tay, and Jianmin Miao. Strategies in deep wet etching of pyrex glass. *Sensors and Actuators A: Physical*, 133(2):395–400, 2007.
- [71] Ciprian Iliescu, Ji Jing, Francis EH Tay, Jianmin Miao, and Tietun Sun. Characterization of masking layers for deep wet etching of glass in an improved hf/hcl solution. *Surface and Coatings Technology*, 198(1):314–318, 2005.
- [72] Minqiang Bu, Tracy Melvin, Graham J Ensell, James S Wilkinson, and Alan GR Evans. A new masking technology for deep glass etching and its microfluidic application. *Sensors and Actuators A: Physical*, 115(2):476–482, 2004.
- [73] DCS Bien, PV Rainey, SJN Mitchell, and HS Gamble. Characterization of masking materials for deep glass micromachining. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13(4):S34, 2003.
- [74] Thomas Plach, K Hingerl, S Tollabimazraehno, G Hesser, V Dragoi, and M Wimplinger. Mechanisms for room temperature direct wafer bonding. *Journal of Applied Physics*, 113(9):094905, 2013.
- [75] Qin-Yi Tong, Giho Cha, Roman Gafiteanu, and Ulrich Gosele. Low temperature wafer direct bonding. *Journal of microelectromechanical systems*, 3(1):29–35, 1994.
- [76] MMR Howlader, Satoru Suehara, and Tadatomo Suga. Room temperature wafer level glass/glass bonding. *Sensors and Actuators A: Physical*, 127(1):31–36, 2006.
- [77] WP Maszara, Goetz Goetz, A Caviglia, and JB McKitterick. Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator. *Journal of Applied Physics*, 64(10):4943–4950, 1988.
- [78] Q-Y Tong, WJ Kim, T-H Lee, and U Gösele. Low vacuum wafer bonding. *Electrochemical and solid-state letters*, 1(1):52–53, 1998.
- [79] Arif Ul Alam. Surface analysis of materials for direct wafer bonding. Master's thesis, McMaster University, 2014.
- [80] Anke Weinert, Petra Amirfeiz, and Stefan Bengtsson. Plasma assisted room temperature bonding for mst. *Sensors and Actuators A: Physical*, 92(1):214–222, 2001.
- [81] Yan Xu, Chenxi Wang, Yiyang Dong, Lixiao Li, Kihoon Jang, Kazuma Mawatari, Tadatomo Suga, and Takehiko Kitamori. Low-temperature direct bonding of glass nanofluidic chips using a two-step plasma surface activation process. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 402(3):1011–1018, 2012.

- 
- [82] Yan Xu, Chenxi Wang, Lixiao Li, Nobuhiro Matsumoto, Kihoon Jang, Yiyang Dong, Kazuma Mawatari, Tadatomo Suga, and Takehiko Kitamori. Bonding of glass nanofluidic chips at room temperature by a one-step surface activation using an  $o_2/cf_4$  plasma treatment. *Lab on a Chip*, 13(6):1048–1052, 2013.
- [83] AU Alam, MMR Howlader, and MJ Deen. Oxygen plasma and humidity dependent surface analysis of silicon, silicon dioxide and glass for direct wafer bonding. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2(12):P515–P523, 2013.
- [84] AU Alam, MMR Howlader, and MJ Deen. The effects of oxygen plasma and humidity on surface roughness, water contact angle and hardness of silicon, silicon dioxide and glass. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24(3):035010, 2014.
- [85] PK v Tien. Light waves in thin films and integrated optics. *Applied optics*, 10(11):2395–2413, 1971.
- [86] Maurice L Huggins. The refractive index of silicate glasses as a function of composition. *JOSA*, 30(10):495–504, 1940.
- [87] Armin Bunde, Klaus Funke, and Malcolm D Ingram. Ionic glasses: History and challenges. *Solid State Ionics*, 105(1):1–13, 1998.
- [88] Jean Phalippou. Verres: Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, 7(AF3600):AF3600–1, 2001.
- [89] Stewart E Miller. Integrated optics: An introduction. *Bell Labs Technical Journal*, 48(7):2059–2069, 1969.
- [90] Tatsuo Izawa and Hiroshi Nakagome. Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates. *Applied Physics Letters*, 21(12):584–586, 1972.
- [91] Ari Tervonen, Brian R West, and Seppo Honkanen. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review. *Optical Engineering*, 50(7):071107–071107, 2011.
- [92] Jean-Emmanuel Broquin. Glass integrated optics: state of the art and position toward other technologies. In *Proc. SPIE*, volume 6475, page 647507, 2007.
- [93] JE Kelly, JF Cordaro, and M Tomozawa. Correlation effects on alkali ion diffusion in binary alkali oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 41(1):47–55, 1980.
- [94] Alexandru I Lupascu, Antoine P Kevorkian, Thierry Boudet, Françoise Saint-André, Dominique Persegol, and Michel Levy. Modeling ion exchange in glass with concentration-dependent diffusion coefficients and mobilities. *Optical Engineering*, 35(6):1603–1611, 1996.
- [95] John Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, 1979.
- [96] Jean-Emmanuel Broquin. *Étude de guides d'onde dopés terres rares en optique intégrée sur verre en vue de réaliser un amplificateur optique*. PhD thesis, INP GRENOBLE, 1997.

- [97] R Ramaswamy and S Najafi. Planar, buried, ion-exchanged glass waveguides: diffusion characteristics. *IEEE journal of quantum electronics*, 22(6):883–891, 1986.
- [98] Elodie Jordan. *Dimensionnement et réalisation d'un rotateur de polarisation à évolution de mode en optique intégrée sur verre*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [99] Henry F Taylor and Amnon Yariv. Guided wave optics. *Proceedings of the IEEE*, 62(8):1044–1060, 1974.
- [100] GB Hocker and William K Burns. Mode dispersion in diffused channel waveguides by the effective index method. *Applied optics*, 16(1):113–118, 1977.
- [101] DR Heatley, G Vitrant, and A Kevorkian. Simple finite-difference algorithm for calculating waveguide modes. *Optical and quantum electronics*, 26(3):S151–S163, 1994.
- [102] G Ronald Hadley and RE Smith. Full-vector waveguide modeling using an iterative finite-difference method with transparent boundary conditions. *Journal of Lightwave Technology*, 13(3):465–469, 1995.
- [103] Davide Bucci, Bruno Martin, and Alain Morand. Application of the three-dimensional aperiodic fourier modal method using arc elements in curvilinear coordinates. *JOSA A*, 29(3):367–373, 2012.
- [104] Lydie Onestas. *Intégration verticale d'une fonction dichroïque en optique intégrée sur verre: Application à un duplexeur pompe/signal pour amplificateur optique hybride*. PhD thesis, Grenoble, INPG, 2010.
- [105] Thorlabs 780HP. URL <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=780HP,organization={Thorlabs},year={2018}>.
- [106] Marcel W Pruessner, Todd H Stievater, and William S Rabinovich. Integrated waveguide fabry-perot microcavities with silicon/air Bragg mirrors. *Optics letters*, 32(5):533–535, 2007.
- [107] Carl Fredrik Carlborg, Kristinn Björgvin Gylfason, Andrzej Kaźmierczak, Fabian Dortu, MJ Banuls Polo, A Maquieira Catala, Gerhard M Kresbach, Hans Sohlström, Thomas Moh, Laurent Vivien, et al. A packaged optical slot-waveguide ring resonator sensor array for multiplex label-free assays in labs-on-chips. *Lab on a Chip*, 10(3):281–290, 2010.
- [108] DS Meek and DJ Walton. The use of Cornu spirals in drawing planar curves of controlled curvature. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 25(1):69–78, 1989.
- [109] Senichi Suzuki, Masahiro Yanagisawa, Yoshinori Hibino, and Kazuhiro Oda. High-density integrated planar lightwave circuits using  $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$  waveguides with a high refractive index difference. *Journal of lightwave technology*, 12(5):790–796, 1994.

- 
- [110] Y Hida, Y Hibino, H Okazaki, and Y Ohmori. 10 m long silica-based waveguide with a loss of 1.7 dB/m. In *Integrated Photonics Research*, page IThC6. Optical Society of America, 1995.
- [111] GJ Veldhuis and PV Lambeck. Highly-sensitive passive integrated optical spiral-shaped waveguide refractometer. *Applied physics letters*, 71(20):2895–2897, 1997.
- [112] C Lin, EW Jacobs, and JS Rodgers. Spiral planar-waveguide Bragg gratings. In *Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XIII*, volume 7218, page 72180E. International Society for Optics and Photonics, 2009.
- [113] Jared F Bauters, Martijn JR Heck, Demis D John, Jonathon S Barton, Christiaan M Bruinink, Arne Leinse, René G Heideman, Daniel J Blumenthal, and John E Bowers. Planar waveguides with less than 0.1 dB/m propagation loss fabricated with wafer bonding. *Optics express*, 19(24):24090–24101, 2011.
- [114] Ernst-Georg Neumann. Curved dielectric optical waveguides with reduced transition losses. In *IEE Proceedings H-Microwaves, Optics and Antennas*, volume 129, pages 278–280. IET, 1982.
- [115] Francois Ladouceur and E Labeye. A new general approach to optical waveguide path design. *Journal of Lightwave Technology*, 13(3):481–492, 1995.
- [116] EAJ Marcatili. Bends in optical dielectric guides. *Bell Labs Technical Journal*, 48(7):2103–2132, 1969.
- [117] D Marcuse. Bending losses of the asymmetric slab waveguide. *Bell Labs Technical Journal*, 50(8):2551–2563, 1971.
- [118] Leonar Lewin. Radiation from curved dielectric slabs and fibers. *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, 22(7):718–727, 1974.
- [119] Odile Bertoldi, Jean-Emmanuel Broquin, Guy Vitrant, Virginie Collomb, Michel Trouillon, and Vincent Minier. Use of selectively buried ion-exchange waveguides for the realization of Bragg grating filters. In *Integrated Optics and Photonic Integrated Circuits*, volume 5451, pages 182–191. International Society for Optics and Photonics, 2004.
- [120] Jérôme Grelin, Elise Ghibaudo, and Jean-Emmanuel Broquin. Study of deeply buried waveguides: A way towards 3D integration. *Materials Science and Engineering: B*, 149(2):185–189, 2008.
- [121] Lydie Onestas, Davide Bucci, Elise Ghibaudo, and Jean-Emmanuel Broquin. Vertically integrated broadband duplexer for erbium-doped waveguide amplifiers made by ion exchange on glass. *IEEE Photonics Technology Letters*, 23(10):648–650, 2011.
- [122] Fabien Geoffray. *Étude et réalisation par échange d’ions sur verre de guides d’onde à fort confinement pour des applications non-linéaires*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2015.



## Résumé

L'exploitation de l'énergie nucléaire pour la production d'électricité présente un défi de gestion des effluents radiotoxiques pour les générations présentes et futures. Face à ce constat, la communauté des chimistes recherche continument à améliorer les solutions de traitement et de recyclage du combustible usé. Dans le contrôle de ces procédés, les opérations d'analyse jouent un rôle primordial. La miniaturisation des procédés est un des enjeux principaux de la recherche en sûreté nucléaire, dans un effort de réduction des risques, des délais et des coûts des activités de laboratoire. Dans ce contexte, les travaux présentés ici sont issus d'une collaboration entre le CEA de Marcoule et l'IMEP-LAHC et traitent de la mise au point d'un microsystème optofluidique sur verre, adapté à la mesure de concentration de plutonium (VI) en acide nitrique. Une source de lumière sonde est confinée dans un guide d'onde obtenu par échange d'ions et interagit par onde évanescente avec un canal microfluidique. La raie d'absorption à 832 nm du Pu(VI) dans la solution à analyser devient donc observable dans le spectre de la lumière après une certaine longueur d'interaction. Un des enjeux principaux est de fabriquer un capteur très robuste, fonctionnel en boîte à gants. L'assemblage du dispositif est effectué par collage moléculaire avec un procédé permettant d'atteindre une énergie de surface  $\gamma > 2,5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  suffisante à garantir la tenue du dispositifs à des pressions testées jusqu'à 2 bars dans les canaux. Les fonctions optiques et fluidiques du dispositif sont complètement interfacées avec des fibres optiques et des capillaires fluidiques. Des mesures spectrales d'une solution de plutonium (VI) en acide nitrique ont permis de vérifier la compatibilité de la solution technologique abordée pour la manipulation d'acides forts et la résistance à l'irradiation. Le système présente une limite de détection de  $1,6\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Pu(VI) pour un volume sondé inférieur à 1 nano-litre, au sein d'un microcanal de 21 micro-litres. Une structure permettant d'optimiser la sensibilité du capteur ainsi que le volume du canal est étudiée en perspective du travail de thèse, afin d'atteindre les performances équivalentes à des outils commerciaux pour des volumes sondés de l'ordre de quelques nano-litres.

## Abstract

The use of nuclear energy for electricity production presents an important concern with radiotoxic waste management for present and future generations. In view of this fact, the chemists' community has been searching for solutions to treat and recycle nuclear fuel. The miniaturization of chemical processes is extensively sought out nowadays, in an attempt to reduce laboratory activity risks, delays and costs. The researched analytical innovation requires subsequent development of appropriate analysis tools. In this respect, the work presented here addresses the development of co-integrated optofluidic micro-systems on borosilicate glass, compatible with nuclear effluent analysis constraints. A spectrometric sensor is designed, fabricated, interfaced and characterized in a nuclear environment. An optical waveguide and a microfluidic channel are designed adjacent to one another in order to obtain wide-spectrum absorption spectroscopy measurements by light/fluid evanescent interaction. Both ion-exchange technology and wet-etching technologies were used to create the optical and fluidic planar functions. The device is assembled by direct molecular bonding with an optimized protocol which withstands surface energies  $\gamma > 2,5 \text{ J}\cdot\text{m}^2$ . Sensor optical and fluidic functions are interfaced with fiber optics and fluid capillaries in order for the chip to be used within a plug-and-play detection chain. Spectral measurements of a plutonium(VI) in nitric acid solution have allowed to verify the technological solution's compatibility with harsh acid manipulation and irradiation resistance. The system put together for the detection of plutonium(VI) displays a detection limit of  $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  for a probed volume below 1 nano-liter, inside a 21 micro-liter channel. A new sensor design is studied in the thesis work perspectives in order to optimize sensor detection limit and channel volume and reach industrial tools analytical performances with nano-liter sample volumes.